



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИКИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ

Старение продуктов химической карбонизации поливинилиденфторида

Выпускная квалификационная работа
по направлению 44.04.01 Педагогическое образование

Направленность программы магистратуры
«Физико-математическое образование»

Проверка на объем заимствований:
60,14 % авторского текста

Работа рекомендована к защите
рекомендована/не рекомендована
« 11 » Апрель 2019 г.
зав. кафедрой ФМОФ
Беспаль И.И.

Выполнила:
Студентка группы ОФ-213/152-2-1
Злобина Наталья Алексеевна

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., профессор
Песин Леонид Абрамович

Челябинск
2019

Оглавление

Список сокращений.....	3
Введение	4
Глава I. Литературный обзор.....	7
1.1. Конформационный состав ПВДФ	7
1.2. Химическая карбонизация ПВДФ.....	9
1.3. Исследование химически карбонизованных производных ПВДФ методом ЭПР.....	11
1.4. Исследование химически карбонизованных производных ПВДГ методом ИК спектроскопии.....	14
Глава II. Методы исследования и подготовка образцов.....	20
2.1. Метод ЭПР.....	21
2.2. Принцип работы ЭПР спектрометра.....	25
2.3. Характеристики регистрируемых спектров.....	28
2.3.1. Методика определения g-фактора.....	28
2.3.2. Методика определения ширины спектра.....	30
2.3.3. Методика определения концентрации парамагнитных центров.....	33
2.4. Методика оценки погрешности измерений.....	34
2.5. Подготовка образцов. Методика проведения эксперимента.....	35
2.6. Метод ИК спектроскопии.....	37
2.7. Принцип работы ИК спектрометра.....	39
2.8. Подготовка образца. Методика проведения эксперимента.....	41
Глава III. Результаты и обсуждение	43
3.1. Кинетика релаксации спиновых центров в образцах химически модифицированного ПВДФ	43
3.2. Эволюция ИК спектров химически модифицированного поливинилиденфторида при долговременном хранении.....	47
Глава IV. Методическая разработка практикума и элективного курса	55
4.1. Химический анализ поверхности методами РФЭС и ОЭС.....	55
4.2. Химический анализ поверхности методом ИК.....	70
Заключение.....	74
Библиографический список.....	76

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПВДФ – поливинилиденфторид

ДГФ – дегидрофторирование

ПМЦ – парамагнитный(е) центр(ы)

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ИК – инфракрасная спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ОЭС – оже-электронная спектроскопия

ПВДГ - поливинилиденгалогенид

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной научной проблемой является синтез и исследование свойств углеродных структур пониженной размерности, в том числе, содержащих цепочечные (карбиноидные) фрагменты [1-3]. Одним из наиболее перспективных для этих целей материалов является поливинилиденфторид (ПВДФ). К настоящему времени выявлены некоторые характерные свойства большого количества продуктов карбонизации ПВДФ. Изучены и описаны закономерности, происходящие при химическом синтезе карбиноидов, проведена оценка глубины проникновения дегидрофторирующей смеси в частично кристаллическую плёнку ПВДФ, показано, что с увеличением продолжительности дегидрофторирования (ДФ) доля обогащённого углеродом слоя увеличивается [4,5]. Проводимость карбонизованного слоя выше, чем у его полимерной основы [6]. Это может предоставить возможность синтеза проводящих или/и полупроводниковых наноплёнок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро-, нано- и оптоэлектронных устройств. Проведённые научным коллективом лаборатории «Низкоразмерный углерод» предварительные эксперименты по изучению влияния термообработки на продукты химической карбонизации ПВДФ позволили выявить неизвестный ранее эффект скачкообразного многократного усиления сигнала ЭПР с изменением его параметров – ширины и положения линии поглощения, который свидетельствует об образовании нового парамагнитного углеродного вещества [7]. Такая контролируемая магнитная активность даёт возможность ещё более расширить предполагаемую область практического применения продуктов частичной карбонизации ПВДФ.

Значительным условием применения нового материала на практике является стабильность его физико-химических свойств в процессе эксплуатации и/или хранения. Поэтому цель исследования – детально

изучить кинетику старения образцов химически модифицированного ПВДФ, посредством ЭПР и ИК спектроскопии. Ранее [8-10] было обнаружено, что при старении частично дегидрофторированной химическим путём плёнки ПВДФ спектр ЭПР-поглощения изменяется. Исследование продуктов химической карбонизации ПВДФ методом ИК также выявило существенные изменения формы спектров спустя 3 месяца после синтеза образцов [11]. Однако детальных исследований процесса старения в течение более продолжительного времени не проводилось.

Задачи исследования:

1. Измерить зависимость концентрации парамагнитных центров от продолжительности пребывания образцов в атмосфере воздуха с момента завершения химического воздействия.
2. Вскрыть аналитический вид зависимости изменения концентрации парамагнитных центров от времени старения образцов.
3. Проверить возможность описания полученной зависимости одним или несколькими кинетическими параметрами, то есть выявить либо однородность, либо неоднородность парамагнитных центров, образовавшихся в результате химического дегидрофторирования ПВДФ.
4. Выполнить математическую обработку экспериментальных спектров ИК поглощения продуктов химической карбонизации ПВДФ с целью параметризации формы спектров.
5. Выявить изменения ИК спектров химически модифицированного ПВДФ при долговременном хранении в диапазоне 2500-4000 см^{-1} .

В данном исследовании методом ЭПР проведено подробное изучение кинетики старения синтезированных образцов в течение достаточно продолжительных промежутков времени, прошедших после завершения химического синтеза. Определено существование, по меньшей мере, четырёх типов парамагнитных центров, различающихся скоростью распада или рекомбинации. Изучение механизмов старения и факторов, способствующих

или препятствующих старению образцов, требует дополнительных специальных экспериментов и не является предметом настоящего исследования. Поскольку причины спада магнитной активности образцов с течением времени в нашей работе не выявлены, мы обобщённо обозначили различные процессы, приводящие к уменьшению содержания парамагнитных центров термином «релаксация».

Методом ИК спектроскопии при обработке 73 спектров ИК поглощения продуктов химической карбонизации ПВДФ в области 2500-4000 см^{-1} , регистрируемых с 19 до 501641 мин после синтеза, обнаружены происходящие изменения качественного и количественного химического состава в образце в результате его старения. Описаны вероятные причины эволюции ИК спектров в исследуемой области.

Также отметим то, что в настоящей работе имеется методическая глава, которая содержит детально разработанный компьютерный лабораторный практикум «Качественный и количественный химический анализ поверхности методами РФЭС и ОЭС с рентгеновским возбуждением» и элективный курс «Химический анализ поверхности методом ИК». Тем самым затрагивается еще один метод изучения строения вещества – метод фотоэлектронной спектроскопии, основанный на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. Рассматриваемый практикум предназначен для формирования навыков обработки и анализа реальных экспериментальных спектров электронной и фотонной эмиссии, воспитания исследовательского мышления, творческой активности и инициативы, закрепления и углубления теоретических знаний, полученных в течение учебного года. В тексте лабораторной работы присутствуют творческие задания.

Глава I. Литературный обзор

1.1. Конформационный состав ПВДФ

Поливинилиденфторид ($-CF_2CH_2-$)_n

Полимерная цепь ПВДФ содержит 2 атома фтора у одного углеродного атома и 2 атома водорода у другого. Как правило, ПВДФ имеет частично кристаллическую структуру. Кристаллы пластинчатой формы погружены в аморфную фазу полимера. Для цепей ПВДФ характерны три полиморфных модификаций: α , β , γ . Эти модификации различаются конформационной структурой цепи и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке кристаллитов. Характерная конформационная структура цепей трех модификаций представлена на рис. 1.

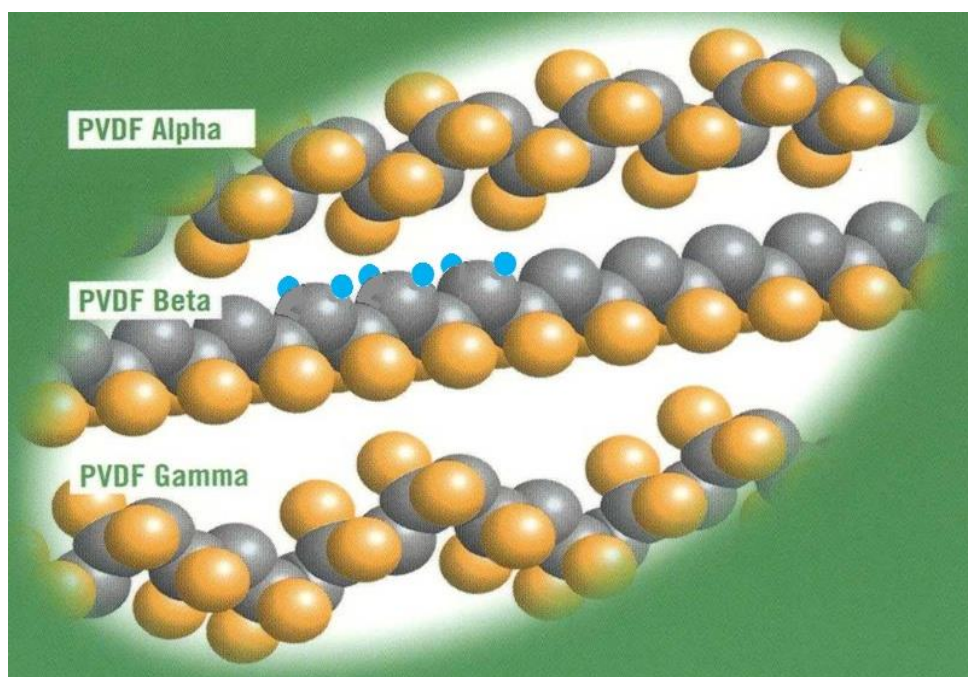


Рис. 1. Конформационная структура цепей трех модификаций ПВДФ.

При определенных условиях в кристаллитах возможны $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ -переходы. При растяжении (ориентации) ПВДФ происходит $\alpha \rightarrow \beta$ - переход; кристаллиты в β -форме существуют только в ориентированном состоянии. Высокотемпературный отжиг ориентированных образцов приводит к $\beta \rightarrow \alpha$ - переходу. В случае кристаллизации из сильнополярных

растворителей образуется третья, γ -форма кристаллитов ПВДФ, которая при растяжении переходит в β -форму; γ -форма обнаружена также при отжиге в узком интервале температур 160-180 °С образцов, содержащих α -форму кристаллитов [12].

На конформацию макромолекулы ПВДФ может влиять способ полимеризации винилиденфторида. При полимеризации в полярной среде, например воде, образуется напряженная зигзаг-конформация (β -форма), а в слабополярной – менее напряженная спиралевидная конформация (α -форма).

Таблица 1.

Характеристика кристаллической структуры различных модификаций ПВДФ

Показатели	Форма кристаллитов		
	α	β	γ
Степень кристалличности, %	45-51	22	25-32
Размер кристалла, нм	135	6,0	10-17
Плотность, г/см ³	1,772-1.784	1,731	1,743-1,760

В полимерной цепи ПВДФ преобладает последовательность присоединения мономерных звеньев по типу «голова к хвосту». Существуют и аномальные присоединения по типу «голова к голове» и «хвост к хвосту» (рис. 2), такие сочетания способствуют кристаллизации полимера в β -форме.

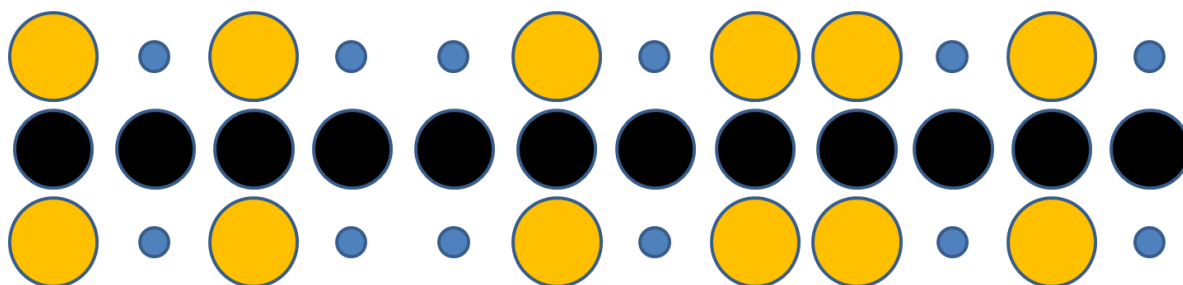


Рис. 2. Примеры аномальных соединений мономерных звеньев в полимерной цепи.

ПВДФ обладает комплексом ценных свойств: высокой механической прочностью, твердостью, устойчивостью к деформации под нагрузкой, к стиранию и прорезанию, высокой химической и радиационной стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами.

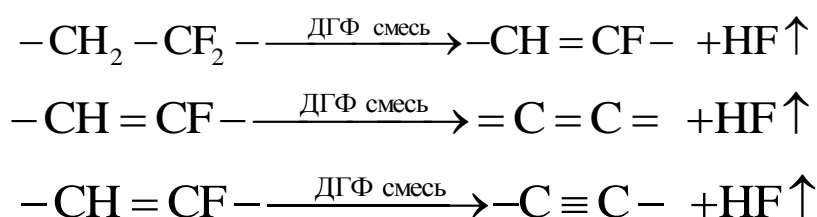
1.2. Химическая карбонизация ПВДФ

Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров является одним из наиболее удобных и доступных методов синтеза одномерных и квазиодномерных углеродных структур [13]. Для их получения необходимо, чтобы при соседних атомах углерода в исходной полимерной цепи содержались равные количества атомов галогена и водорода, что теоретически позволяет осуществить исчерпывающую химическую карбонизацию полимера [14].

Как следует из введения к статье [15], обработка плёнок ПВДФ водными растворами щелочей в присутствии четвертичных аммониевых и фосфониевых галогенидов при 70-90°C в течение 24 ч приводила к образованию только фторзамещённых полиеновых структур. Незначительные количества тройных C≡C-связей образовывались при дегидрофторировании порошков ПВДФ от 5 до 24 ч при 70-90°C. Схожие результаты были получены и при обработке раствора ПВДФ в диметилформамиде различными основаниями. Чтобы увеличить выход карбиноидов, в работе [15] была использована иная дегидрогалогенирующая система: смесь насыщенного (25 мас. %) раствора КОН в этиловом спирте с тетрагидрофураном (ТГФ) [16]. Методом ИК- спектроскопии было показано, что в дегидрофторированных образцах появляются двойные C=C и тройные C≡C связи.

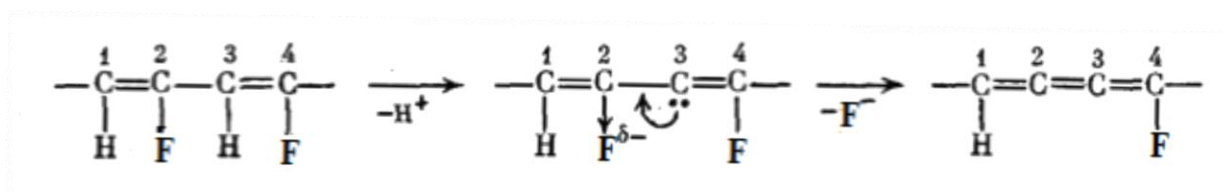
Затем для ПВДФ была разработана более эффективная дегидрофторированная система, состоящая из смеси насыщенного раствора (20 мас. %) КОН в этаноле с ацетоном в объёмном соотношении 1:9 [17].

