

11,14,19

## Специфика трансформации концевых метильных групп в межламеллярных областях тетракозана при твердофазном переходе по данным ИК-Фурье-спектроскопии

© В.А. Марихин<sup>1</sup>, С.А. Гурьева<sup>1</sup>, Е.Н. Власова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.marikhin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 23 августа 2022 г.

В окончательной редакции 23 августа 2022 г.

Принята к публикации 25 августа 2022 г.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучена кинетика развития размытого структурного фазового перехода I рода в монодисперсных образцах тетракозана C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>. Исследовались температурные зависимости частот и интенсивностей валентных C–H-колебаний в спектральной области  $\nu = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  для 4 различных мод в метиленовых CH<sub>2</sub> транспоследовательностях скелета цепи и для 4 различных мод, соответствующих концевым метильным CH<sub>3</sub>-группам. Обнаружены специфические изменения частот колебаний всех исследованных мод, обусловленные изменениями симметрии упаковки молекул при фазовом переходе I рода.

**Ключевые слова:** н-алканы, фазовые переходы, теория размытых фазовых переходов, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53659.462

### 1. Введение

Наиболее простые по химическому строению и устойчивые к внешним воздействиям монодисперсные (с точностью до одной C–C-связи) длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК) н-алканов H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> с различной длиной цепи ( $17 \leq n \leq 40$ ) являются уникальными модельными соединениями для решения многих дискуссионных вопросов в физике твердых тел, в частности, для развития количественных моделей описания структурных превращений при фазовых переходах.

Методом ДСК [1,2] показано, что переход из твердого состояния в расплав при нагревании и переход из расплава в твердое состояние при охлаждении в н-алканах осуществляются в два этапа, которым соответствуют два эндо- или экзотермических пика теплоемкости  $C_p$ , разнесенных по температурной шкале на несколько градусов. Выяснено, что низкотемпературный пик при  $T_{s-s} < T_m$  соответствует твердофазному переходу I рода (ФП-1), связанному с изменением типа симметрии упаковки молекул в кристаллической структуре. Следующий за ним более высокотемпературный пик  $C_p$  относят к фазовому переходу II рода (ФП-2) типа порядок–беспорядок, сопровождающемуся плавлением или кристаллизацией образца.

Оказалось, что переход ФП-1 в ДМК н-алканов, в отличие от низкомолекулярных соединений, происходит в достаточно широком температурном интервале  $\Delta T = 1\text{--}2^\circ\text{C}$ , что послужило основанием для отнесения их к категории „размытые фазовые переходы I рода“ [3,4]. Для таких переходов характерно, что

изменение фазового состояния кристалла происходит по гетерогенному механизму с возникновением флуктуационных зародышей новой фазы на дефектах различной природы. Увеличение объема новой фазы осуществляется дискретно за счет движения возникшей межфазной границы путем добавления на нее таких же новых устойчивых элементарных зародышей. Произведенные оценки размеров [1,2] позволяют говорить именно о нанозародышах новой фазы, объемом  $\omega \sim 100\text{--}200\text{ nm}^3$ , содержащих до нескольких сотен молекул рассматриваемого ДМК.

Установлено [5,6], что ДМК макроскопических размеров состоят из протяженных стопок наложенных друг на друга пластинчатых образований (наноламель), толщина которых (единицы nm) сопоставима с длиной молекулы н-алкана. При кристаллизации из расплава или раствора отрезки цепей из метиленовых транспоследовательностей образуют трехмерноупорядоченные кристаллические сердечники отдельных наноламель за счет слабых вандерваальсовых связей между CH<sub>2</sub>-группами соседних молекул. Чередующиеся прослойки между прилегающими наноладелями в стопках включают плотно контактирующие, взаимодействующие посредством вандерваальсовых сил плоскости из концевых метильных CH<sub>3</sub>-групп. Размеры межламеллярных прослоек зависят от типа симметрии укладки молекул н-алканов в кристаллических сердечниках наноламель и варьируются от 2.74 Å (в триклинной структуре) до 3.15 Å (в орторомбической) [7,8].

Методами высокоразрешающей синхротронной рентгеновской дифракции [8] и ИК-Фурье-спектроскопии [9]

нами исследовалась кинетика развития твердофазного перехода в кристаллических сердечниках наноламелей в поликристаллическом тетракозана  $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$  при нагревании образцов, закристаллизованных из расплава. В соответствии с литературными данными [10,11] в исходном состоянии при  $T = T_{\text{room}}$  наблюдалась триклинная симметрия упаковки молекул в субъединицах кристаллических сердечников наноламелей тетракозана, т.е. наклонное расположение метиленовых транспоследовательностей относительно базовых плоскостей ламелей, образованных концевыми метильными  $\text{CH}_3$  группами. При ступенчатом нагревании образцов с шагом  $\Delta T = 0.2^\circ\text{C}$  [8] или  $\Delta T = 0.1^\circ\text{C}$  [9] в узком температурном интервале ФП-1 ( $\Delta T_{\text{ss}} = 45\text{--}48^\circ\text{C}$ ) в кристаллических сердечниках наноламелей с триклинными субъединицами наблюдалось возникновение нанозародышей с иной симметрией (гексагональной) и постепенное распространение возникшей гексагональной фазы на весь объем исходной триклинной фазы в полном соответствии с теорией размытых фазовых переходов I рода, ранее выявленных методом ДСК. Ожидаемый при этом переход из наклонного расположения молекул  $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$  в вертикальное в кристаллических сердечниках ламелей был четко зафиксирован по изменению значенной малоуглового рентгеновского периода [8].

Нужно отметить, что в исходных триклинных и конечных гексагональных субъединицах содержится по одной „эффективной“ молекуле тетракозана. Тем не менее, характер их взаимного расположения в кристаллических сердечниках наноламелей существенно различается. В исходных образцах с триклинной симметрией молекулы расположены наиболее плотно друг относительно друга и наклонены к базовым поверхностям наноламелей из концевых метильных групп под углом около  $72^\circ$ . Нужно подчеркнуть, что при нагревании межмолекулярные расстояния за счет теплового расширения увеличиваются, молекулы приобретают возможность вращения вокруг своей оси, и после твердофазного перехода в ламелях возникают гексагональные субъединицы. В гексагональной фазе рассматривают плотную упаковку молекул при аппроксимации их эффективными цилиндрическими стержнями, поскольку допускается вращение плоскостей трансизгибов относительно их осей. Вследствие некоррелированных осцилляций с ограниченной амплитудой относительно среднего положения с минимальным смещением осей молекул возникает статистическая разориентация взаимного расположения плоскостей молекул в матрице кристаллической сердцевины ламелей. При этом сохраняются вандерваальсовы контакты между соседями.