Идеальную схему реакции дегидрофторирования ПВДФ с образованием двойных или тройных связей можно представить следующим образом:

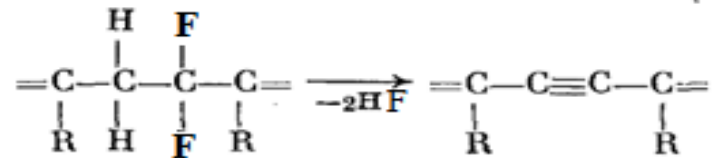


Большая эффективность синтеза аморфных карбиноидных плёнок в присутствии ацетона по сравнению с ТГФ была также экспериментально подтверждена в работе [18].

На первой стадии реакции образуется галогензамещенная полиеновая структура $-(\text{CH}=\text{CF})_n-$. После отщепления протона на его месте остается свободная пара электронов. Эта пара вызывает смещение электронной плотности от атома С(3) к атому С(2) вследствие того, что двойная связь между атомами С(3) и С(4) препятствует смещению электронной плотности к атому С(4). В результате перераспределения электронной плотности атом галогена при углеродном атоме С(2) приобретает избыточный отрицательный заряд по сравнению с атомом галогена при углеродном атоме С(4). Вследствие этого отщепление иона галогена происходит именно от атома С(2) с образованием кумуленовой структуры



Тройные $\text{C}\equiv\text{C}$ связи образуются при отщеплении двух молекул галогенводорода от мономерных звеньев, находящихся в макромолекулах полимера между дефектными звеньями.



Таковыми дефектами могут быть разветвления и структуры «голова-голова» в исходном полимере, а также дефекты, образовавшиеся в результате протекания побочных реакций сшивки и/или окисления.

При исследовании карбонизации частично кристаллической плёнки ПВДФ марки Кунар (толщина 50 мкм), была проведена оценка глубины проникновения дегидрофторизирующей смеси в образец за 24 ч, она оказалась близка к 4 мкм [4]. В этой же работе экспериментально подтверждена модель химической карбонизации ПВДФ [19], предсказывающая одинаковую убыль фтора и водорода в процессе ДГФ.

Уменьшение толщины плёнки в результате одноосного растяжения позволяет, не увеличивая времени химической реакции и глубины проникновения смеси, уменьшить долю непрореагировавшего ПВДФ. При этом происходит фазовое ($\alpha \rightarrow \beta$) превращение полимера [20]. Установлено, что β -фаза ПВДФ обладает большей способностью к химической карбонизации, чем α -фаза при равных условиях. Механические напряжения, возникающие в пленке при её растяжении, изменяют степень кристалличности исходного полимера, а также оказывают влияние на его склонность к карбонизации [13].

1.3. Исследование химически карбонизованных производных ПВДФ методом ЭПР

Исходная пленка ПВДФ сигнала ЭПР не дает. Сигнал ЭПР продуктов ДГФ ПВДФ представляет собой одиночную линию (рис. 3).

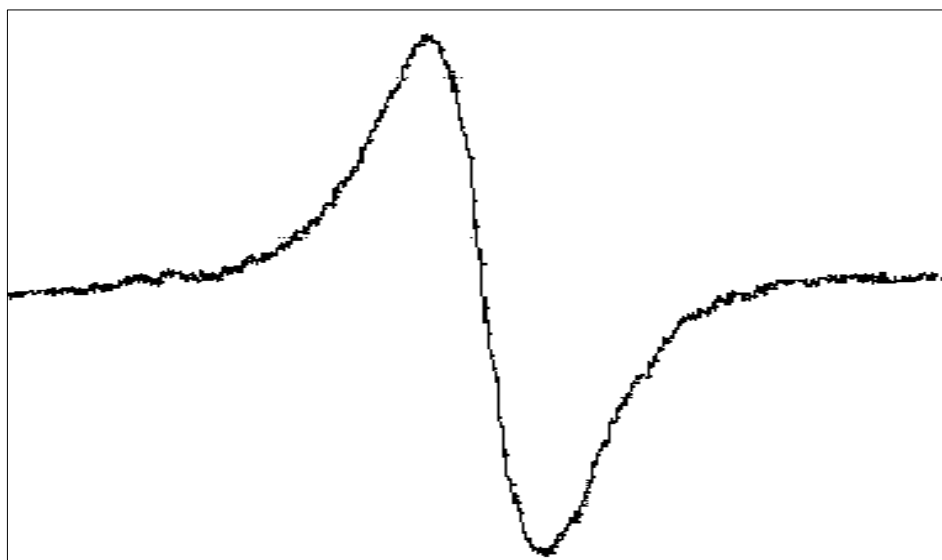


Рис. 3. Сигнал ЭПР продуктов ДГФ ПВДФ.

Факт наблюдения спектра ЭПР говорит о том, что некоторая часть образца содержит парамагнитные частицы или центры, то есть имеет неспаренные электроны. Интенсивность, форма и положение спектров ЭПР позволяют получать сведения о количестве ПМЦ в исследуемом материале, характере взаимодействия их друг с другом (ширина сигналов ЭПР), вкладе орбитального движения в полный магнитный момент частицы. В последнем случае этот вклад меняет условия резонанса, что проявляется в значении g -фактора (фактора спектроскопического расщепления Ланде).

Парамагнитными центрами в кластерах нового вещества являются неспаренные π -электроны, делокализованные по сопряженным фрагментам полимера и/или свободные радикалы, появившиеся в процессе окисления или вторичных трансформаций образовавшихся на поверхности структур. С увеличением продолжительности ДГФ количество парамагнитных центров растет, а при хранении уменьшается.

При хранении структура образцов с большей продолжительностью синтеза модифицируется быстрее. Наиболее существенные изменения происходят в первые 10 дней после ДГФ главным образом за счет процессов окисления и сшивания цепочек [10, 21].

Установлено, что в процессе ДГФ на поверхности полимера образуются углеродсодержащие кластеры наноскопических размеров,

состоящие в основном из полиеновых углеводородных фрагментов, а также из изолированных двойных углерод-углеродных связей. С увеличением продолжительности обработки наблюдается рост их количества за счет проникновения дегидрофторирующей смеси вглубь. Вещество кластеров нестабильно.

Процесс старения химически ДГФ ПВДФ методом ЭПР изучался как для образцов, хранящихся непосредственно на воздухе, так и для образцов, находящихся при пониженном давлении. В работе [9] было показано, как влияют условия и продолжительность хранения на интегральную интенсивность сигнала ЭПР (рис. 4).

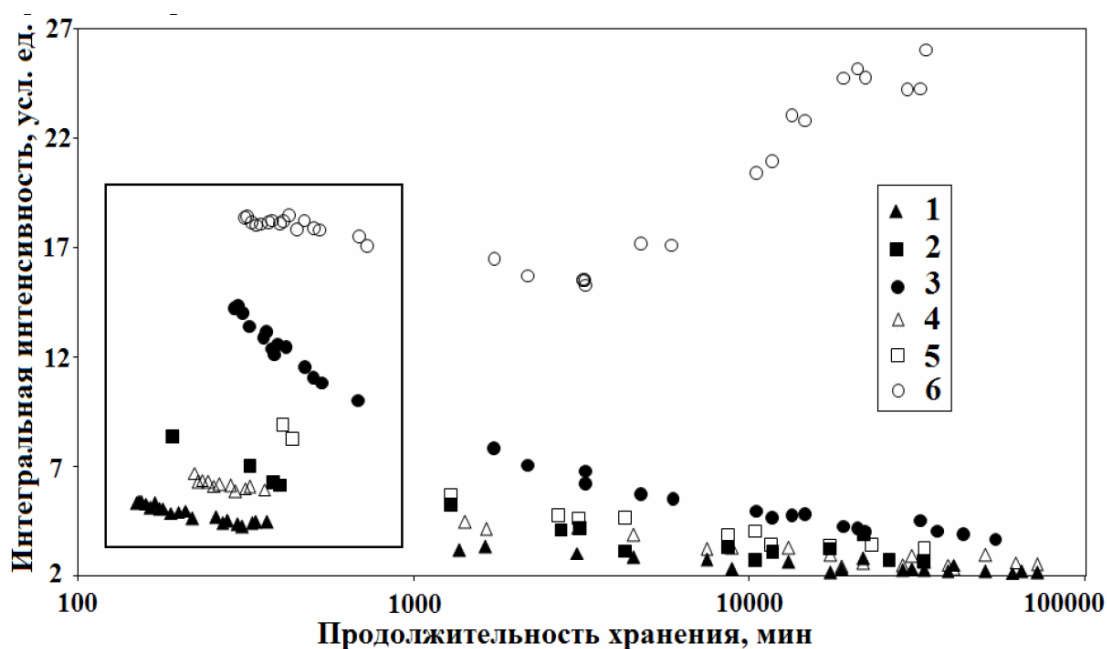


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности ЭПР сигнала от времени хранения [9].

С увеличением продолжительности ДГФ количество ПМЦ растет, а при хранении уменьшается. Исключением был лишь образец с продолжительностью химической обработки 12 часов, хранящийся при пониженном давлении. Интегральная интенсивность сигнала ЭПР этого образца уменьшалась в течение первых двух дней (~3200 минут) и начинала расти при дальнейшем хранении; причем рост концентрации парамагнитных центров происходит намного интенсивнее, чем предшествующий спад.

В работе [7] было обнаружено, что при термической обработке выше 250 °С предварительно химически карбонизованных плёночных образцов ПВДФ происходит скачкообразное увеличение концентрации парамагнитных центров. Рост интегральной интенсивности ЭПР поглощения свидетельствует об образовании парамагнитных центров в результате прогрессивной термической деструкции карбонизованного слоя.

1.4. Исследование химически карбонизованных производных ПВДГ методом ИК спектроскопии

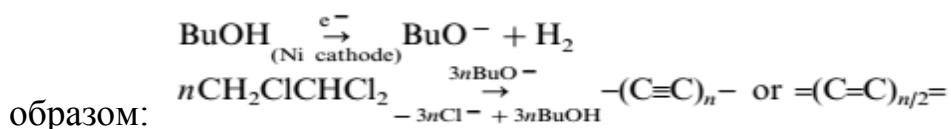
ИК спектроскопия часто используется для исследования химически карбонизованных образцов. Так в процессе дегидрогалогенирования ПВДГ в ИК спектрах продуктов реакции появляются новые полосы поглощения в области 1600 см^{-1} (очень сильная) и 2170 см^{-1} , характерные для валентных колебаний двойных (C=C) и тройных (C≡C) углерод-углеродных связей, соответственно образующихся при отщеплении галоидоводорода [22].

В работе [23] из анализа работы [24] упоминается, что колебанию sp^1 связей углерода соответствует сильный пик при 2050 см^{-1} . Здесь же на основании гармонической модели был проведен анализ спектров ИК-поглощения, который показал, что ИК-полоса в районе $1000\text{-}1600\text{ см}^{-1}$, приписываемая ранее к sp^2 -фазе, органически присуща поликумулену и обусловлена разбиением кумулена на периодически повторяющиеся фрагменты.

На теоретическом уровне исследованы стабильность и свойства линейных углеродных кластеров (C_n) [25]. Результаты анализа показали, что с увеличением значения n увеличивается нестабильность длинноцепочечных линейных кластеров. Инфракрасный спектр, спектр излучения и спектр поглощения показали, что тенденция формирования кольцевой структуры была очевидна с увеличением атомов углерода. Расчеты молекулярных

орбитальных и орбитальных природных связей указали, что все атомы углерода в четных структурах были *sp*-гибридизации, тогда как все нечетные структуры имели негибридный атом углерода посередине, а другие атомы углерода были *sp*-гибридизации.

В работе [26] трихлорэтан дегидрохлорировали катодным электролизом на никелевом катоде в диметилсульфоксиде и в присутствии трет-бутанола. Идеализированная схема реакции представлена следующим



Получено темно-коричневое порошкообразное твердое вещество. Оговорено, что текущая карбонизация материала - 45%. Продукт (рис. 5) показывает одну сильную электронную полосу с линией C1s прил. 284,7 эВ, а весь спектр очень аналогичный типу аморфного углерода.

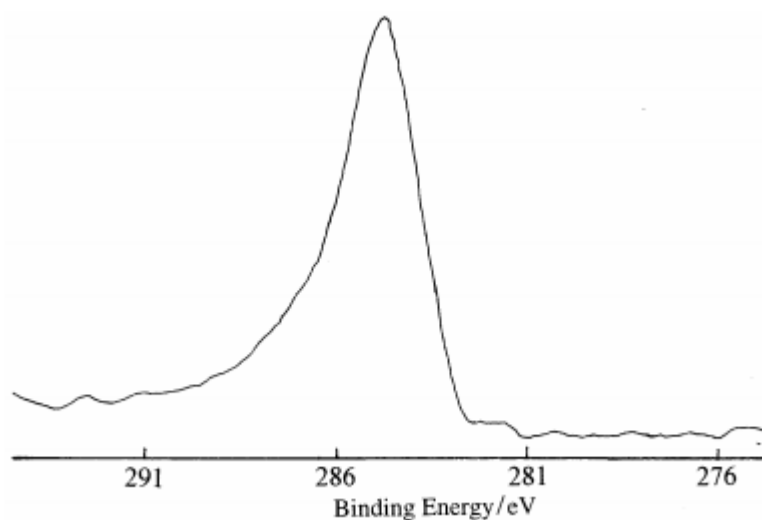


Рис.5 Спектр полученного вещества.

Элементный анализ продукта содержал 72,22% углерода, 24,37% кислорода и 3,41% хлора. Спектр (рис.6(a)) показывает, что нет полос C-Cl в области 500-700см⁻¹, что указывает обширное дегидрохлорирование галогенида. Сильная абсорбция типичная для C=C появляется в области 1595-1709 см⁻¹. Область 2130 см⁻¹, обусловленная колебаниями C≡C несколько слабее. Полоса при 1121 см⁻¹ относится к вибрации растяжения связи C-C. Полосы в области 2800 - 2990 см⁻¹ относятся к вибрации CH₂.

Ничего не наблюдалось выше 3000 см^{-1} , это продемонстрировало, что во время процесса карбонизации реакция замещения не происходила. В спектре Raman (рис.6 (b)) широкая полоса появляется с центром в 1960 см^{-1} , которой присваивается C-C растяжение sp-связанных атомов углерода.

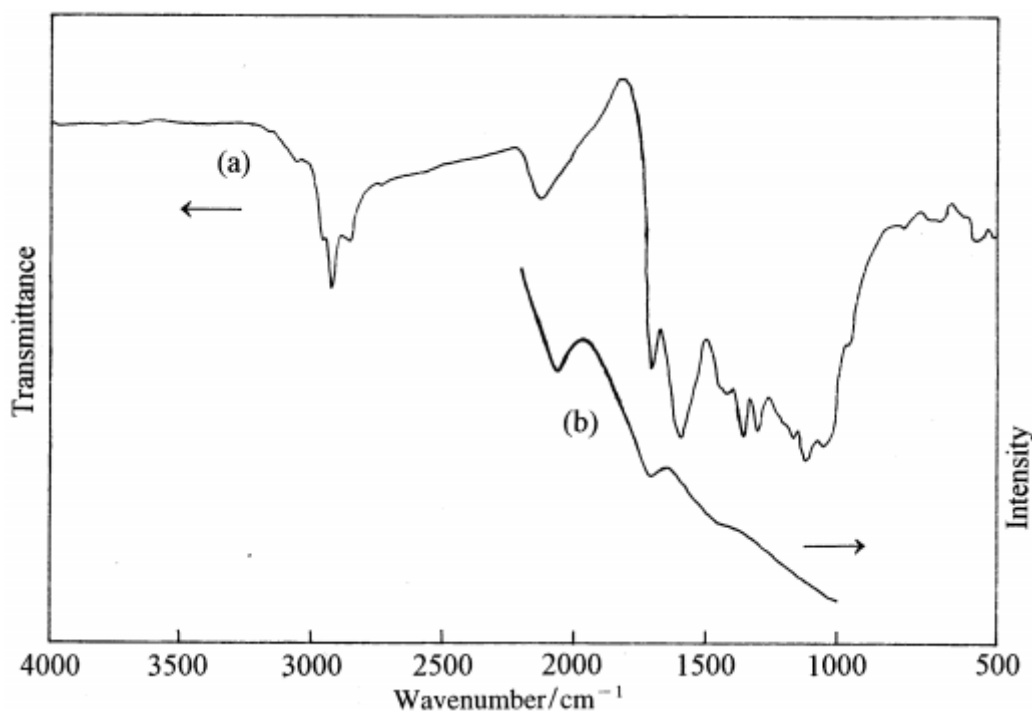
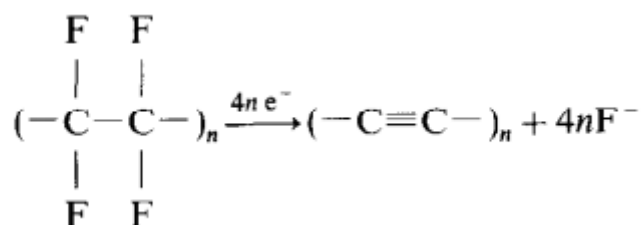


Рис. 6 инфракрасный (a) и рамановский (b) спектр.

В работе [27] был оптимизирован синтез электрохимического карбина из перфторированных углеводородов. Продукт представляет собой смесь элементарных углеродов с мелкодисперсным нанокристаллическим фторидом. Относительный выход карбина контролировали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием режима растяжения C-C.



Положение и относительная интенсивность полосы зависят от типа фторуглерода и восстановителя. Оптимальные условия были достигнуты для электрохимического восстановления поли (тетрафторэтилена) с K- или Na-

амальгамы. Поли(тетрафторэтилен), ориентированный механическим растяжением, дает частично ориентированных полииновых цепей с длиной конъюгации 16 атомов углерода. Электрохимический карбин стабилизирован против межцепочечной сшивки (графитизация) вкрапленным микрокристаллическим фторидом щелочного металла (побочный продукт реакции). Карбин разлагается спонтанно, если фторид щелочного металла извлекается из композита путем выщелачивания водой. Конечным бессолевым продуктом является сильно разупорядоченный углеродный материал, напоминающий алмазоподобный аморфный углерод, он графитизируется после обработки теплом и давлением.

В работе [28] сообщается о новом способе получения линейного углеродного аллотропа из пиролиза крахмала, катализируемого *Fe*. Продукт картофельного крахмала, называемый проводом атомов углерода, обладает *sp*-связанной структурой линейной углеродной аллотропии.

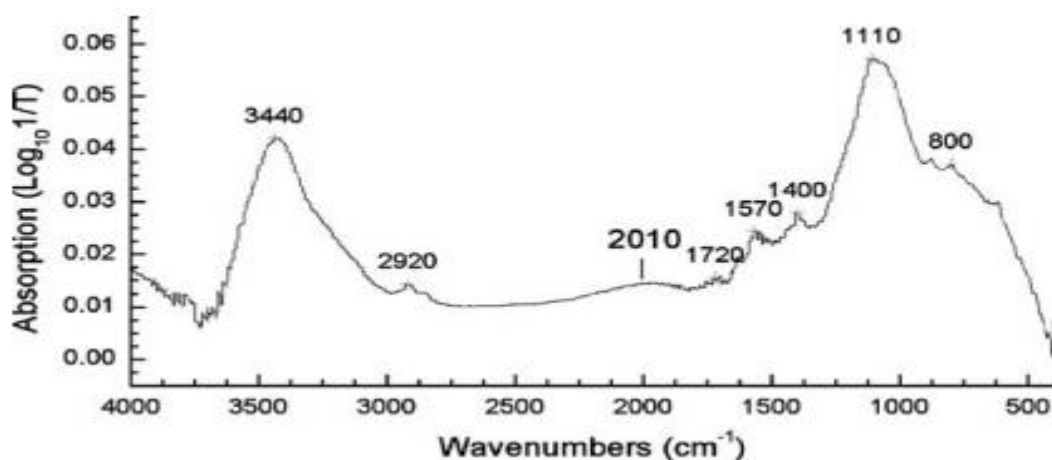
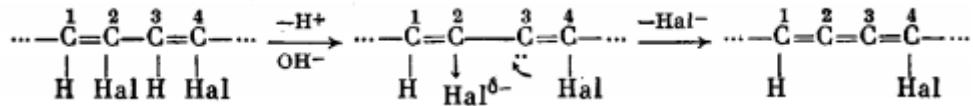


Рис. 7 ИК-спектр поглощения проводов атомов углерода, полученных из картофельного крахмала.

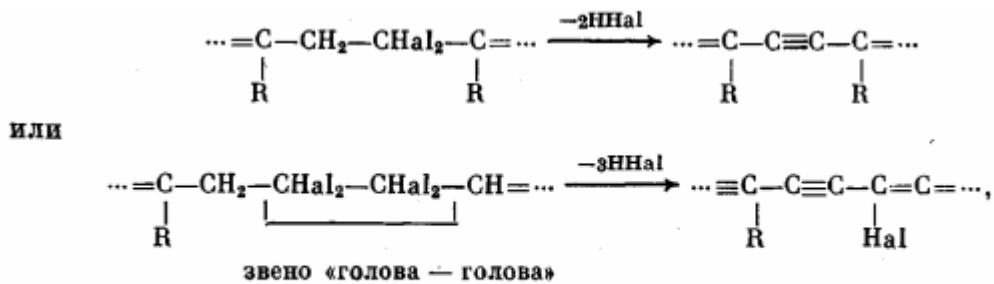
Широкое поглощение около 2010 см⁻¹ соответствует вибрации растяжения $(-C\equiv C-)_n$ (рис. 3), низкая интенсивность подразумевает высокой конъюгированностью $(-C\equiv C-)_n$ в продукте. Пики около 1400-1570 см⁻¹ появляются из-за различного углеродного скелета такие как кумулен и полиен структуры. Полоса 1110 см⁻¹ соответствует C-C и C-O, полоса вокруг 3440 см⁻¹ – O-H вибрации растяжения. 1720 см⁻¹

характеризует C=O и полоса около 800 см^{-1} соответствует вибрации алкильной группы - CH_3 . Эти полосы указывают на присутствие алкогольной гидроксильной группы -OH и карбоновой кислоты -COOH в продукте, которые были подтверждены методом химического анализа. Химический анализ обнаружил, что около одной спиртовой гидроксильной группы -OH на 16 атомов углерода, одной -COOH на 230 атомов углерода.

В работе [29] методами ИК-, электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов изучена реакция дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов под действием спиртового раствора щелочи в присутствии ТГФ. По мере протекания процесса дегидрогалогенирования ПВДГ в ИК-спектрах продуктов реакции появляются новые полосы поглощения в области 1600 см^{-1} (очень сильная) и 2170 см^{-1} , характерные для валентных колебаний двойных (C=C) и тройных (C≡C) углерод-углеродных связей соответственно, образующихся при отщеплении галоидводорода. В области 3000 см^{-1} появляются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний C-H связей в этоксигруппах, которые появляются в полимере вследствие протекания побочных реакций этоксилирования. Образование поликумуленой структуры объясняется следующим образом. После отщепления протона от галоидзамещенной полиеновой цепи, образовавшейся на первой стадии дегидрогалогенирования, на его месте остается свободная пара электронов. Эта пара электронов вызывает смещение электронной плотности от углеродного атома C^3 к атому C^2 , так как двойная связь между атомами C^3 и C^4 препятствует смещению электронной плотности к атому C^4 . В результате перераспределения электронной плотности и экранирующего действия двойной связи $\text{C}^3 = \text{C}^4$ атом галогена при углеродном атоме C^2 приобретает избыточный отрицательный заряд по сравнению с атомом галогена при углеродном атоме C^4 . Вследствие этого отщепление галоид-иона происходит именно от атома C^2 с образованием кумуленовой структуры.



Тройные связи являются по отношению к конечной поликумуленовой структуре дефектными звеньями. Их образование объясняется разноразветвленностью исходных полимеров и протеканием побочных реакций. Так, например, в макромолекулах ПВДХ, по данным спектров ЯМР, присутствует 12,5 звеньев, соединенных по типу «голова-голова». Протекание побочных реакций сшивания, этоксилирования, а также окисления приводит к увеличению содержания дефектных структур в макромолекулах. Тройные связи образуются в процессе дегидрогалогенирования ПВДГ при отщеплении двух молекул HHal от мономерных звеньев, находящихся в полимерной цепи между дефектными звеньями



где $\text{R} = -\text{OC}_2\text{H}_5$ или $-(\text{CH}_2 - \text{CHal}_2)_n-$ в случае разветвленной структуры полимера.

При сведении доли побочных реакций к минимуму количество тройных связей в продуктах дегидрогалогенирования ПВДГ может служить показателем дефектности структуры исходных полимеров.

Глава II. Метод исследования. Подготовка образцов.

2.1. Метод ЭПР

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), экспериментально открытое в 1944 г. Е.К. Завойским, в настоящее время широко применяется как метод исследования различных веществ и процессов в физике, химии, биологии, геологии, медицине и других науках. Название несет определенную информацию об его физической сущности, как о некотором резонансном явлении, связанном с парамагнитным вкладом электронов в суммарный магнитный момент вещества.

Взаимодействие вещества с магнитным полем – это основа метода ЭПР. Парамагнитным является вещество, если оно не имеет макроскопического магнитного момента при отсутствии внешнего магнитного поля, но приобретает его в присутствии поля, величина момента при этом зависит от поля, а момент сам имеет такое же направление что и поле.

Магнитный момент \vec{M} парамагнитного образца - это сумма магнитных моментов $\vec{\mu}_i$, входящих в него парамагнитных частиц, $\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i$, где N – число парамагнитных частиц. Если внешнего магнитного поля \vec{H} нет, беспорядочное тепловое движение парамагнитных частиц приводит к усреднению суммарного магнитного момента до нуля ($\vec{M} = 0$). Если образец помещается в постоянное магнитное поле \vec{H} , то возникает сила, стремящаяся ориентировать магнитные моменты парамагнитных частиц вдоль направления вектора \vec{H} . Это приводит к возникновению отличного от нуля суммарного магнитного момента, то есть образец намагничивается. Образец намагничивается тем сильнее, чем больше напряженность поля. Величина индуцируемого магнитного момента \vec{M} в сравнительно слабых магнитных полях пропорциональна напряженности поля: $\vec{M} = \chi \vec{H}$, где χ – магнитная восприимчивость. В парамагнетиках магнитный момент \vec{M} ориентирован по

направлению внешнего поля. Потенциальная энергия E парамагнитного образца находится скалярным произведением векторов \vec{M} и \vec{H} : $E = -(\vec{M}\vec{H})$, откуда следует, что энергия парамагнетика в магнитном поле понижается, поскольку $E = -(\vec{M}\vec{H}) < 0$. В следствие чего парамагнетики втягиваются в неоднородном магнитном поле в ту область пространства, где напряжённость поля больше.

Проанализируем магнитные свойства у свободного парамагнитного атома. В соответствии с законами квантовой механики, орбитальный механический момент электрона

$$p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar,$$

где l - орбитальное квантовое число, $\hbar = 1,054510^{-34}$ Дж · с – постоянная Планка. Орбитальный магнитный момент электрона

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\beta,$$

где $\beta = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{Дж}}{\text{Тл}}$ – магнетон Бора. Здесь e – заряд электрона, m – масса электрона. Отношение магнитного момента к механическому моменту электрона, выражаемое обычно в единицах $\frac{e}{2m}$, носит название магнитомеханического отношения или g-фактор. В случае магнетизма, обусловленного орбитальным движением электрона, величина g-фактора составляет $g_{\text{орб}} = 1$.

Электрон также является владельцем собственного механического момента (спином) и собственного магнитного момента. В случае только спинового магнетизма механический и магнитный моменты электрона

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar \text{ и } \mu_s = \sqrt{s(s+1)}\beta,$$

где s – спиновое квантовое число электрона, равное $s = 1/2$. В системе единиц $\frac{e}{2m}$ величина g-фактора свободного электрона $g_s = 2$.

В случае, когда свободный атом содержит несколько электронов, то их орбитальные и спиновые моменты складываются. Тогда магнитные свойства атома будут определяться значениями квантовых чисел L и S , которые характеризуют суммарные моменты, обусловленные орбитальным и спиновым движением электронов в атоме, а также полным квантовым числом J . Для легких атомов $L = \sum_i l_i$, $S = \sum_i s_i$, величина J может принимать значения $J = |L + S|, \dots |L - S|$. При этом магнитомеханическое отношение можно вычислить по формуле Ланде:

$$g = 1 + \frac{|J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)|}{2J(J + 1)}.$$

В отсутствии суммарного спинового момента ($S=0$) получается $g=1$; при равенстве нулю суммарного орбитального момента ($L=0$) величина $g=2$, в других случаях могут быть промежуточные значения $1 < g < 2$.

Как правило, различным значениям квантовых чисел L , S и J , соответствуют разные энергетические уровни атома. Электронные состояния атомов характеризуются также магнитными квантовыми числами m_L , m_S и m_J , которые определяют проекции орбитального, спинового и суммарного моментов в заданном направлении. В сферически-симметричном атоме не содержится какое-либо физически выделенное направление осей координат. В связи с этим в отсутствии внешнего магнитного поля энергетические уровни атома, характеризуемые различными значениями магнитных квантовых чисел, совпадают. Говорят, что такие энергетические уровни вырождены по магнитному квантовому числу.

Когда атом оказывается во внешнем магнитном поле \vec{H} , то в направлении вектора \vec{H} можно узнать проекции орбитального, спинового и суммарного моментов электронов. В таком случае вырождение по магнитным квантовым числам снимается – разным значениям m_L , m_S и m_J соответствуют разные уровни энергии. Экспериментально это обнаруживается в том, что спектральные линии парамагнитных атомов в магнитном поле расщепляются. Расщепление энергетических уровней в

магнитном поле было открыто в 1896 году голландским физиком П. Зееманом. Эффект Зеемана обосновывает явление ЭПР.

Для установления физической картины явления ЭПР обговорим, как постоянное магнитное поле \vec{H}_0 и переменное магнитное поле $\vec{H}_1(t)$ влияют на энергетические уровни изолированного парамагнитного атома (или иона). Магнитные свойства атома характеризуются значением квантового числа J – результирующего магнитного момента. В большинстве химических и биологических систем, исследуемых методом ЭПР, орбитальные моменты парамагнитных центров, как правило, либо равны нулю, либо практически не дают вклада в регистрируемые сигналы ЭПР. По этой причине для простоты условимся считать, что парамагнитные свойства образца определяются суммарным спином S всех электронов атома.

В отсутствии внешнего магнитного поля энергия свободного атома не зависит от ориентации спина. При включении внешнего магнитного поля \vec{H}_0 наблюдаем расщепление уровня энергии на $2S + 1$ подуровней, соответствующих различным проекциям суммарного спина S в направлении вектора \vec{H}_0 : $E(m_s) = m_s g \beta H_0$, где m_s – магнитное спиновое квантовое число, которое может принимать значения $m_s = S, S - 1, \dots, -(S - 1), -S$. В простейшем случае парамагнитного центра с одним неспаренным электроном спин $S = 1/2$. Этому значению спина соответствуют два зеемановских уровня энергии с $m_s = +\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, разделенные интервалом энергии $\Delta E = g \beta H_0$ (рис. 8). Если энергия квантов электромагнитного излучения с частотой ν , действующего на систему спинов во внешнем магнитном поле, равна разности энергий между соседними уровнями, т.е. $h\nu = g \beta H_0$, то такое излучение будет вызывать переходы между энергетическими уровнями. В этом случае переменное электромагнитное поле, имеющее магнитную компоненту $\vec{H}_1(t)$, перпендикулярную к статическому полю \vec{H}_0 , с одинаковой вероятностью может индуцировать переходы как снизу вверх, так и сверху вниз. Такие индуцированные

переходы сопровождаются изменением ориентации спинов. Согласно квантовомеханическим правилам отбора, возможны лишь такие переходы, при которых значение магнитного квантового числа изменяется на величину $\Delta m_s = \pm 1$. Такие переходы называются разрешенными. Переход с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением кванта электромагнитного излучения. Переход с верхнего на нижний - к излучению кванта с энергией $\Delta E = g\beta H_0$.