Вместе с тем, учитывая неоднородное по толщине строение наноламелей (кристаллический сердечник из трехмерно-упакованных метиленовых  $\text{CH}_2$ -транспоследовательностей толщиной в единицы nm и две поверхности из концевых метильных  $\text{CH}_3$ -групп, каждая толщиной около 0.15 nm), важно выяснить особенности структурных изменений в этих контактирующих между собой

поверхностных слоях в процессе нагревания (охлаждения)  $n$ -алканов, и, в особенности, при температурных фазовых переходах. По нашему мнению, исследование методом ИК-Фурье-спектроскопии области валентных и деформационных колебаний  $\text{C}\text{--}\text{H}$ -связей, присущих концевым метильным группам, позволит получить ряд новых и важных данных, тем более что нам неизвестны публикации в мировой литературе по данному вопросу.

Длительное время в ИК-спектроскопии считалось, что область валентных  $\text{C}\text{--}\text{H}$ -колебаний  $\nu = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  менее чувствительна и информативна к особенностям взаимной упаковки молекул  $n$ -алканов с различными типами надмолекулярных образований по сравнению с другими модами колебаний метиленовых транспоследовательностей, поскольку валентные  $\text{C}\text{--}\text{H}$ -колебания являются в наибольшей степени локализованными и наиболее энергоемкими (наибольшие значения силовых постоянных) и включают почти исключительно подвижность атома водорода.

Более того, вследствие очень небольшого относительного содержания концевых метильных групп в ПЭ их проявление в ИК-спектре практически не анализировалось и использовалось, в основном, для выявления химических дефектов в виде боковых разветвлений. Иная ситуация характерна для длинноцепочечных  $n$ -алканов, в которых, естественно, существенно увеличивается относительный вклад полос поглощения  $\text{CH}_3$ -групп.

Неожиданно ИК-спектр в области валентных  $\text{C}\text{--}\text{H}$ -колебаний  $\nu = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  оказывается очень сложным и информативным, так как в достаточно узком частотном диапазоне в полной мере проявляются многие потенциальные особенности ИК-спектров длинноцепочечных насыщенных углеводородов. К их числу можно отнести следующие аспекты:

1. Вследствие заметных различий в значениях силовых постоянных для валентных колебаний  $\text{C}\text{--}\text{H}$ -связей в метиленовых и метильных группах соответствующие им полосы отчетливо выделяются в суммарном ИК-спектре и могут быть однозначно идентифицированы [12,13].

2. Наблюдается существенная разница в частотах симметричных и асимметричных валентных  $\text{C}\text{--}\text{H}$ -колебаний как в метиленовых последовательностях ( $d^+$  и  $d^-$ ), так и в метильных группах ( $r^+$  и  $r^-$ ). При этом значения частот асимметричных колебаний выше соответствующих значений для симметричных, по-видимому, вследствие различий силовых постоянных, обусловленных встречным или однонаправленным движением атомов водорода в колеблющихся связях.

3. В исследуемой области частот  $\nu = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  проявляются двухфонные состояния, обусловленные ангармоническими Ферми-резонансными взаимодействиями колебаний одинаковой симметрии и близких частот [14]. Эти условия выполняются только для симметричных колебаний  $d^+$  и  $r^+$  и обертона ножничных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп, и, в результате, в общем спектре наблюдается появление двух полос  $d_{FR}^+$  и  $r_{FR}^+$  (см. ниже).

4. В *n*-алканах отчетливо проявляется влияние концевых метильных  $\text{CH}_3$ -групп на колебательный спектр метиленовых последовательностей, в частности, появление полосы  $d_w^+$ , обусловленной симметричным валентным колебанием в метиленовом осцилляторе, непосредственно примыкающем к концевой группе. При интерпретации подобных полос (как показано в [12]) вводятся силовые постоянные взаимодействия различных мод колебаний. Поскольку подобные эффекты немногочисленны, соответствующие полосы могут иметь небольшую интенсивность и при недостаточном разрешении ИК-спектрометра окажутся незарегистрированными.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран монодисперсный тетракозан *n*- $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  (с чистотой 99,9%) производства фирмы Sigma–Aldrich. Для спектроскопических исследований образцы необходимой толщины готовились следующим образом: полученные в процессе синтеза хлопья тетракозана наносились на пластины  $\text{NaCl}$ , нагревались до плавления ( $T_m = 50,6^\circ\text{C}$  [15]) и затем медленно охлаждались до комнатной температуры для получения равновесной кристаллической структуры.

Запись спектров поглощения проводилась на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS–88 в области частот  $400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$  с разрешением  $2\text{ cm}^{-1}$  и числом накопления сигнала — 30 (рис. 1).

Измерения спектров ИК-поглощения проводились при ступенчатом повышении температуры на  $\Delta T = 2^\circ\text{C}$  в диапазоне от  $T_{\text{room}}$  до  $T_m$ , за исключением области ФП-1, где запись спектров осуществлялась с шагом  $\Delta T = 0,1^\circ\text{C}$  и при выдерживании образца на каждом температурном шаге в течение 10 min для надежного термостатирования. Контроль температуры проводился с помощью дифференциальной термопары хромель–копель с точностью  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Для устранения возможного искажения спектров поглощения проводилось вычитание спектров атмосферной влаги и  $\text{CO}_2$  с помощью встроенной программы.

На рис. 2 представлена серия ИК-спектров в области валентных колебаний при разных температурах. Видно, что при нагревании происходят радикальные изменения спектров.

Дальнейшая обработка и анализ ИК-спектров выполнялись в программе Fityk 1.3.1 [16]. Разделение налагающихся полос поглощения и выделение индивидуальных компонент в спектрах при использовании функции Pearson VII проводилось согласно литературным данным [17–19] (рис. 3).

## 3. Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось выше, спектральная область  $\nu = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  содержит полосы поглощения ва-

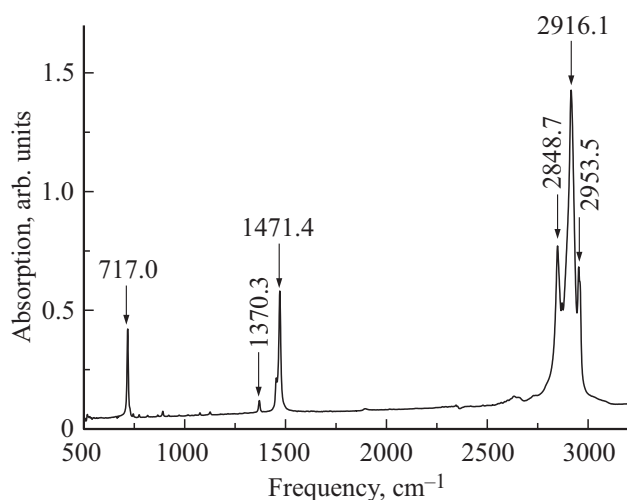


Рис. 1. ИК-Фурье-спектр тетракозана  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  в области  $500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ .

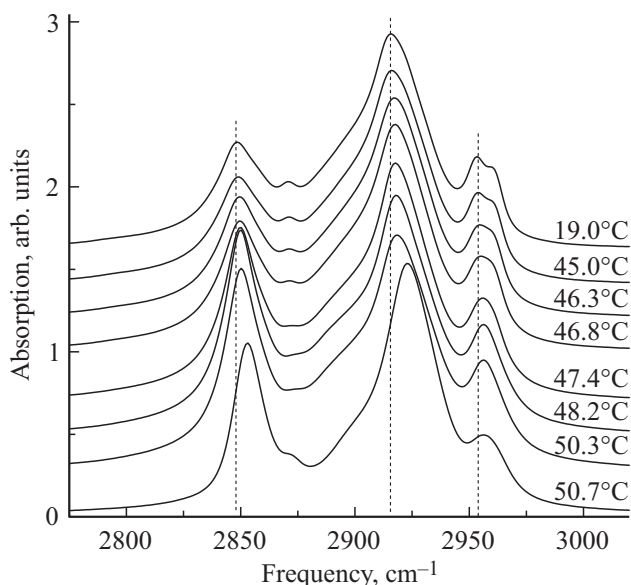


Рис. 2. Серия ИК-спектров тетракозана в области валентных колебаний  $\text{C}\text{--}\text{H}$ -связей при нагревании.

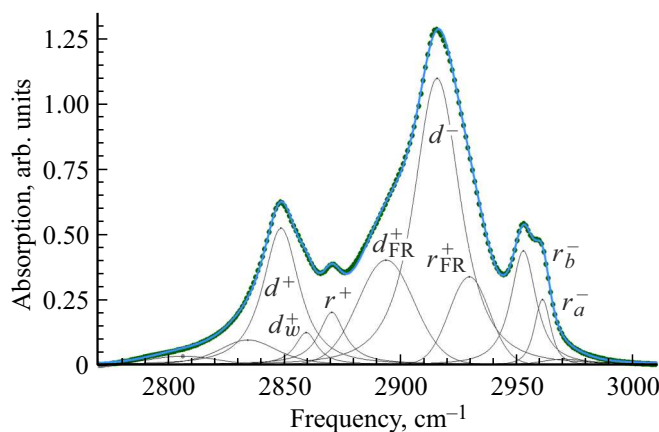


Рис. 3. ИК-Фурье-спектр тетракозана в области  $\nu = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  при  $T = 19,0^\circ\text{C}$  с проведенным выделением индивидуальных полос поглощения.

Полосы поглощения валентных колебаний С–Н-связей в области  $\nu = 2800–3000 \text{ cm}^{-1}$

Частоты валентных С–Н-колебаний, $\text{cm}^{-1}$					
1	2	3	4	5	6
Обозначение	Экспериментальные данные для $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ при $19^\circ\text{C}$	Протяженная полиметиленовая цепь и $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ при $-180^\circ\text{C}$ [17]	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ при 9 К [18]	$n\text{-D}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{20}\text{CD}_3$ при 7 К [18]	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ -мочевина при 9 К [18]
Метиленовые $\text{CH}_2$ -группы скелета цепи					
$d^-$	2916.1 s	2920 s	2914 s	2915 s	2902 w 2912 sh, w 2922 s
$d^+$	2848.7 m	2850 s	2845 s	2846 s	2849
$d_{FR}^+$	2894.1 br, m	–	2890 br, m	2890 br, m	2883 w 2890 br, m
$d_w^+$	2859.3 sh, m	–	2853 sh, m	2854 m	2854 sh, m
Метильные концевые $\text{CH}_3$ -группы					
$r_a^-$	2961.5 m	2962 m	2962 m	–	2954 sh, m 2958 m
$r_b^-$	2953.5 m	2953 m	2951 m	–	2946 m
$r^+$	2870.6 m	2873 m	2869 m	–	2867 m
$r_{FR}^+$	2930.3 sh, m	–	2930 sh, m	–	–

Примечание. Символы для описания интенсивности и формы полос: s — сильная, m — средняя, w — слабая, sh — плечо, br — широкая.

лентных колебаний С–Н-связей как в метиленовых  $\text{CH}_2$ -группах (колебания обозначаются символом  $d$ ), так и в метильных  $\text{CH}_3$  группах ( $r$ ). Соответственно, анализ температурных изменений этих полос позволит изучить развитие ФП-1 в двух структурных единицах ламели: в кристаллическом сердечнике и в межламеллярных прослойках.