В состоянии термодинамического равновесия населенности нижнего (N_1) и верхнего (N_2) уровней различаются. Согласно распределению Больцмана, $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, где N_1 и N_2 - количество спинов, имеющих значение магнитного квантового числа $m_s = +\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Поскольку нижние энергетические уровни населены больше верхних уровней ($\frac{N_2}{N_1} < 1$), электромагнитное излучение будет чаще индуцировать переходы снизу вверх (поглощение энергии), чем переходы сверху вниз (излучение энергии). Поэтому в целом будет наблюдаться поглощение энергии электромагнитного поля образцом. Такова суть явления ЭПР. Разность энергий соседних зеемановских уровней мала ($\Delta E \ll kT$), поэтому частота излучения соответствует микроволновому или радиочастотному диапазону. ($\lambda \approx 3$ см при $H_0 \approx 260 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$) [30].

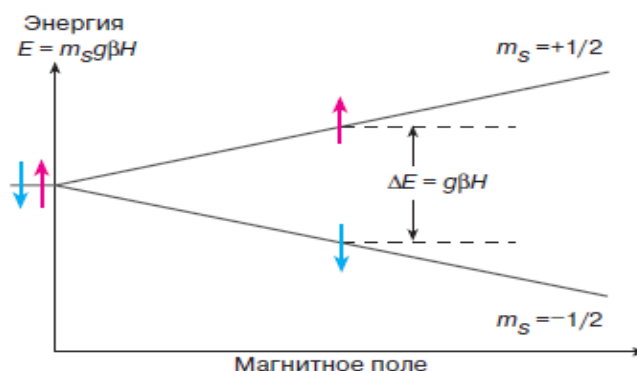


Рис. 8. Расщепление энергетических уровней одиночных электронов в магнитном поле (эффект Зеемана).

Необходимо подчеркнуть особое положение свободных радикалов - молекул, имеющих неспаренные электроны на внешней электронной орбитали, в распределении электронов по уровням энергии. Когда на орбитали имеется парное количество электронов, то, естественно, заселенность энергетических уровней будет одинакова и количество поглощенной энергии электронами будет равно количеству излученной энергии. Поглощение энергии веществом, помещенным в магнитное поле, станет заметно тогда, когда на орбитали будет находиться только один электрон, тогда и говорят о больцмановском распределении электронов между энергетическими уровнями [31].

2.2. Принцип работы ЭПР спектрометра

В случае если на электрон, пребывающем в постоянном магнитном поле, воздействовать электромагнитным излучением СВЧ диапазона с плоскостью поляризации магнитного поля H_0 , перпендикулярной плоскости постоянного поля, то при выполнении условия $h\nu = g\beta H_0$ индуцируются резонансные переходы между двумя уровнями, при которых электрон изменяет свое спиновое состояние (по-другому говоря, спин переворачивается). Ввиду того, что уровни отличаются заселенностью, суммарно этот эффект будет выражаться в виде поглощения энергии электромагнитного поля системой. Главной задачей опыта при наблюдении явления ЭПР является точная регистрация поглощаемой электромагнитной энергии.

Возможно реализовать два приема для наблюдения ЭПР – изменение частоты электромагнитного излучения при неизменяющемся магнитном поле или изменение напряженности поля при неизменяющейся частоте. Так как изменять напряженность магнитного поля в широких пределах на практике гораздо легче, чем частоту электромагнитного излучения, в спектрометрах

ЭПР используется второй прием, и спектр ЭПР изображает зависимость поглощения электромагнитной энергии от величины магнитного поля.

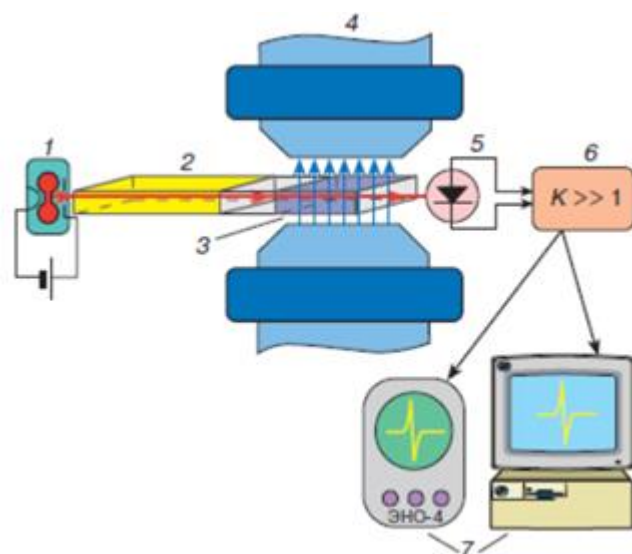


Рис. 9. Схема спектрометра ЭПР.

На рис. 9 представлена схема элементарной установки для регистрации ЭПР. Спектрометры ЭПР состоят из следующих обязательных элементов устройства:

1. Генератор электромагнитного излучения (обычно это устройства, называемые клистронами). В нынешних ЭПР наиболее часто используется излучение трехсантиметрового диапазона СВЧ ($\lambda \approx 3$ см), которое соответствует частоте $\nu \approx 10^{10}$ Гц.
2. Волноводы – полые металлические трубки, которые имеют в сечении прямоугольную форму. Волноводы необходимы для передачи электромагнитного СВЧ-излучения от генератора к образцу и от образца к детектору мощности СВЧ.
3. Объемные резонаторы, концентрирующие внутри себя энергию электромагнитного излучения. Схема расположения силовых линий магнитного и электрического полей в резонаторе показана на рис 10. В центральную часть резонатора помещается исследуемый образец, где имеется пучность переменного магнитного поля.

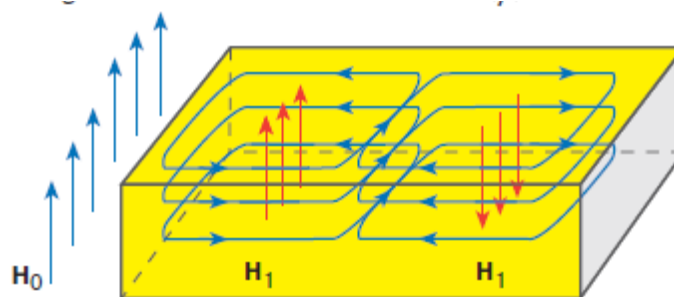


Рис. 10. Распределение силовых линий магнитного (голубые линии) и электрического (красные линии) полей в резонаторе.

4. Электромагнит, в зазоре которого находится резонатор. Меняя ток, протекающий через обмотку электромагнита, можно регулировать напряженность магнитного поля в зазоре электромагнита. Для создания сильных магнитных полей ($H \approx 4000 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$), которые необходимы для создания условий резонанса при использовании коротковолнового излучения СВЧ ($\lambda \approx 2 \text{ мм}$), в настоящее время используют магниты со сверхпроводящим соленоидом.
5. Детектор электромагнитного излучения.
6. Электронный усилитель сигнала, выдаваемого детектором.
7. Регистрирующее устройство (осциллограф, самописец или ЭВМ), на которое подается сигнал ЭПР.

В спектрометрах проходного типа (рис. 9), которые конструктивно более просты, непосредственно регистрируют мощность P излучения СВЧ, попадающего на детектор после прохождения излучения через резонатор с образцом. В то же время измеряют зависимость мощности прошедшего излучения от напряженности поля H_0 , т.е. зависимость $P = P(H_0)$. Если диапазон измерений магнитного поля H_0 включает в себя резонансное значение $H_{\text{рез}}$, то при достижении величины поля $H_0 = H_{\text{рез}}$ мощность излучения, попадающего на детектор, будет уменьшаться (рис.11). Уменьшение тока детектора, называемое сигналом ЭПР, служит свидетельством того, что в исследуемой системе содержатся парамагнитные частицы.

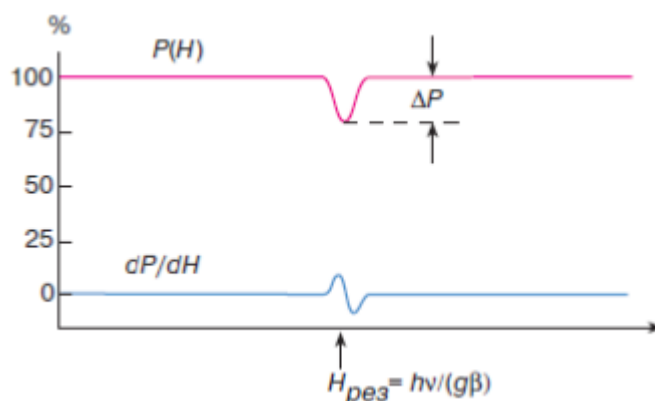


Рис. 11. Зависимость мощности P микроволнового излучения, прошедшего через парамагнитный образец, от напряженности внешнего магнитного поля. Величина ΔP – резонансное поглощение микроволнового излучения (сигнал ЭПР). Голубая кривая – первая производная сигнала ЭПР.

Для увеличения чувствительности спектрометров используют более сложные схемы регистрации сигналов ЭПР. Применяют принцип высокочастотной модуляции поля H_0 , когда на линейно меняющееся поле H_0 накладывается слабое модулирующее поле H_m , изменяющееся по синусоидальному закону. В конечном счете на выходе спектрометра появляется сигнал ЭПР, представляющий собой первую производную поглощения СВЧ от поля H_0 , то есть $\frac{\partial P}{\partial H_0}$. Применение этого и других конструктивных приёмов позволяет существенно повысить чувствительность и разрешающую способность спектрометров ЭПР [29].

2.3. Характеристики регистрируемых спектров

2.3.1. Методика определения g-фактора

Фактор спектроскопического расщепления (g-фактор) – это термин, обозначающий отношение магнитного момента к угловому моменту, был введен немецким физиком Альфредом Ланде для описания атомных спектров.

Положение линии в спектре ЭПР характеризуется величиной g -фактора. Резонансное значение магнитного поля обратно пропорционально g -фактору, $H_{\text{рез}} = hv/(g\beta)$. Измерение величины g -фактора дает важную информацию об источнике сигнала ЭПР. Для свободного электрона $g=2$. С учетом поправки, обусловленной влиянием флуктуаций электрон-позитронного вакуума, эта величина составляет $g = 2,0023$. Так, для органических радикалов спин-орбитальное взаимодействие достаточно мало, и значение g -фактора близко к 2.00232 и обычно не отклоняется от этого значения более чем на несколько сотых. Значительные отклонения g -фактора от чисто спинового значения наблюдаются при наличии достаточно сильного спин-орбитального взаимодействия.

Обычный метод определения g -фактора заключается в сравнении сигналов ЭПР эталонного образца (с заранее точно известным значением g -фактора) с сигналом исследуемого образца. В качестве эталона использовался образец с MgO:Mn^{2+} (сертификат калибровки № 04/910-2012 заводской номер № ОМ 005). Этот эталон демонстрирует шестикомпонентный эквидистантный спектр, что позволяет эффективно и более точно калибровать g -фактор (рис. 12).

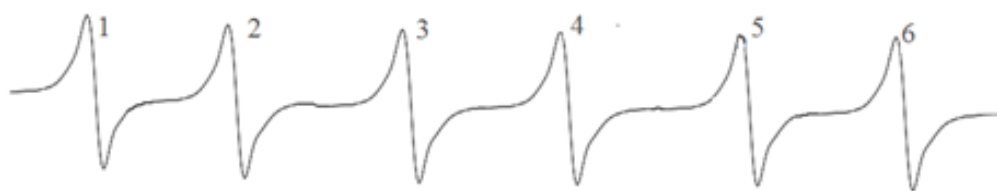


Рис. 12. Спектр эталонного образца MgO:Mn^{2+} .

Зарегистрировав спектр исследуемого образца при той же настройке развертки прибора, что и спектр эталона, обнаруживаем, что сигнал ЭПР исследуемого образца располагается между третьей и четвертой компонентами в спектре иона двухвалентного марганца. Значения g -факторов третьей и четвертой компоненты эталона являются табличными ($g_3=2.0314$, $g_4=1.9812$).

Для расчета значения g-фактора образца измеряются положения третьей и четвертой компоненты спектра эталонного образца и положение спектра исследуемого образца.

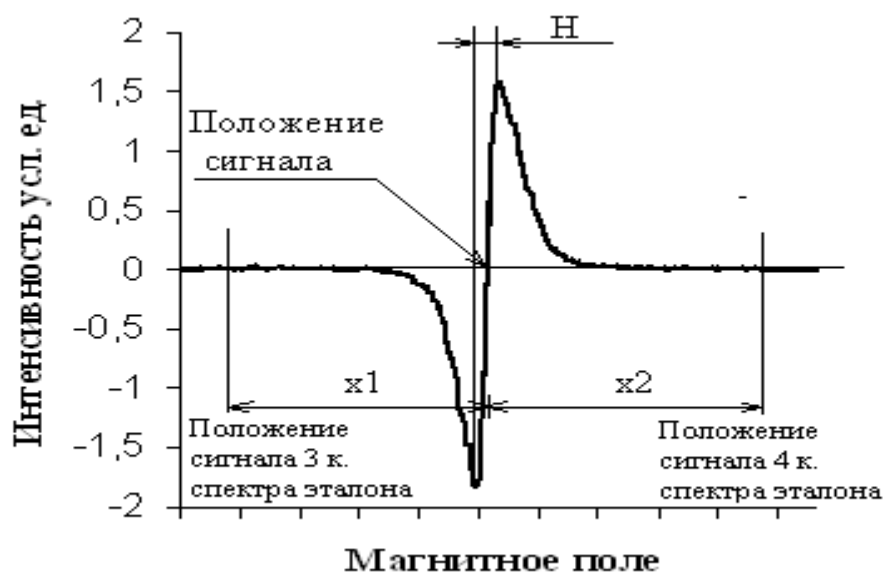


Рис. 13. Спектр исследуемого образца.

Дальнейшие расчеты проводятся по формуле:

$$g = g_3 \cdot g_4 \cdot \frac{x_1 + x_2}{g_3 \cdot x_1 + g_4 \cdot x_2},$$

где $g_3 = 2.0314$, $g_4 = 1.9812$ - значение g-фактора 3-ей и 4-ой компоненты спектра эталона;

x_1 - разность положений сигналов исследуемого образца и третьей компоненты спектра эталона;

x_2 - разность положений четвертой компоненты спектра эталона и исследуемого образца (рис. 13).