Представленный на рис. 3 ИК-Фурье-спектр поглощения тетракозана после разложения на составляющие позволяет выделить, в соответствии с [18], следующие полосы, приведенные в таблице:

$r^+$  — симметричные валентные колебания в  $\text{CH}_3$ -группах;

$r_a^-, r_b^-$  — асимметричные валентные колебания в  $\text{CH}_3$ -группах, компоненты in-plane и out-of-plane относительно плоскости трансизгага цепи, соответственно (разница частот обусловлена различием силовых постоянных для этих колебаний);

$r_{FR}^+$  — полосы, обусловленные Ферми-резонансом симметричных валентных колебаний  $r^+$  с обертоном ножничных колебаний  $\text{CH}_3$ -групп в межламеллярных прослойках;

$d^+, d^-$  — симметричные и асимметричные валентные колебания в  $\text{CH}_2$ -группах в метиленовых последовательностях в сердцевинах ламелей;

$d_w^+$  — симметричные валентные колебания в  $\text{CH}_2$ -группах, непосредственно примыкающих к  $\text{CH}_3$ -группам;

$d_{FR}^+$  — полосы, обусловленные Ферми-резонансом симметричных валентных колебаний  $d^+$  с обертоном ножничных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп в кристаллических сердечниках ламелей.

В таблице представлен список наблюдаемых полос поглощения в области  $\nu = 2800–3000 \text{ cm}^{-1}$ , которые отнесены к колебательным модам в соответствии с работами [17,18]. В таблице, наряду с нашими экспериментальными данными (столбец 2), приведены результаты теоретических расчетов (столбец 3), а также одни из наиболее интересных и корректных экспериментальных данных для изолированных цепей при очень низких температурах, вплоть до  $T = 7 \text{ K}$  (столбцы 4–6).

Из таблицы следует, что первые 4 фундаментальные полосы относятся к валентным С–Н-колебаниям в метиленовых транс-последовательностях молекул в кристаллических сердечниках наноламелей  $n$ -алканов

( $d^-$ ,  $d^+$ ,  $d_{FR}^+$ ,  $d_w^+$ ). Остальные полосы ( $r_a^-$ ,  $r_b^-$ ,  $r^+$ ,  $r_{FR}^+$ ) характеризуют особенности различных мод фундаментальных валентных колебаний С–Н-связей в концевых метильных группах тетракозана.

Следует отметить, что в области  $\nu = 2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  все вышеперечисленные полосы располагаются в определенной последовательности в соответствии со значениями валентных силовых постоянных рассматриваемых мод колебаний. Значения соответствующих силовых постоянных можно найти в работах [12,13], в которых были выполнены одни из наиболее прецизионных теоретических расчетов ИК-спектров поглощения индивидуальных молекул гомологов насыщенных нормальных алканов.

Для модельного ряда *n*-алканов, включая частично-дейтерированные образцы и индивидуальные молекулы *n*-алканов, помещенные в природные узкие наноканалы кристаллов мочевины, были получены ИК-спектры поглощения при очень низких температурах, вплоть до 7 К (см. данные Таблицы), которые послужили основой для теоретических расчетов ИК-спектров *n*-алканов по методу валентного силового поля (ВСП), включающего до 35 независимо варьируемых параметров. В число этих параметров для рассматриваемых колебаний входят валентные и деформационные силовые постоянные, а также постоянные взаимодействий между различными модами колебаний, возможных как между соседними осцилляторами, так и между следующими ближайшими осцилляторами. Введение последних позволяет выявить появление двух- и более фононных состояний и соответствующее им изменение частот, например, симметричных валентных колебаний С–Н-связей в метиленовых транс-последовательностях при присоединении концевых метильных групп ( $d_w^+$ ). В ряде публикаций (например, [12,20]) также приводятся данные о распределении потенциальной энергии колебаний между конкретными составляющими модами. Силовые постоянные из работ [12,13,20] используются многими авторами и приводятся в ряде монографий по ИК-спектроскопии.

Согласно [13], значения силовых постоянных оказываются наиболее высокими для валентных С–Н-колебаний в концевых метильных группах ( $K_r = 4.699\text{ мдин}/\text{Å}$ ) по сравнению с аналогичными колебаниями в метиленовых группах транс-последовательностей скелета молекул *n*-алканов ( $K_d = 4.554\text{ мдин}/\text{Å}$ ). При этом экспериментально установлено, что волновые числа асимметричных валентных колебаний как в метиленовых, так и в метильных группах превышают соответствующие величины для симметричных мод колебаний ( $\nu(d^-) > \nu(d^+)$ ,  $\Delta\nu = 68\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(r^-) > \nu(r^+)$ ,  $\Delta\nu = 90\text{ см}^{-1}$ ). Нам не удалось найти в литературе каких-либо комментариев о причинах различий силовых постоянных (и, соответственно, частот) асимметричных и симметричных колебаний. Можно предположить, что характер встречного движения атомов водорода по сравнению с синхронным в соседних С–Н-связях с общим атомом углерода может служить одной из причин наблюдаемого эффекта.

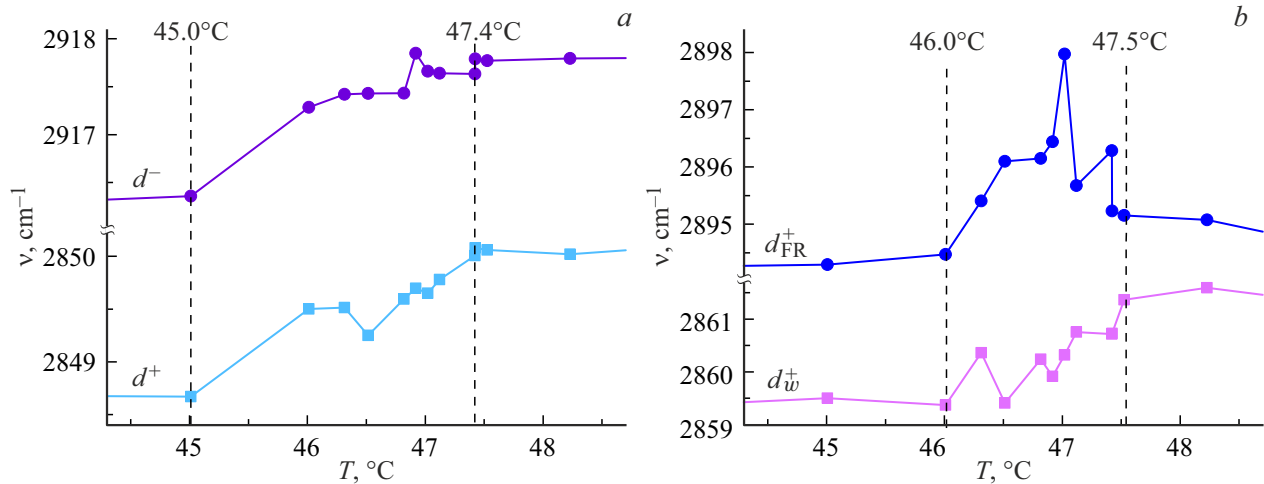
Естественно, что силовые постоянные деформационных колебаний (для асимметричных ножничных колебаний  $\text{CH}_3$ -групп:  $H_\alpha = 0.540\text{ мдин} \cdot \text{Å}/(\text{rad})^2$ , для ножничных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп:  $H_\delta = 0.550\text{ мдин} \cdot \text{Å}/(\text{rad})^2$ ) и силовые постоянные взаимодействий существенно (на порядок и более) меньше валентных [13], поэтому можно ожидать более значительных изменений частот этих колебаний при внешних воздействиях, например, температуры.