2.3.2. Методика определения ширины спектра

Сигналы ЭПР имеют определенную ширину спектральной линии. В следствие того, что зеемановские уровни энергии, между которыми происходят резонансные переходы, не являются бесконечно узкими линиями. Если в результате взаимодействия неспаренных электронов с другими

парамагнитными частицами и решеткой эти уровни оказываются размытыми, то условия резонанса могут реализоваться не при одном значении поля H_0 , а в некотором интервале полей. Чем сильнее спин-спиновое и спин-решеточное взаимодействия, тем шире спектральная линия. Ширина одиночной линии ЭПР обратно пропорциональна временам спин-решеточной (τ_1) и спин-спиновой (τ_2) релаксации (следует из соотношения неопределенностей Гейзенберга $\Delta E \geq \frac{\hbar}{\Delta t}$):

$$\Delta H \sim \tau_1^{-1}, \tau_2^{-1}$$

Уширение линии за счет *спин-решеточной* релаксации возникает в силу взаимодействия парамагнитного центра с тепловыми колебаниями решетки. Энергия, поглощаемая парамагнитным центром, передается безызлучательно в решетку, из-за чего время жизни на возбужденном уровне сокращается. При этом возникает уширение. Благодаря спин-решеточным взаимодействиям, в принципе, возможно наблюдение ЭПР. Поглощение электромагнитной энергии при ЭПР происходит из-за того, что заселенность нижнего энергетического уровня выше, чем верхнего. При ЭПР эти заселенности выравниваются и, если бы не было спин-решеточной релаксации, поглощение, начиная с некоторого момента времени, должно прекратиться (явление «насыщения»). Благодаря спин-решеточным взаимодействиям происходят безызлучательные переходы с верхнего уровня на нижний и создаются условия для нового поглощения. Чем слабее спин-решеточные взаимодействия, тем сильнее тенденция к насыщению.

Изменение ширины линии возможно также за счет *спин-спиновых* взаимодействий резонансного типа. Они осуществляются между тождественными парамагнитными частицами, имеющими эквидистантные уровни в магнитном поле, и приводят к переходам, которые эквивалентны обмену квантами между соседними парамагнитными центрами. В результате этого обмена время жизни отдельного центра уменьшается; это время жизни связывают со «временем спин-спиновой релаксации» - τ_2 .

Среди механизмов уширения линий следует упомянуть следующие: диполь-дипольное взаимодействие; анизотропия g-фактора; динамическое уширение линии и спиновый обмен [31].

ΔH - ширина измеряется в единицах магнитного поля - гауссах (Гс) или миллитеслах (мТл).

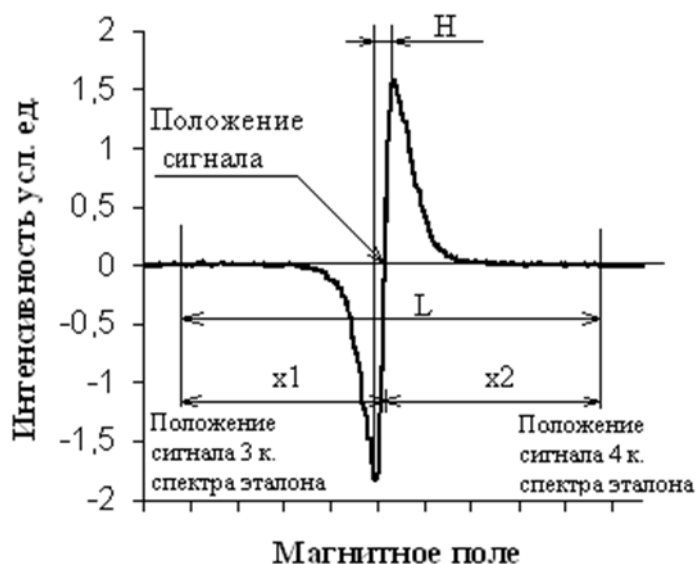


Рис. 14. Спектр исследуемого образца.

Для расчета ширины спектра ΔH делается измерение положения 3 и 4 компоненты спектра эталона, а также положений максимума и минимума сигнала ЭПР исследуемого образца. Дальнейшие расчеты производятся по формуле:

$$\Delta H = \frac{8,676}{L} \cdot H (\text{мТл}), \text{ где}$$

L - разность положений четвертой и третьей компоненты спектра эталона $L = x_4 - x_3$;

H - разность положений максимума и минимума исследуемого сигнала (рис. 14);

значение 8,676 - расстояние между 3 и 4 компонентой спектра эталона в мТл.

Помимо ширины и интегральной интенсивности одиночная симметричная линия в спектре ЭПР характеризуется формой. Математическое описание теории релаксации позволяет вывести два крайних

случая формы линии в ЭПР спектрах. Они описываются уравнениями Гаусса и Лоренца (рис. 15).

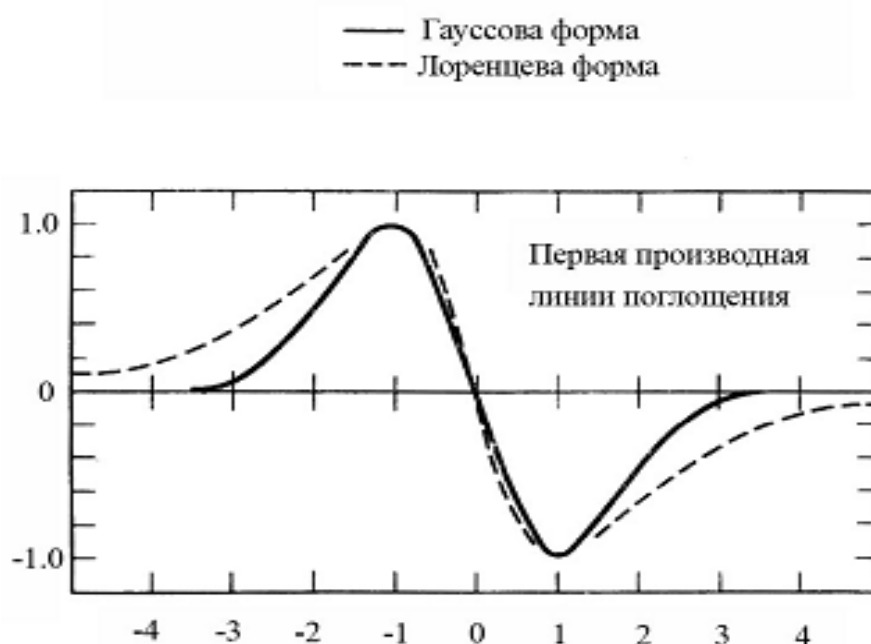


Рис. 15. Сопоставление линий Гаусса и Лоренца при одинаковых величинах максимальной интенсивности в спектрах ЭПР

В экспериментальной практике в ЭПР спектрах, как правило, не бывает чисто гауссовых или чисто лоренцевых линий. Чаще всего резонансная кривая имеет лоренцеву форму в середине и гауссову – на краях.

2.3.3. Методика определения концентрации парамагнитных центров

Сигнал ЭПР является первой производной от линии поглощения. Площадь под линией поглощения пропорциональна концентрации парамагнитных частиц в образце. Следовательно, концентрация парамагнитных центров пропорциональна первому интегралу под линией поглощения или второму интегралу от спектра ЭПР. Когда два сигнала имеют одинаковую ширину, концентрации парамагнитных центров соотносятся как амплитуды сигналов линии поглощения.

Чтобы определить концентрацию парамагнитных центров применяют метод сравнения с эталоном. При этом осуществлялась запись 3-ей компоненты спектра эталона и спектр исследуемого образца. Методом двойного интегрирования находится интегральная интенсивность сигнала, которая затем нормируется на постоянную усиления прибора. Нормировка необходима для приведения интегральной интенсивности эталона и исследуемого сигнала к единому масштабу. Дальнейшие расчеты производятся по формуле:

$$N = \frac{5 \cdot 10^{13}}{S_{\text{эталона}}} \cdot S, \text{ где}$$

$S_{\text{эталона}}$ - интегральная интенсивность третьей компоненты спектра эталона;

S - интегральная интенсивность сигнала исследуемого образца;

$5 \cdot 10^{13}$ - концентрация парамагнитных центров, относящаяся к 3-ей компоненте спектра эталона.

Вычисленные по формуле значения концентрации нормируются на массу исследуемого образца.

2.4. Методика оценки погрешности измерений

Для определения случайной погрешности измерений производилось многократная запись одного спектра при одинаковых настройках прибора. После этого записанные спектры обрабатывались по единому алгоритму. Случайная ошибка вычислялась по формуле:

$$\delta = \frac{\sqrt{(x_i - \bar{x})^2}}{n - 1}$$

где x_i - измеряемый параметр, $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ - среднее значение измеряемого параметра, n – количество измерений.

2.5. Подготовка образцов. Методика проведения эксперимента

Исходным материалом служила частично кристаллическая пленка ПВДФ марки Ф-2МЭ толщиной 60 мкм, предоставленная ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург.

Перед ДГФ все заготовки в течение 30 минут промывались в ультразвуковой ванне сначала в ацетоне, а затем в дистиллированной воде. Далее заготовки одновременно помещались в дегидрофторирующую смесь и находились в ней определенное количество часов. Объем смеси составлял 200 мл. Смесь была приготовлена по методике, описанной в работе [17], и состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном соотношении 1:9. После ДГФ все образцы снова промывались в ультразвуковой ванне аналогичным образом.

Измерения сигнала ЭПР проводились при помощи радиоспектрометра отечественного производства РЭ–1306 (рис. 16). Данный прибор был модернизирован и оснащен цифровой системой сбора данных на персональный компьютер. Это помогло значительно ускорить и упростить процесс записи и обработки спектров ЭПР.

Исследуемый образец помещался в стеклянную пробирку, а пробирка – в резонатор спектрометра РЭ-1306 и производилась запись сигнала ЭПР. Спектр ЭПР записывался каждые 10 минут в течение 6 часов, а затем каждый день на протяжении 3-х недель.



Рис. 16 Внешний вид спектрометра ЭПР - РЭ 1306.

Для уменьшения приборной погрешности измерений интенсивности сигнала (Н., изменение общего усиления прибора, вызванное изменением добротности резонатора) одновременно с сигналом ЭПР исследуемого образца записывался сигнал эталона. В качестве эталона был взят монокристалл $CuSO_4$ (рис. 17), сигнал ЭПР которого представляет собой широкий однокомпонентный спектр. Измерялась интенсивность сигнала исследуемого и эталонного образца, затем находилось отношение $\frac{I_{об}}{I_{эт}}$, где $I_{об}$ – интенсивность сигнала ЭПР образца, $I_{эт}$ – интенсивность сигнала эталона.

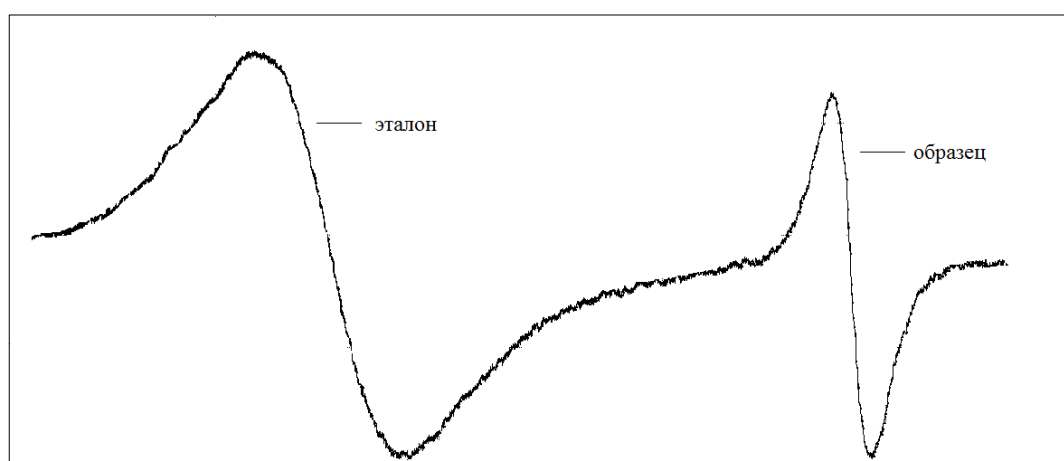


Рис. 17. Запись спектра эталонного и исследуемого образца.

После завершения эксперимента происходила обработка результатов. Для установления зависимости интенсивности сигнала ЭПР от времени хранения на воздухе образцов с различной продолжительностью дегидрофторирования осуществлялась нормировка на массу исследуемого образца. Непосредственно перед экспериментом измерялась масса пустой пробирки, а затем масса пробирки с образцом. Разность этих масс равна массе образца.

2.6. Метод ИК спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии считается универсальным физико-химическим методом, который используется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений.

Химические связи в молекулах пребывают в колебательном движении. Колебательная энергия молекул квантована, это значит, что поглощаемая энергия изменяется не непрерывно, а скачкообразно. В следствие этого колебательный (инфракрасный) спектр молекулы представляет собой ряд пиков (полос поглощения), отвечающих разным колебательным энергетическим переходам.

Молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N$ степеней свободы – это число независимых параметров, чтобы описать положение всех атомов молекулы в декартовых координатах (x, y, z). В нелинейной молекуле из всех $3N$ независимых параметров три степени свободы отводится на поступательное движение молекулы как целого и три на вращательное движение молекулы вокруг ее главных осей. Оставшиеся $3N-6$ степеней свободы являются так называемыми нормальными колебаниями – независимыми повторяющимися сами по себе движениями молекулы.

В ИК-спектроскопии центральным является понятие характеристичности нормальных колебаний, т.е. соответствия их

определенным группам атомов. Характеристичным по частоте является нормальное колебание атомной группировки, частота которого сохраняется постоянной для ряда структурно родственных молекул, содержащих данную группировку. Характеристичность по частоте проявляют колебания многих групп в органических соединениях, например, C=O, C=C, O–H, C–H и др. Именно характеристичность колебаний позволяет использовать ИК-спектроскопию для идентификации органических соединений.[32]

Нормальные колебания разделяют на валентные ν и деформационные δ . В случае валентных колебаний наблюдается изменение длины связи вдоль ее оси, при этом отличают валентные симметричные и асимметричные колебания (рис. 18 а,б). Деформационные колебания сопровождаются изменением угла между связями (рис. 18 в).

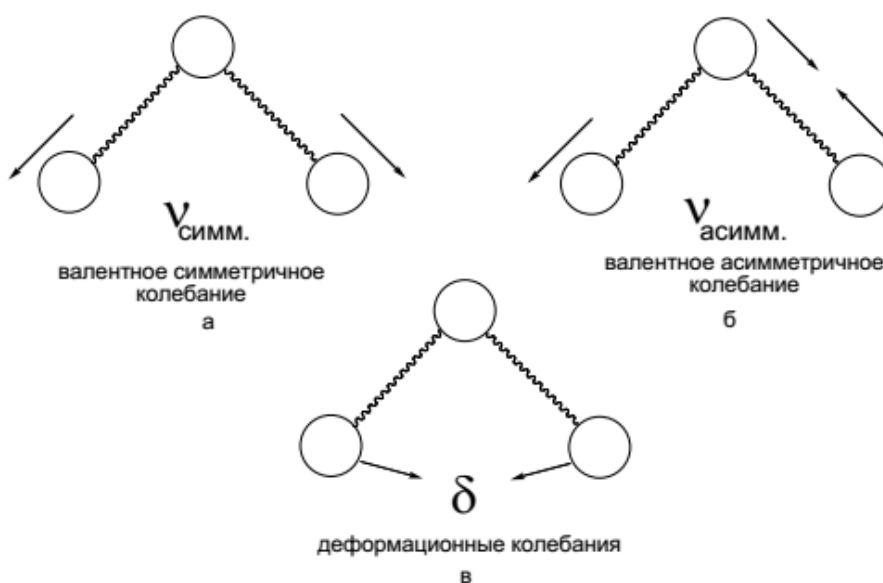


Рис.18 Виды нормальных колебаний

Существуют таблицы характеристических частот, в силу которых многие полосы ИК-спектра могут быть отнесены к конкретным функциональным группам, входящим в состав молекулы.

Благодаря инфракрасной спектроскопии удастся идентифицировать пространственные и конформационные изомеры, изучать внутри- и межмолекулярные взаимодействия, характер химических связей, распределение зарядов в молекулах, фазовые превращения, кинетику

химических реакций, регистрировать короткоживущие (время жизни до 10^{-6} с) частицы, уточнять отдельные геометрические параметры, получать данные для вычисления термодинамических функций и др.

Важный этап исследований - интерпретация спектров, т.е. выявления формы нормальных колебаний, распределения колебательной энергии по степеням свободы, выделение значимых параметров, определяющих положение полос в спектрах и их интенсивности.

Любая асимметрия ведет к изменению интенсивности. Метод ИК незаменим, чтобы отследить малейшие изменения, происходящие в веществе.

2.7. Принцип работы ИК спектрометра

Типичная оптическая схема фурье-спектрометра использует интерферометр Майкельсона (рис. 19). Свет, проходя через диафрагму, падает на коллиматорное зеркало и параллельным пучком выходит на светоделитель. Светоделитель – это прозрачная плоскопараллельная пластина с покрытием.

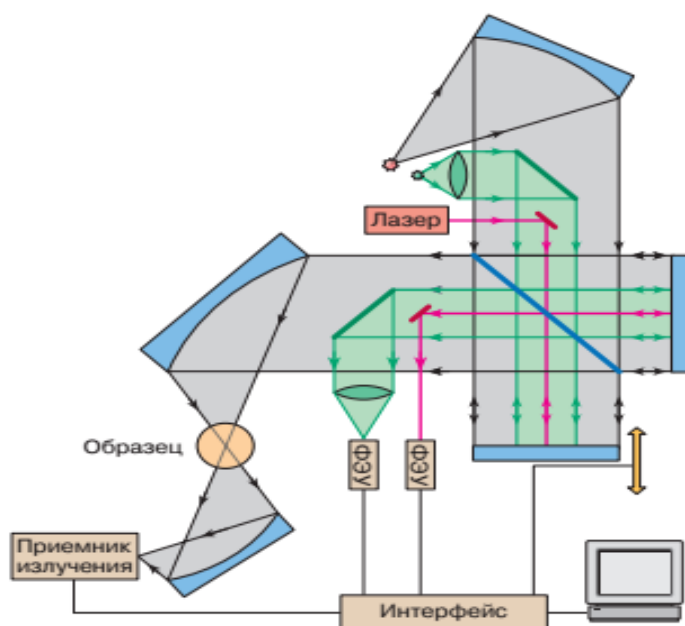


Рис.19 Общая схема Фурье-спектрометра

В фурьеспектрометрах используют сменные светоделители, поскольку для эффективной работы прибора необходимо, чтобы светоделитель отражал и пропускал ровно по 50% света и не имел поглощения во всей спектральной области прибора, что в свою очередь реализовать особенно трудно в ИК области спектра. Область работы каждого светоделителя может быть достаточно широкой: она обычно допускает пятикратное изменение длины волны, что гораздо больше, чем для призм или дифракционных решеток. В области низких частот, когда длина волны превышает 25 мкм (микроволновая область), в качестве светоделителей используют полимерные пленки.

Прошедший и отраженный пучки после светоделителя попадают на отражающие зеркала, поверхность которых не может отклоняться от идеальной более чем на $1/20$ длины волны, отвечающей коротковолновой границе работы прибора. В настоящее время используют не плоские пластины, а тетраэдрические отражатели, которые состоят из трех взаимно перпендикулярных пластин. Именно подобная конструкция позволила понизить требование к стабильности, т.к. для тетраэдрического отражателя падающий и отраженный лучи остаются параллельными при его наклонах.

Излучение из интерферометра фокусируется зеркальным объективом в месте, куда помещается образец, если исследуются спектры поглощения. Затем свет фокусируется на приемнике излучения. Важным элементом оптической схемы является система измерения разности хода между зеркалами интерферометра (на рис. 19 обозначена красным цветом). Для этой цели в него вводится излучение одномодового лазера (обычно это лазер He–Ne), которое в прецизионных приборах дополнительно стабилизируется. После прохождения через интерферометр монохроматический пучок генерирует при движении зеркала синусоидальный сигнал на специальном приемнике. Период синусоиды равен длине волны лазерного излучения λ_{las} . Этот сигнал после преобразования используется в создании командных импульсов для считывания показаний с приемника излучения в приемно-

усилительной системе интерферометра при смещении подвижного зеркала на расстояние, равное λ_{las} или кратное этой величине. Благодаря такой системе фурье-спектрометр становится прибором с высокой точностью измерений частот спектральных линий, причем точность определяется точностью определения частоты генерации опорного лазера.

Порой в схему встраивается еще один интерферометр – интерферометр белого света (обозначен на рис. 19 зеленым). Он используется для определения нулевой разности хода между зеркалами. Дело в том, что для излучения с широким спектральным составом при нулевой разности хода световые колебания всех частот при сложении пучков на выходе интерферометра будут иметь одну и ту же фазу в разных пучках и в этом случае будут складываться амплитуды световых колебаний. Если разность хода велика, разности фаз колебаний для разных частот будут практически случайными и тогда складываются энергии волн с разными частотами, что дает вдвое меньшую освещенность на приемнике излучения, чем в случае сложения амплитуд. По этой причине при перемещении подвижного зеркала в сигнале с приемника интерферометра белого света при нулевой разности хода возникает резкий пик, по максимуму которого положение нулевой разности хода определяется очень точно [33].

2.9. Описание образца. Методика проведения эксперимента

Исследуемый образец синтезирован методом химического ДГФ продолжительностью 30 минут по методике, описанной в [22]. Исходным материалом служила пленка ПВДФ марки Ф-2МЭ толщиной 20 мкм, предоставленная ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург). Дегидрофторирующая смесь состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном соотношении 1:9. Сразу после ДГФ образец последовательно промывался в ацетоне и этаноле. Регистрация ИК-спектров после ДГФ производилась регулярно в течение более 500000 минут с

помощью спектрометра фирмы Shimadzu модель IRAffinity-1 (рис.20) в геометрии на пропускание в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹.



Рис.20 спектрометр Shimadzu модель IRAffinity-1.

Наиболее частые измерения проводились в течение нескольких первых часов после синтеза. Кроме того, было предусмотрено 19 дополнительных измерений в течение нескольких минут при регистрации спектров 48 и 52 (228035 и 268296 мин) для оценки ошибок при изучении параметров спектров. Они оказались пренебрежительно малыми. Хранение образца на всем протяжении измерений происходило в темноте в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

III. Результаты и обсуждение

3.1. Кинетика релаксации спиновых центров в образцах химически модифицированного ПВДФ

Экспериментально изучена кинетика релаксации спиновых центров в образцах химически модифицированного ПВДФ.

На рис. 21 представлены результаты измерений при атмосферном давлении и неограниченном доступе воздуха к образцу кинетики уменьшения концентрации ПМЦ трёх образцов, синтезированных химическим ДГФ в течение 1, 3 и 15 часов (данные обозначены соответственно треугольниками, кружками и квадратами). В целях наглядности использован логарифмический масштаб для обеих координатных осей. Из рисунка следует, что с увеличением продолжительности синтеза происходит рост концентрации ПМЦ. Данный факт свидетельствует об увеличении количества незамкнутых связей, образующихся в результате реакции ДГФ. При измерениях образцов в атмосфере воздуха происходит уменьшение сигнала ЭПР. Последний эффект может быть следствием разрушения образовавшихся радикалов в результате их рекомбинации и образования кратных углерод-углеродных связей, либо в результате присоединения к незамкнутой связи молекул, содержащихся в воздухе, в частности, кислорода или водяного пара (гидроксильных групп) [34].

Характер уменьшения ЭПР поглощения имеет монотонный, но неравномерный характер. Для анализа кинетических кривых, характеризующих зависимость концентрации ПМЦ от продолжительности хранения, использован оригинальный метод, основанный на сравнении экспериментальных данных с модельной зависимостью, получаемой интегрированием дифференциальных уравнений, описывающих элементарные акты распада и/или рекомбинации (релаксации) ПМЦ. Такой

анализ продемонстрировал наличие в образцах, по меньшей мере, четырёх разных типов ПМЦ, отличающихся скоростями распада/рекомбинации. Превращения ПМЦ трёх из этих типов являются реакциями первого порядка. Концентрация ПМЦ четвёртого типа в пределах погрешности эксперимента не зависит от времени. Таким образом, модельные зависимости $I = f(t)$ являются суперпозициями трёх экспонент и одной константы. Параметрами каждой из экспонент являются величины концентрации ПМЦ каждого типа I_{0i} в начальный момент времени и вероятность k_i распада/рекомбинации соответствующего центра за единицу времени:

$$I = I_{01} \cdot e^{-k_1 t} + I_{02} \cdot e^{-k_2 t} + I_{03} \cdot e^{-k_3 t} + I_c \quad (1)$$

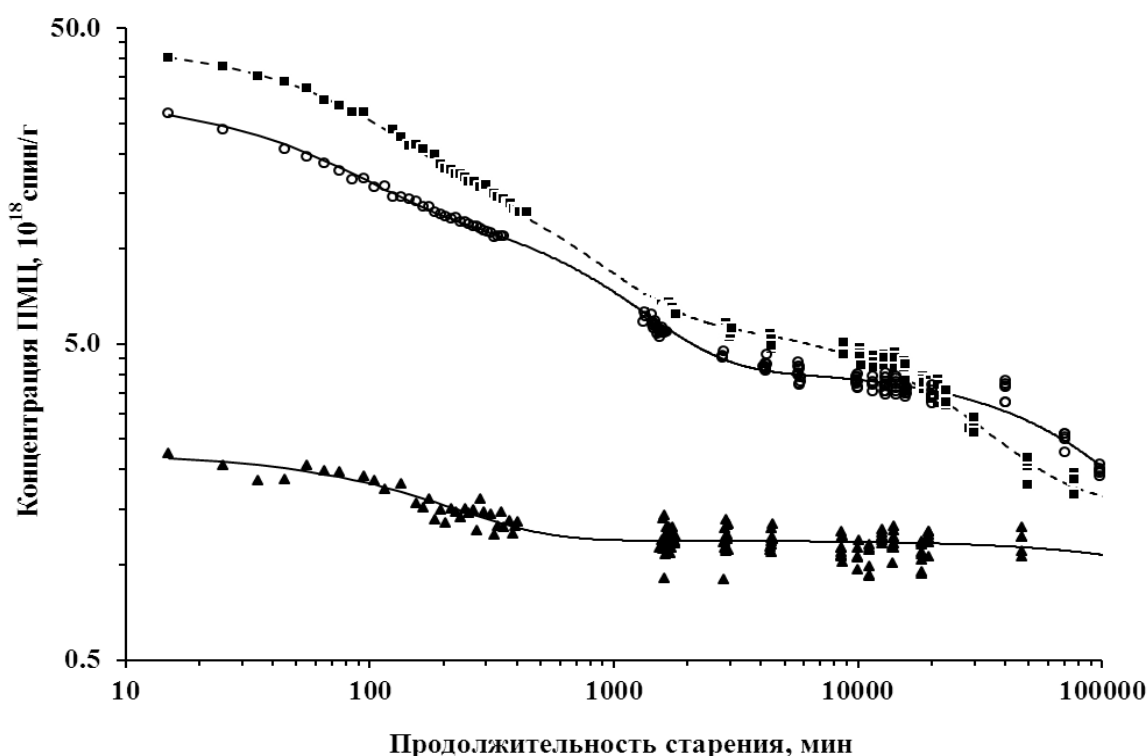


Рис.21. Зависимости концентрации ПМЦ от продолжительности хранения трёх образцов, синтезированных химическим ДГФ в течение 1 (▲), 3 (○) и 15 (■) часов. Сплошными и штриховой линиями показаны модельные зависимости, параметры которых позволяют достичь наилучшего соответствия экспериментальным данным.

Параметры уравнения (1), при которых экспериментальные точки и модельные зависимости наилучшим образом соответствуют друг другу, приведены в таблице 1. Малая интенсивность сигнала ЭПР образца, синтезированного в течение 1 часа, приводит к большой погрешности измерения вариаций парамагнетизма при хранении. Поэтому значения параметров, характеризующих соответствующую модельную зависимость, являются наименее надёжными. Отношения же параметров I_{01} , I_{02} , I_{03} и I_c для двух остальных модельных кривых близки. Эти отношения приведены в последней строке таблицы 1. Их величины показывают, что концентрация парамагнитных центров каждого из четырёх типов в образце с продолжительностью ДГФ 15 часов приблизительно в 1,3-2 раза превышает таковую в образце, синтезированном в течение 3 часов. Этот факт может свидетельствовать о том, что ПМЦ четырёх разных типов при различных продолжительностях химического синтеза образуются в пропорциональных количествах. Близкие порядки величин параметров k_i с одинаковыми i для разных образцов дают основания считать, что при ДГФ различной продолжительности образуются одни и те же три типа парамагнитных центров, концентрации которых убывают при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ.

Таблица 2

Параметры модельных зависимостей, позволяющие достичь наилучшего соответствия экспериментальным данным

Продолжительность ДГФ, час	$I_{01}, 10^{18}$ спин/г	$k_1, 10^{-2}$ мин ⁻¹	$I_{02}, 10^{18}$ спин/г	$k_2, 10^{-3}$ мин ⁻¹	$I_{03}, 10^{18}$ спин/г	$k_3, 10^{-5}$ мин ⁻¹	$I_c, 10^{18}$ спин/г
1	1,1	0,54	1,2	~0,001	~0		~0
3	16,0	1,6	10,0	1,1	3,4	1,0	0,8
15	25,1	1,2	13,6	1,7	4,5	4,3	1,6
Отношение I_{15}/I_3	1,57		1,36		1,32		1,99

. В качестве примера на рис. 22 показано, как изменяется концентрация каждого типа парамагнитных центров со временем старения образца с 15-часовой химической обработкой.

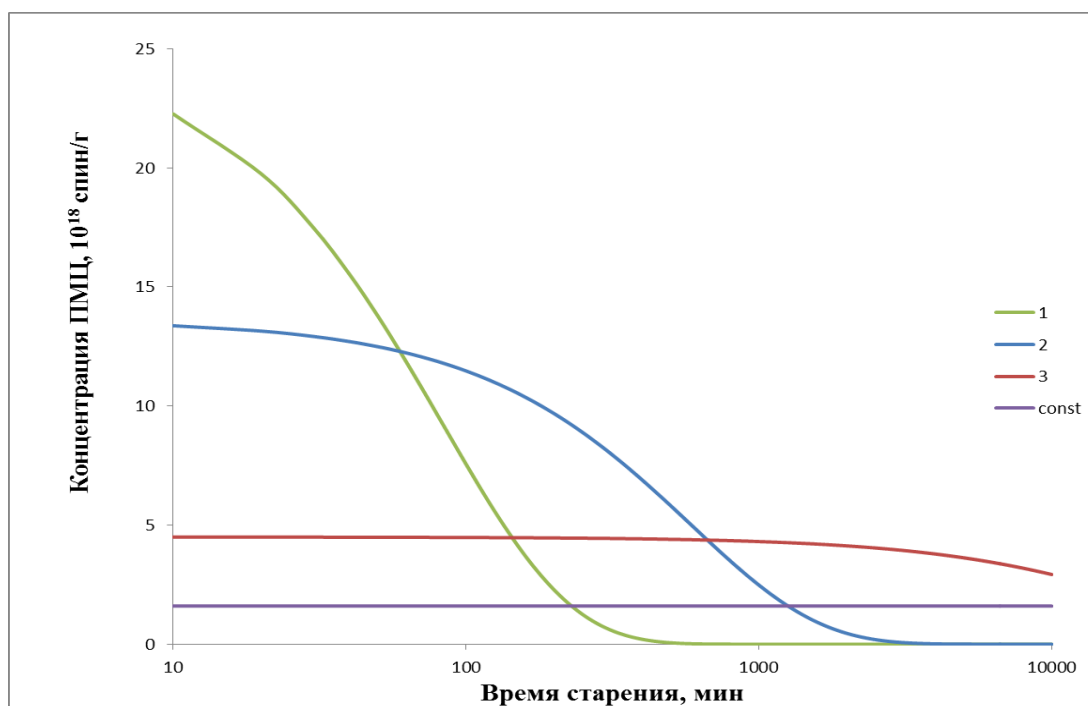


Рис.22. Зависимость концентрации разных типов ПМЦ (1,2,3, const) от времени старения образца с ДГФ 15 часов.