В первоначальных экспериментальных работах и теоретических *ab initio* расчетах авторы не обращали внимание (особенно в ИК-спектрах линейного полиэтилена) на возникновение дополнительной полосы в области валентных С–Н-колебаний для метиленовых транс-последовательностей, а именно, на появление широкой и достаточно интенсивной полосы вблизи  $\nu \approx 2890\text{ см}^{-1}$ . Появление этой полосы позднее было объяснено возникновением специфического двухфононного состояния в результате внутримолекулярного Ферми-резонансного взаимодействия между колебаниями одинаковой симметрии и достаточно близких частот [14,17,21]. Оказалось, что в *n*-алканах эти условия выполняются в области  $\nu = 2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  при взаимодействии между фундаментальными симметричными валентными С–Н-колебаниями в метиленовых транс-последовательностях  $d^+$  и подходящими бинарными комбинациями фундаментальных деформационных (ножничных  $\delta$ )  $\angle\text{HCH}$  колебаний  $\text{CH}_2$ -групп.

В результате резонансного взаимодействия вместо исходных полос основного тона ( $d^+$ ) и, например, обертона деформационного колебания ( $2\delta$ ) возникают две новые полосы, несколько смещенные относительно первоначальных. При этом происходит существенная перекачка заметной доли интенсивности основного тона в интенсивность обертона. Например, при равенстве частот  $\nu(d^+) = \nu(2\delta)$  интенсивности полос после Ферми-резонанса полностью выравниваются, тогда как обычно интенсивности обертонов и комбинированных полос несопоставимо меньше интенсивностей фундаментальных полос.

В частности, описываемый эффект можно наблюдать и в нашем случае для тетракозана (рис. 3). В этой связи необходимо принять, что фундаментальные симметричные валентные колебания С–Н-связей в метиленовых последовательностях на самом деле должны включать две полосы:  $d^+$  и  $d_{FR}^+$ .

Анализ полосы показал [17,21], что в *n*-алканах для адекватного описания формы и интенсивности этой полосы необходимо рассматривать все возможные бинарные комбинации деформационных колебаний во всей зоне Бриллюэна, а не только в ее центре при  $\varphi = \pi$ , где  $\varphi$  — фазовый сдвиг колебаний между двумя соседними осцилляторами — метиленовыми  $\text{CH}_2$ -группами. В таком случае результирующий континуум бинарных состояний и приводит к широкой вторичной полосе  $d_{FR}^+$ . Необходимо отметить, что форма данной полосы будет



**Рис. 4.** Температурные изменения ИК-спектра тетракозана в области валентных колебаний С–Н-связей в  $\text{CH}_2$ -группах в сердечниках наноламелей: а)  $d^-$ ,  $d^+$  и б)  $d_{FR}^+$ ,  $d_w^+$ .

зависеть от вида дисперсионной кривой для фундаментальных ножничных колебаний. Поскольку в интенсивности полосы  $d_{FR}^+$  вносят существенный вклад деформационные (ножничные) колебания  $\text{CH}_2$ -групп, можно ожидать более значительного влияния внешних факторов (например, температуры) на частоту и интенсивность полос этих колебаний по сравнению с валентными С–Н-колебаниями вследствие существенной разницы в соответствующих силовых постоянных (см. выше).

Поскольку специфическая полоса  $d_w^+$  включает заметный вклад от концевых  $\text{CH}_3$ -групп, можно также ожидать более существенного влияния внешних факторов (температуры) на частоты и этих колебаний.

Ниже, на рис. 4 приведены сводные данные температурных зависимостей частот рассмотренных выше типов валентных колебаний С–Н-связей в метиленовых последовательностях в сердечниках наноламелей тетракозана в области структурного фазового перехода, регистрируемого на основании наблюдаемых изменений соответствующих частот ИК-спектра.

Можно отметить достаточно сложный характер частотных изменений для валентных колебаний по сравнению с обнаруженными нами ранее [9] температурных трансформаций спектра для тех же  $\text{CH}_2$ -осцилляторов в метиленовых последовательностях, но участвующих в других модах колебаний, а именно, в маятниковых (в области  $\nu \sim 720 \text{ cm}^{-1}$ ) и ножничных (в области  $\nu \sim 1470 \text{ cm}^{-1}$ ) колебаниях (рис. 5).