3.2. Эволюция ИК спектров химически модифицированного поливинилиденфторида при долговременном хранении

Сравнительный анализ формы спектров исходной пленки ПВДФ и синтезированного образца спустя различные промежутки времени после прекращения воздействия дегидрофторирующей смеси (рис. 23) показал частичное уменьшение интенсивности колебаний в области $400-800\text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям CF_2 связей. В то же время имеются спектральные интервалы, в которых изменения, обусловленные химическим ДГФ более существенны. Эти факты свидетельствует о карбонизации лишь доли исходного полимера.

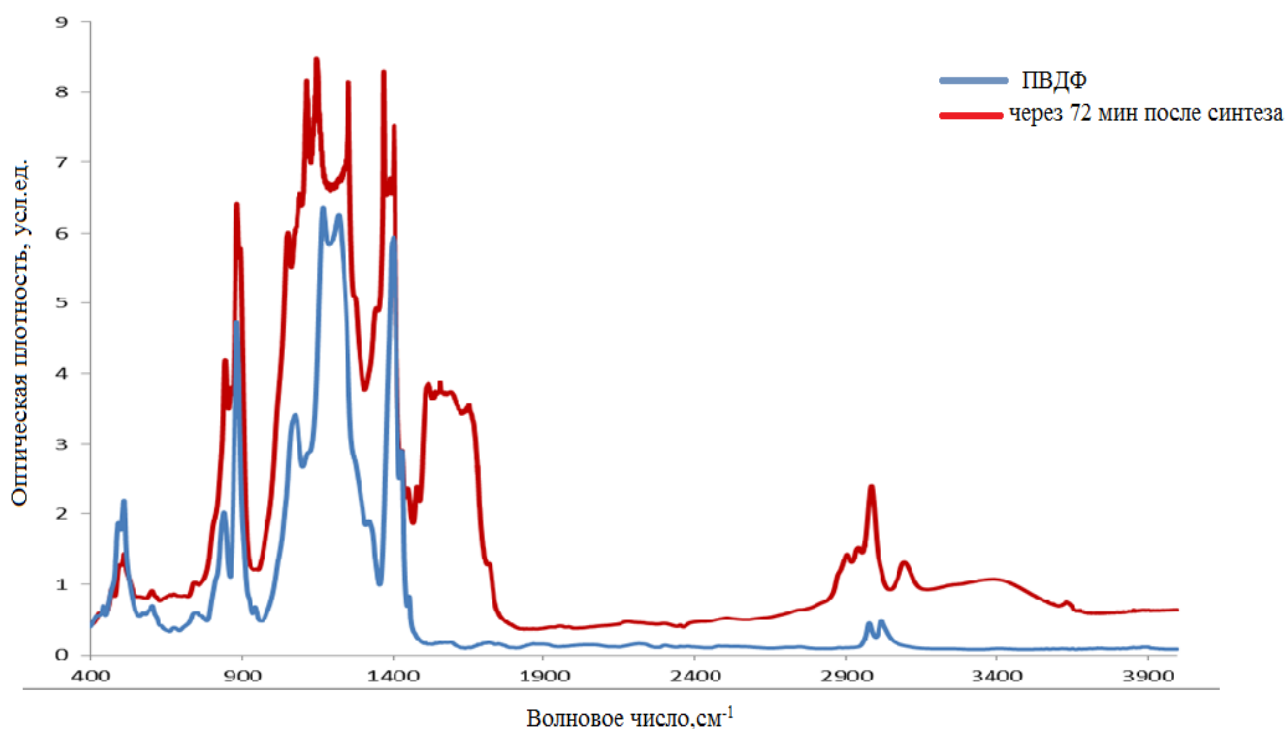


Рис. 23 ИК спектр ПВДФ и синтезированного образца.

Наиболее ярко модификация формы ИК спектров, инициированная ДГФ, проявляется в областях волновых чисел $2500-3800\text{ см}^{-1}$ (CH и OH связи) и $1450-1800\text{ см}^{-1}$ (двойные углерод-углеродные и углерод-кислородные связи, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$).

В первой области при карбонизации вместо дублетной линии симметричных и асимметричных валентных колебаний CH_2 групп,

характерной для исходного ПВДФ, в первом же спектре, полученном через 19 минут после синтеза, наблюдается мощная полоса поглощения (рис. 24).

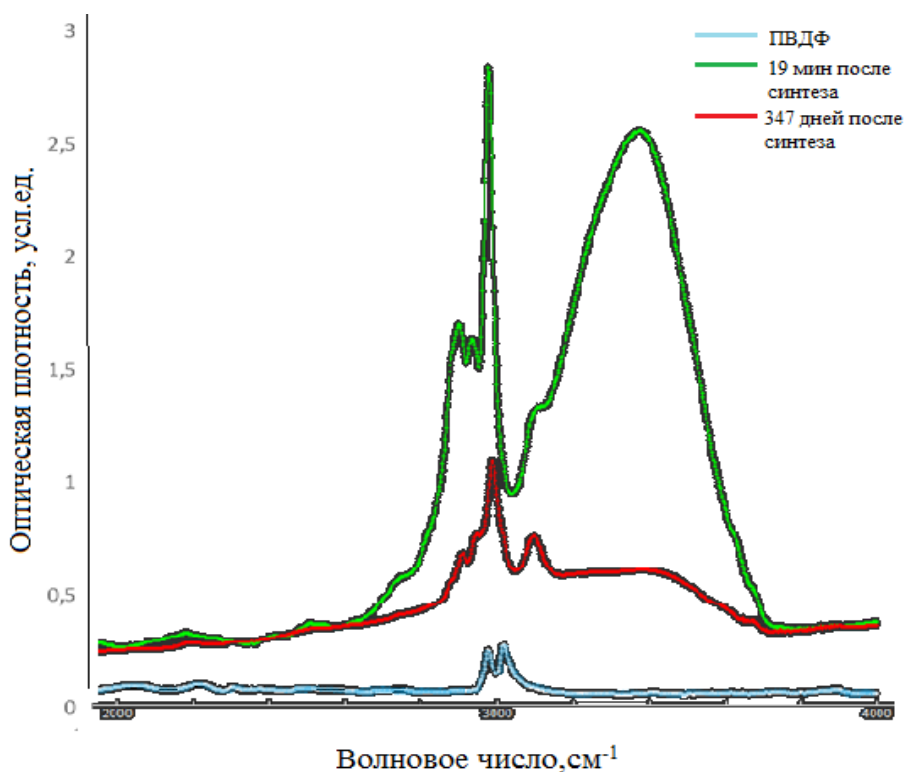


Рис. 24 ИК спектры ПВДФ и исследуемого образца с различной продолжительностью старения.

Чтобы установить, как изменяется поглощение СН и ОН связей с продолжительностью старения образца, следует вычислить значения площадей полос поглощения. Для вычисления площади использовалась программа ELSDF. После загрузки спектров в формате GSP и выделения области 2500-4000 cm^{-1} , вычитаем линейный фон, записываем рассчитанное программой значение площади под кривой поглощения СН и ОН связей (рис. 25). Затем выделяем область 2500-3200 cm^{-1} , вычитаем линейный фон в этом интервале и получаем значение площади под кривой поглощения СН связей. Для вычисления площади полосы поглощения ОН связей нужно из первой площади вычесть вторую.

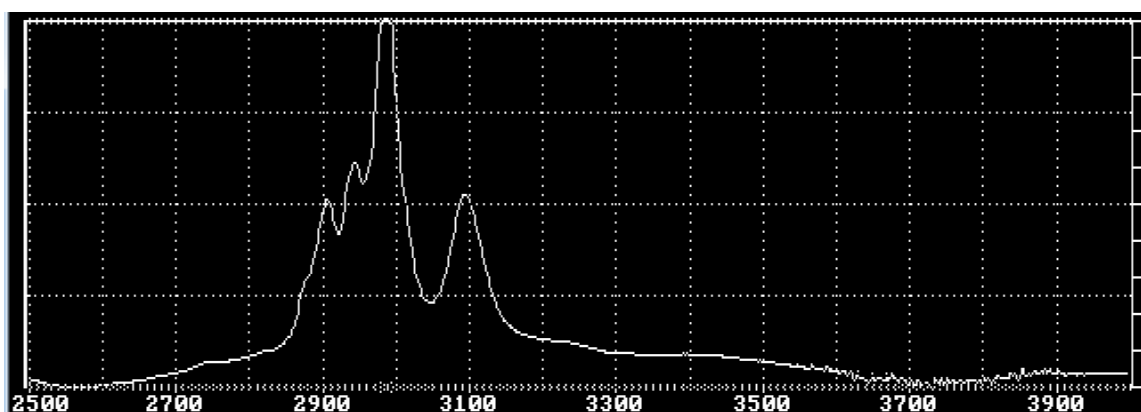


Рис. 25 Исследуемая область спектра в программе ELSDF после вычитания фона в интервале частот 2500-3200 см^{-1} .

Отметим, что при старении образца в интервале 19-80 минут форма разностного спектра подобна таковой спектра жидкого этанола в области 2500-4000 см^{-1} (рис. 26). Этот факт свидетельствует о быстром испарении этанола из исследуемого образца на начальных стадиях его старения.

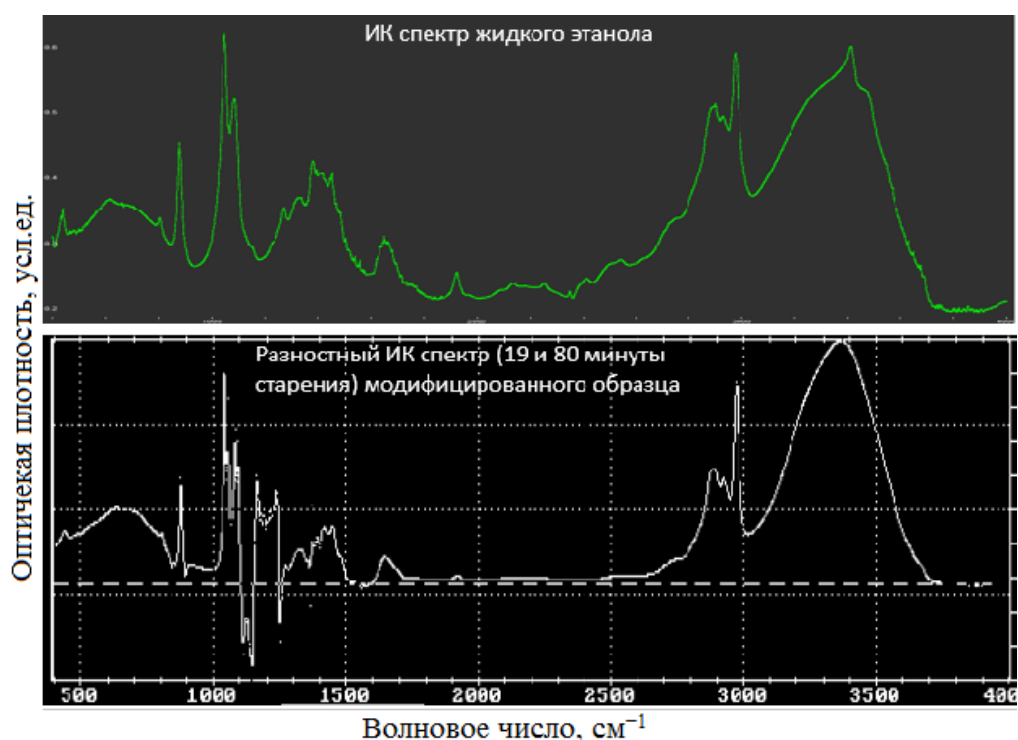


Рис. 26 Сравнение разностного ИК спектра исследуемого образца со спектром жидкого этанола.

Анализ изменения с продолжительностью старения образца значений площадей СН и ОН групп относительно первоначальных, принятых за единицу, показал, что с 19 до 220 минуты скорость уменьшения поглощения в широкой полосе валентных колебаний ОН-групп в шесть раз выше, чем у

полосы СН (рис. 27). Данный факт подтверждает вывод об испарении жидкого этанола, оставшегося в синтезированном образце после финитной промывки, а также свидетельствует о прикреплении этокси групп $-O-CH_2-CH_3$ к карбонизированным фрагментам углеродного скелета.

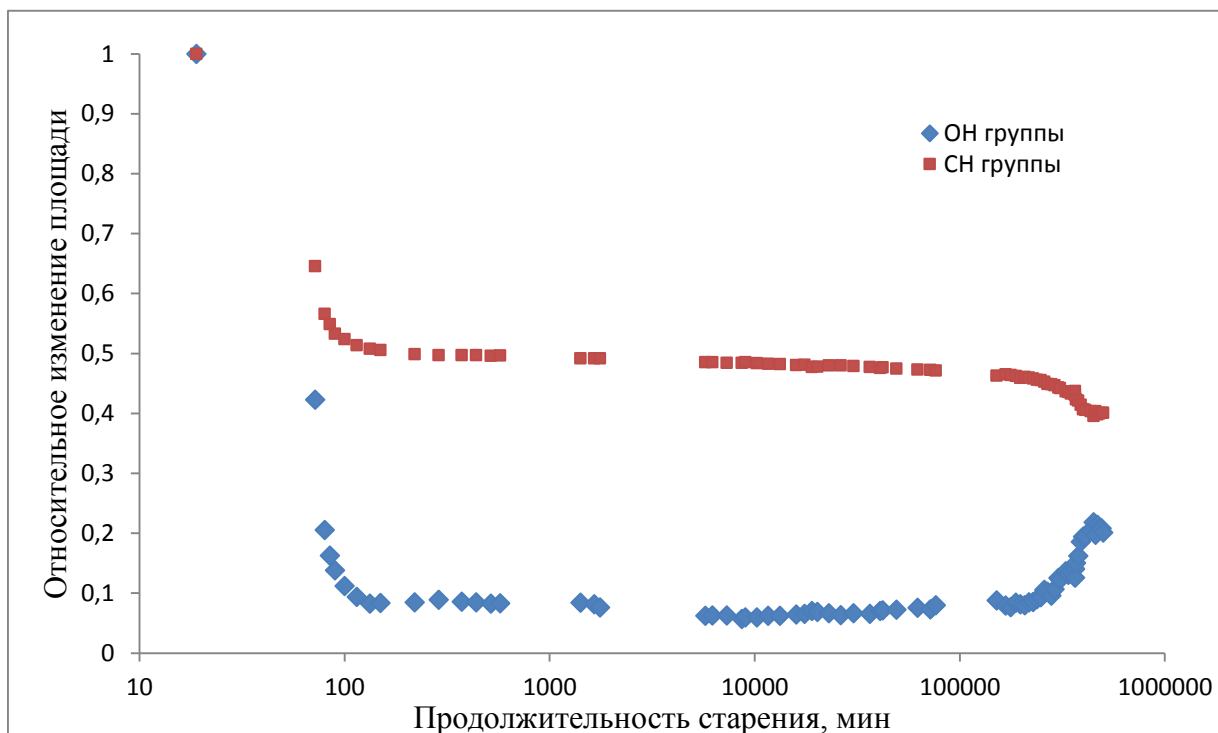


Рис. 27 Относительные изменения площадей СН и ОН групп в ходе старения образца.