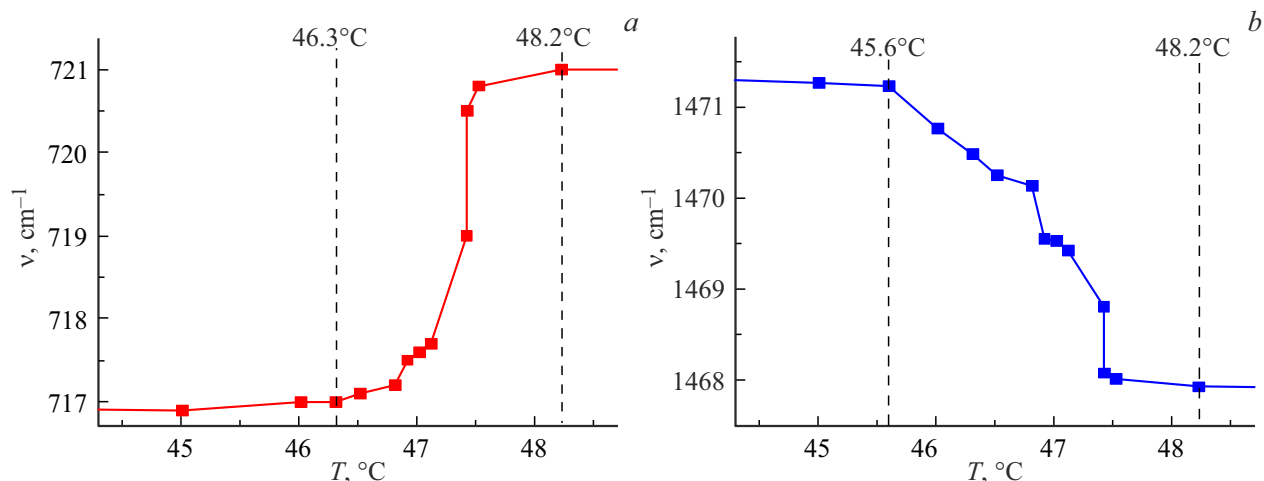
Оказалось, что для всех 6 мод колебаний  $\text{CH}_2$ -осцилляторов ( $P$ ,  $\delta$ ,  $d^-$ ,  $d^+$ ,  $d_{FR}^+$ ,  $d_w^+$ ) наблюдается аналогичный характер температурных зависимостей частот, а именно, при нагревании от  $T_{\text{room}}$  до температуры начала твердофазного перехода I рода (ФП-1)  $T_1 \approx 45\text{--}46^\circ\text{C}$ , частоты соответствующих мод колебаний, определяемые триклинным типом упаковки транс-метиленовых последовательностей в субъчейках тетракозана, остаются практически неизменными (рис. 4 и 5). При дальнейшем

нагревании, в узких температурных интервалах, изменяющихся от  $\Delta T = 1.5^\circ\text{C}$  до  $\Delta T = 2.6^\circ\text{C}$ , все исходные значения частот, определяемые соответствующей модой колебаний осцилляторов  $\text{CH}_2$ -групп в метиленовых последовательностях в триклинных субъчейках, трансформируются в частоты колебаний, характерные для гексагональных субъчеек. Однако, кинетика развития размытого ФП-1 радикально различается для всех 6 рассматриваемых мод колебаний  $\text{CH}_2$ -групп в сердечниках ламелей.

Наиболее плавный переход был обнаружен при анализе деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний метиленовых  $\text{CH}_2$ -групп скелета молекулы *n*-алкана, при которых атомы водорода симбатно перемещаются в плоскостях, расположенных перпендикулярно оси молекулы. Мы полагаем, что плавный переход обусловлен постепенным изменением межмолекулярного взаимодействия при тепловом расширении *n*-алкана. Наблюдаемые небольшие скачки значений частот  $d^-$  и  $d^+$  вблизи температур завершения ФП-1 связаны с появлением конформационных дефектов и соответствующих им полос поглощения, регистрируемых при этих температурах на наших ИК-спектрах.

Следует принять во внимание также, что при ФП-1 в тетракозанае происходит переход от наклонного расположения молекул к вертикальному относительно базовых плоскостей из концевых метильных  $\text{CH}_3$ -групп. При этом неизбежно происходит изменение относительной упаковки  $\text{CH}_3$ -групп.

Методом малоугловой синхротронной рентгеновской дифракции нами показано [8], что в области ФП-1 тетракозана одновременно сосуществуют нанодомены как исходной триклинной, так и новой гексагональной симметрии. По мере развития ФП-1 постепенно меняется соотношение между этими фазами за счет распространения возникшей межфазной границы. С нашей точки зрения, ИК-спектроскопические исследования, приведен-



**Рис. 5.** Температурные изменения ИК-спектра тетракозана в области а) маятниковых ( $P$ ) и б) ножничных ( $\delta$ ) колебаний  $\text{CH}_2$  осцилляторов в сердечниках нанопроволок.

ные на рис. 5, также подтверждают предложенную нами схему кинетики развития размытых фазовых переходов, поскольку они характеризуют деформационные колебания, захватывающие все  $\text{CH}_2$ -группы в транспоследовательностях молекул в кристаллических сердечниках.

Анализ же изменений частот валентных  $\text{C}-\text{H}$ -колебаний позволил выявить ряд интересных дополнительных эффектов при структурной перестройке в температурном интервале ФП-1. Температурные изменения в области ФП-1 симметричных  $d^+$  и асимметричных  $d^-$  валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$ -связей, относящихся также ко всем  $\text{CH}_2$ -группам транс-последовательностей, в основном демонстрируют достаточно плавный характер увеличения частот примерно на  $\Delta\nu = 1.4 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4). Поскольку имеются экспериментально и теоретически установленные зависимости между длиной  $\text{C}-\text{H}$ -связи и соответствующей ей частоте валентных колебаний [22], можно оценить, что выявленное изменение частоты свидетельствует об уменьшении  $\text{C}-\text{H}$ -связи менее чем на  $\Delta l \sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  (обсуждение этого эффекта — см. ниже).

Как мы и предполагали, влияние температуры на частоту валентных колебаний в большей степени сказывается на тех модах, в которых имеется заметный вклад от деформационных (ножничных) колебаний большого количества метиленовых  $\text{CH}_2$ -групп во всей цепи (полоса  $d_{FR}^+$ , образующаяся в результате Ферми-резонанса) (рис. 4, б).

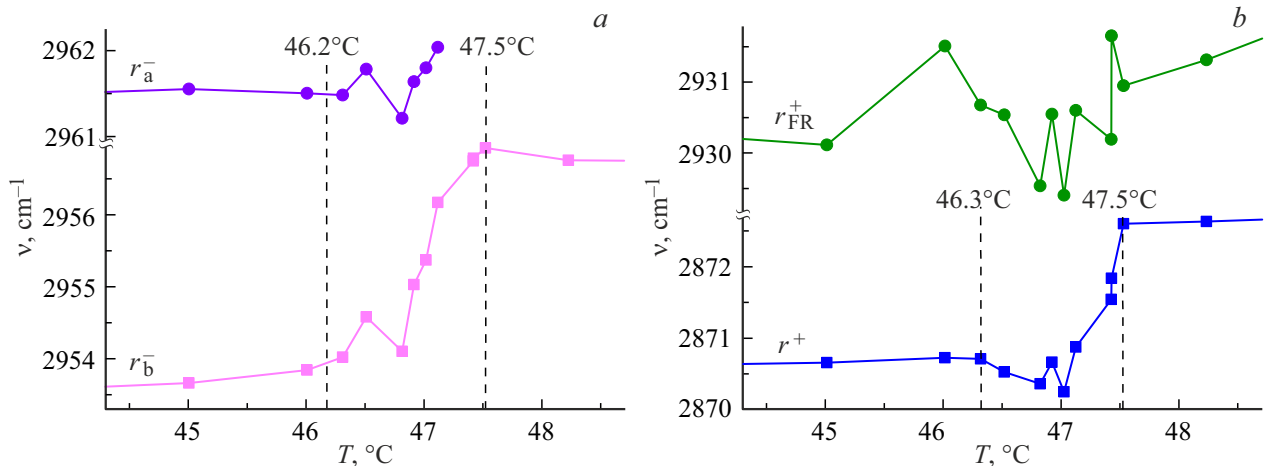
Аналогичный эффект влияния смешанных колебаний наблюдается также и для полосы  $d_w^+$  (рис. 4, б), обусловленной воздействием  $\text{CH}_3$ -группы на ближайший к ней осциллятор  $\text{CH}_2$ . Для частот этих мод колебаний, особенно  $d_{FR}^+$ , характерны скачкообразные изменения частот ( $\Delta\nu_{\max}(d_{FR}^+) \approx 2 \text{ cm}^{-1}$  и  $\Delta\nu_{\max}(d_w^+) \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ), и соответственно, длин  $\text{C}-\text{H}$ -связей. Эти скачкообразные изменения частот мы связываем с дискретными поворотами концевых  $\text{CH}_3$ -групп. Поскольку при развитии

ФП-1 возникают нанодомены с новой гексагональной симметрией упаковки вертикальных молекул с неизбежным поворотом  $\text{CH}_3$ -групп, то подобный сложный характер поведения ИК-спектра легко объяснить.

Рассмотрим особенности температурных зависимостей частот валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$ -связей в концевых метильных группах, приведенных на рис. 6.

Наличие в ИК-спектре  $n$ -алканов четырех различных мод колебаний  $\text{C}-\text{H}$ -связей ( $r_a^-, r_b^-, r^+, r_{FR}^+$ ) обусловлено особенностями геометрической структуры молекул, включающей концевые метильные группы. Оказалось, что для объяснения наблюдаемого на опыте факта эквивалентности всех четырех валентных оболочек атома углерода (одной  $2s$ - и трех  $2p$ -оболочек) необходимо (по Полингу) ввести представления о гибридизации (смешивании) этих нескольких отличающихся по энергии оболочек. В результате процессов прототипирования и гибридизации можно путем математических комбинаций получить четыре эквивалентных по энергиям и форме атомные гибридные орбитали типа  $sp^3$ . Принимая во внимание теорию отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП), по Чиллеспи приходим к выводу, что в  $n$ -алканах каждый атом углерода находится в тетраэдрическом окружении других атомов, образующих с ним ковалентные химические связи. Все валентные углы в этом случае составляют так называемые нормальные тетраэдрические углы  $\theta = 109.5^\circ$ . Соответственно, в равновесном состоянии молекула  $n$ -алкана  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  представляет собой транс-последовательность из  $n$  метиленовых  $\text{CH}_2$ -групп, образующих плоский зигзагообразный ( $\theta = 109.5^\circ$ ) скелет молекулы. На двух концах трансзигзага расположены концевые метильные  $\text{CH}_3$ -группы, у которых между тремя  $\text{C}-\text{H}$ -связями также должны быть тетраэдрические углы.

Оказалось, что две  $\text{C}-\text{H}$ -связи в метильной группе располагаются таким же образом, как и в метиленовых группах в трансучастке, т.е. перпендикулярно плоскости



**Рис. 6.** Температурные изменения ИК-спектра тетракозана в области валентных колебаний С–Н-связей в концевых  $\text{CH}_3$ -группах: а)  $r_a^-$ ,  $r_b^-$  и б)  $r_{FR}^+$ ,  $r^+$ .

скелета молекулы (out-of-plane). В то же время третья С–Н-связь концевой группы лежит в плоскости трансзигзага (in-plane). Важно отметить, что в  $\text{CH}_3$ -группе, имеющей симметрию  $C_3$ , валентные колебания С–Н-связей должны быть вырожденными, т.е. иметь одинаковую частоту. Однако, присоединение этой группы к метиленовой транс-последовательности снимает эффект вырождения, и С–Н-связи, расположенные in-plane и out-of-plane относительно плоскости трансзигзага, уже не являются эквивалентными. Таким образом, связи in-plane и out-of-plane имеют разные частоты колебаний (силовые постоянные) и, соответственно, несколько отличаются по длине. Например, *ab initio* расчеты [23] геометрии молекул углеводородов свидетельствуют о наличии подобной разницы длин связей С–Н. Отметим также, что все значения частот колебаний С–Н-связей в метильных группах выше, чем аналогичные частоты соответствующих мод для метиленовых осцилляторов скелета цепи, т.е. в  $\text{CH}_3$ -группах наблюдаются меньшие значения длин связей.

В работе [24] проанализированы причины расщепления асимметричных валентных колебаний С–Н-связей в метильной группе  $r^-$  на две составляющие  $r_a^-$  и  $r_b^-$ . Показано, что этот эффект обусловлен в основном внутримолекулярными взаимодействиями метиленовой транс-цепочки с подвижной (вращающейся) метильной группой (оценка вклада в расщепление при низких температурах составляет  $\Delta\nu \approx 8\text{--}12\text{ cm}^{-1}$ ). В меньшей степени влияют межмолекулярные взаимодействия (соответствующий вклад  $\Delta\nu \approx 1\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ ). Кроме того, найдено, что значения частот валентных колебаний для  $\text{CH}_3$ -группы пропорциональны усредненной тригонометрической функции расположения метильной группы, которое зависит от температуры.

О вращении метильной группы при перестроении в области ФП-1 свидетельствует также исчезновение в ИК-спектре полосы, соответствующей колебанию  $r_a^-$  в

плоскости трансзигзага (рис. 6, а). Это явление можно легко объяснить, поскольку первоначальное in-plane колебание выходит из плоскости скелета цепи, и тем самым уже по правилам симметрии не может быть зарегистрировано в этой области спектра. Этот эффект будет анализироваться в следующей статье.

Представленные на рис. 6 температурные зависимости валентных колебаний С–Н-связей в метильных концевых группах обнаруживают зависимости, аналогичные рассмотренным выше для колебаний метиленовых осцилляторов в транс-последовательностях скелета молекулы тетракозана. Исходные значения частот  $r_a^-$ ,  $r_b^-$ ,  $r^+$  и  $r_{FR}^+$ , зарегистрированные при комнатной температуре, остаются практически неизменными до температуры зарождения ФП-1.

По сравнению с зависимостями на рис. 4 для  $d^-$  и  $d^+$  наблюдается небольшое (около  $\Delta T \approx 1.2^\circ\text{C}$ ) запаздывание начала изменения частот  $r_a^-$ ,  $r_b^-$  и  $r^+$ , что может быть обусловлено необходимостью активации подвижности более массивных и объемных метильных  $\text{CH}_3$ -групп в межламеллярных прослойках.

Обращает на себя внимание более неравномерный характер температурных изменений асимметричных  $r_a^-$ ,  $r_b^-$  и симметричных  $r^+$  колебаний по сравнению с  $d^-$ ,  $d^+$ , а именно, наличие ярко выраженных, повторяющихся скачков соответствующих частот при изменении температуры в узком интервале  $\Delta T \approx 45\text{--}48^\circ\text{C}$  развития ФП-1.

Как мы отмечали ранее, можно было ожидать появления подобных эффектов в большей степени на температурных зависимостях изменений частот, соответствующих полосам Ферми-резонанса для  $d_{FR}^+$  и  $r_{FR}^+$ . Действительно, рис. 6, б наглядно демонстрирует ожидаемые экспериментальные результаты, что, вообще говоря, неудивительно, поскольку в этих составных колебаниях значительный вклад вносят деформационные (ножничные) колебания в метиленовых и метильных



группах, для которых характерны существенно (почти на порядок) более низкие силовые постоянные по сравнению с валентными. Отметим также, что изменения частоты начинаются заметно (на  $\Delta T \approx 1.3^\circ\text{C}$ ) раньше, чем для  $r_a^-$ ,  $r_b^-$  и  $r^+$ .

#### 4. Заключение

Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучена кинетика развития размытого структурного фазового перехода I рода в монодисперсных образцах тетракозана  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ . Исследовались температурные изменения валентных С–Н-колебаний в спектральной области  $\nu = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  для 4 различных мод в метиленовых  $\text{CH}_2$  транспоследовательностях скелета цепи и для 4 различных мод, соответствующих концевым метильным  $\text{CH}_3$ -группам. Обнаружены специфические изменения частот колебаний всех исследованных мод, обусловленные изменениями симметрии упаковки молекул при фазовом переходе I рода. Кроме того, показано, что структурные трансформации молекул при воздействии температуры зарождаются первоначально в метиленовых транс-последовательностях в кристаллических сердцевинах ламелей, что обусловлено необходимостью изменения наклонного расположения цепей на вертикальное относительно базовых плоскостей из концевых метильных групп при переходе от триклинной к гексагональной субъячейкам при твердофазном ФП-I.

Изменения же в межламеллярном пространстве, обусловленные трансформацией взаимного расположения концевых метильных групп при их взаимных поворотах друг относительно друга, возникают на более позднем этапе развития фазового перехода.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолекуляр. соединения А **49**, 2182 (2007).
- [2] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, П.Н. Якушев. ФТТ **59**, 2044 (2017).
- [3] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983) 320 с.
- [4] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [5] SAmelinckx. Acta Cryst. **9**, 217 (1956).
- [6] I.M. Dawson Br. J. Appl. Phys. **4**, 177 (1953).
- [7] V. Chevallier, D. Petitjean, V. Ruffier-Meray, M. Dirand. Polymer **40**, 5953 (1999).
- [8] В.А. Марихин, П.В. Дороватовский, Я.В. Зубавичус, М.В. Байдакова, Е.М. Иванькова, Л.П. Мясникова. ФТТ **61**, 1190 (2019).
- [9] В.А. Марихин, С.А. Гурьева, Л.П. Мясникова, Б.З. Волчек, Д.А. Медведева. ФТТ **61**, 1831 (2019).
- [10] M.G. Broadhurst. J. Res. Natl. Bur. Stand. **66A**, 241 (1962).
- [11] S.C. Nyburg, H. Lüth. Acta Cryst. B **28**, 2992 (1972).
- [12] J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder. Spectrochim. Acta **19**, 117 (1963).
- [13] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider. Spectrochim. Acta **21**, 169 (1965).
- [14] М.П. Лисица, А.М. Яремко. Резонанс Ферми. Наук. Думка, Киев (1984) 261 с.
- [15] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys. **98**, 5809 (1993).
- [16] M. Wojdyr. J. Appl. Cryst. **43**, 1126 (2010).
- [17] R.G. Snyder, S.L. Hsu, S. Krimm. Spectrochim. Acta Part A **34**, 395 (1978).
- [18] R.A. MacPhail, H.L. Straws, R.G. Snyder, C.A. Elliger. J. Chem. Phys. **88**, 334 (1984).
- [19] I.R. Hill, I.W. Levin. J. Chem. Phys. **70**, 842 (1979).
- [20] J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder. J. Polymer Sci. **C7**, 99 (1964).
- [21] R.G. Snyder, J.R. Scherer. J. Chem. Phys. **71**, 8, 3221 (1979).
- [22] R.G. Snyder, A.L. Aljibury, H.L. Strauss, H.L. Casal, K.M. Gough, W.F. Murphy. J. Chem. Phys. **81**, 12, 5352 (1984).
- [23] J.N. Scaradale, H.L. Sellers, L. Schafer. J. Comput. Chem. **3**, 269 (1982).
- [24] R.A. MacPhail, R.G. Snyder, H.L. Strauss. J. Chem. Phys. **77**, 3, 1118 (1982).

Редактор Т.Н. Василевская