По мере дальнейшего старения образца интенсивность полосы СН монотонно уменьшается до 40% в сравнении с первым спектром (19 мин), а широкой полосы ОН при проставии свыше 10000 мин постепенно увеличивается (рис. 28).

Эти изменения формы спектров, скорее всего, связаны с деструкцией этокси групп в результате их окисления в атмосфере воздуха, а также с накоплением жидкой воды при старении карбонизированного слоя вещества вследствие увеличения его пористости и гигроскопичности.

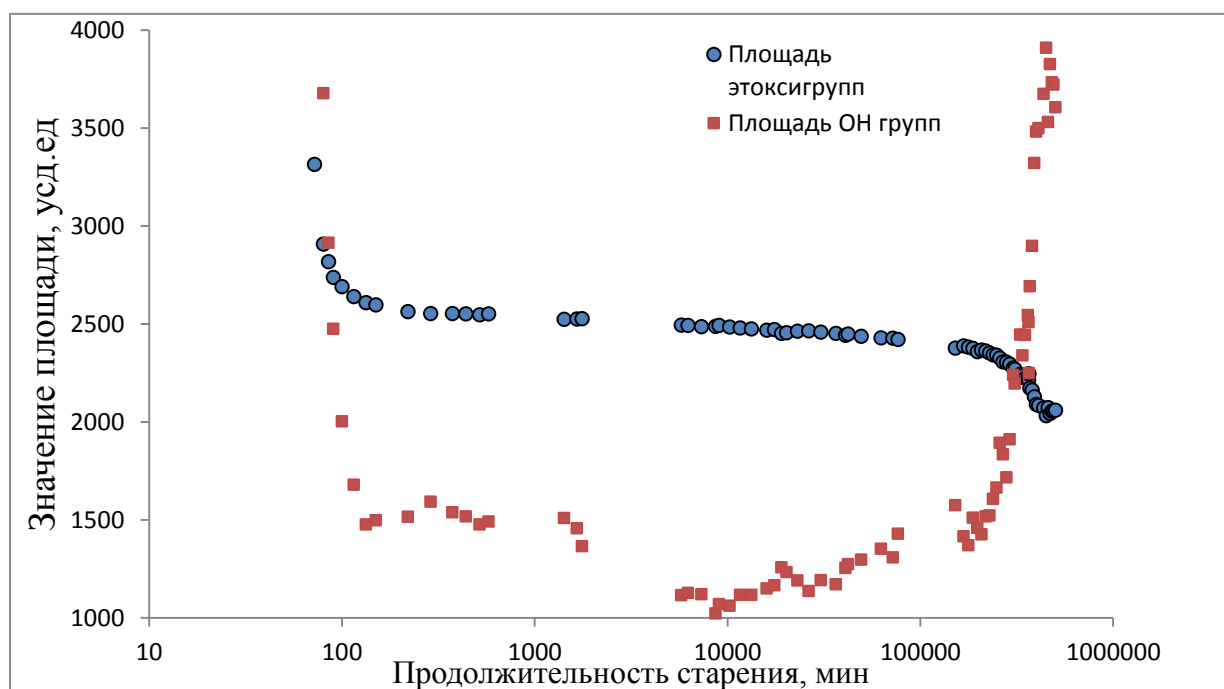


Рис. 28 Зависимости площади ОН и этоксигрупп от продолжительности старения образца.

На рис. 23 заметно, что полоса поглощения $C=C$ и $C=O$ связей очень широка и простирается до значений вблизи 1500 см^{-1} . Такие малые частоты отсутствуют во всех доступных базах данных, касающихся колебаний $C=C$ связей. Мы предположили, что в непосредственном соседстве с этими двойными связями находятся этоксигруппы, которые увеличивают приведённую массу колеблющегося структурного фрагмента и уменьшают частоту колебаний. По мере старения образца ИК поглощение в этой области убывает. В работе [35] были проведены измерения величины поглощения в области валентных колебаний $C=C$ связей на частоте 1514 см^{-1} , и области валентных колебаний $C=O$ связей (1717 см^{-1}), образующихся в результате окисления. Оказалось, что при старении образца, уменьшение поглощения в области $C=C$ связей происходит симбатно с увеличением поглощения $C=O$ связями. Это позволяет предположить, что окисление происходит по мере отсоединения этоксигрупп (рис. 29).

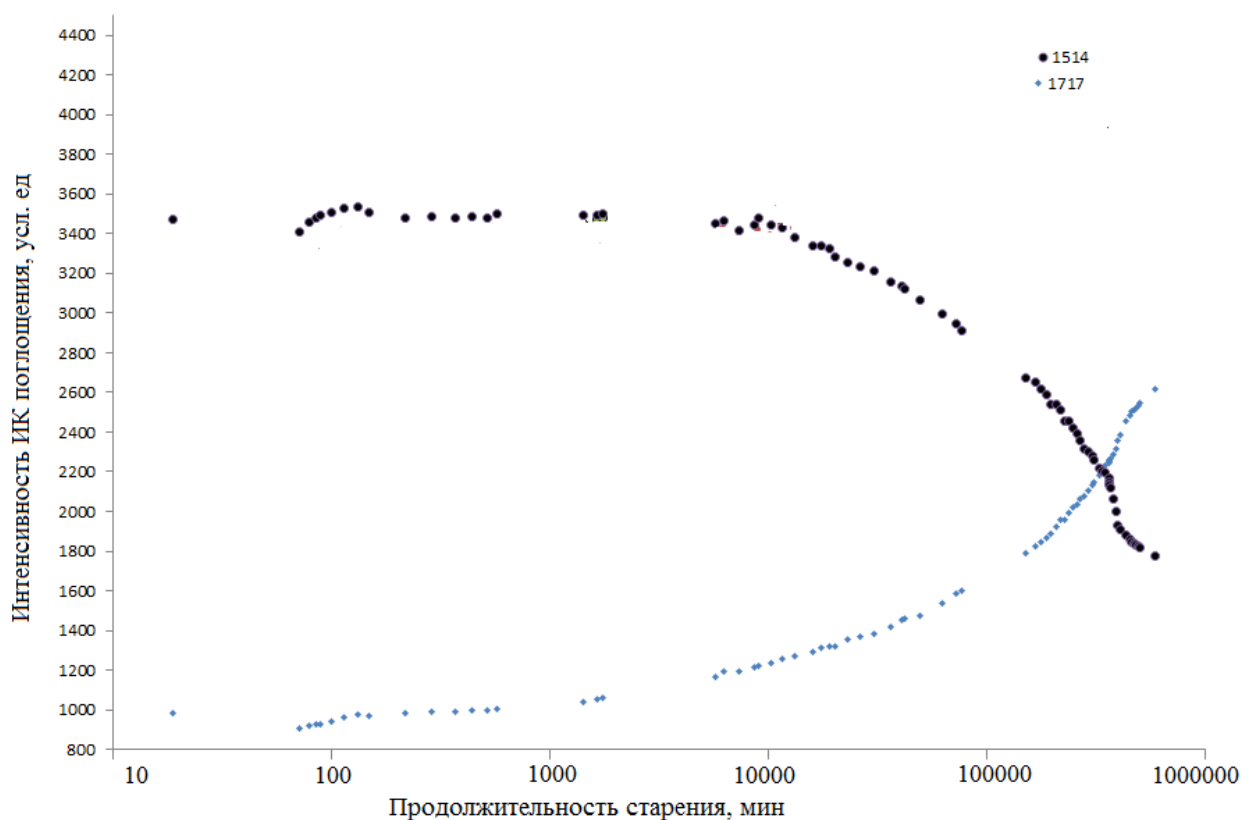


Рис. 29 Зависимость интенсивности ИК поглощения при 1514 см^{-1} и 1717 см^{-1} от продолжительности старения образца.

Из рис. 30 заметно, что поглощение полосы СН групп постепенно уменьшается. Полоса формируется несколькими спектрально различимыми особенностями. Пик при 2975 см^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям связей С–Н в группе CH_3 , пик при 2927 см^{-1} - асимметричным валентным колебаниям связей С–Н в группе CH_2 , пик при 2894 см^{-1} - симметричным валентным колебаниям связей С–Н в группе CH_3 , а пик при 2870 см^{-1} - симметричным валентным колебаниям связей С–Н в группе CH_2 (рис. 30). Пик в области $3090\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ в имеющихся базах данных связывают с валентными колебаниями СН связей в ароматических кольцах. Эта особенность наблюдалась при химической карбонизации ПВДФ и ранее, но не получила до сих пор однозначной интерпретации. Возможно, что при сшивках соседних цепей частично карбонизированного полимера формируются подобия фрагментов колец, содержащие СН связи.

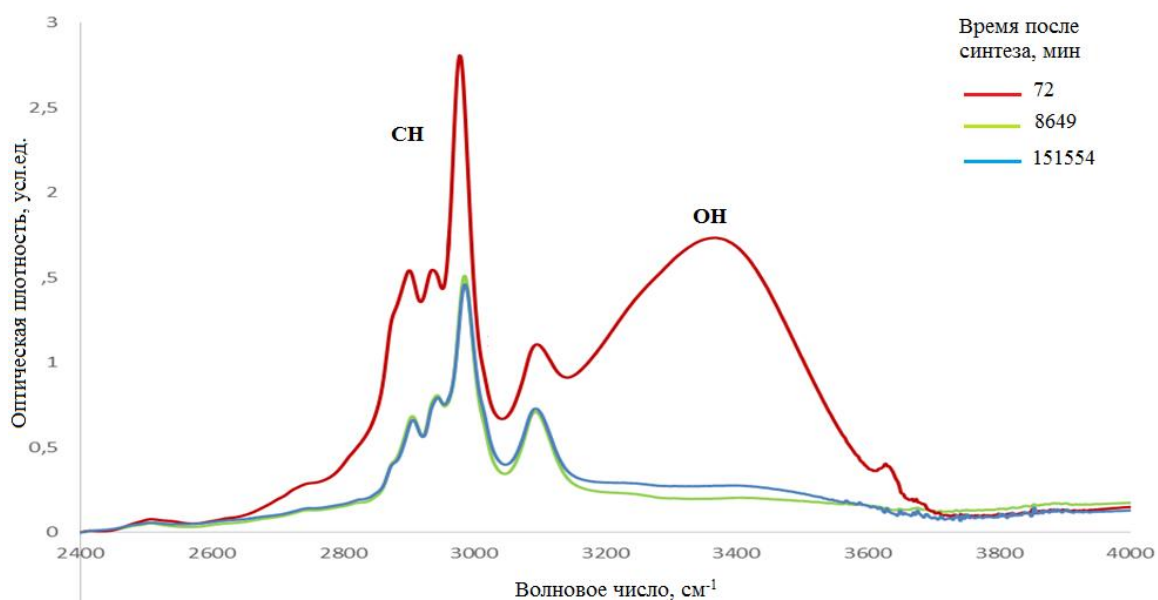


Рис. 30 Спектры исследуемого образца с различной продолжительностью старения.

Из рис. 24 и 30 заметно, что форма СН полосы со стороны меньших частот изменяется при старении образца. Это означает, что формирующие её пики изменяются с течением времени с различной скоростью. Чтобы измерить высоту пиков на различных стадиях старения образца, в опции «Параметры» программы ELSDF, после вычитания фона в области 2800-3200 см^{-1} , выбираем опцию «Точка» и измеряем положение и высоту пиков.

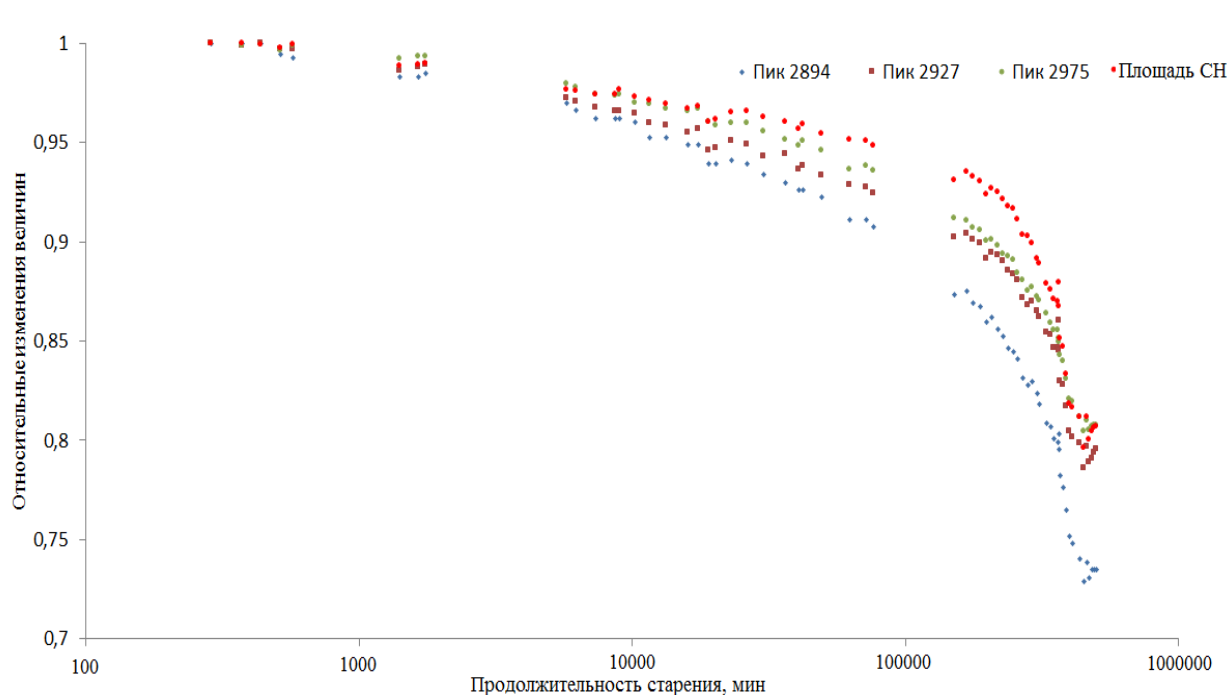


Рис. 31 Зависимость интенсивности пиков и суммарной площади СН полосы от продолжительности старения образца.

На рис. 31 представлена зависимость изменения интенсивности СН пиков и их суммарной площади с увеличением продолжительности старения образца относительно значения при 150 мин, принятого за единицу. Все пики уменьшаются, что говорит об удалении этоксигруппы целиком. Видно, однако, что быстрее остальных уменьшается интенсивность двух самых низкочастотных пиков. Это явление мы в настоящее время объяснить не можем. Оно представляет интерес для понимания процессов старения и требует специального изучения.

IV. Методическая разработка лабораторного компьютерного практикума

4.1. Качественный и количественный химический анализ поверхности методами РФЭС и ОЭС

Введение

Методы РФЭС и ОЭС основаны на измерении кинетических энергий и количества, эмитированных из исследуемого образца-мишени электронов. Кинетическая энергия каждого из этих электронов зависит от его энергии в веществе мишени до акта эмиссии. Поэтому, как правило, результаты измерений представляются в виде зависимости числа, эмитированных за заданный промежуток времени электронов от энергии связи. Эта зависимость называется спектром электронной эмиссии. Анализ спектров, основанный на измерении энергетического положения и интегральной интенсивности их особенностей (пиков, наплывов, полос, плеч, фона и т.д.) позволяет осуществлять качественный и количественный химический анализ поверхности мишени.

Цель и содержание работы

Провести качественный и количественный химический анализ поверхности пленки полимера ПВДФ, а также его производных, синтезированных воздействием на ПВДФ дегидрофторирующих реагентов и/или ионизирующих излучений, путем измерений энергетического положения и интенсивности особенностей спектров электронной эмиссии.

Выполнение работы

1. Изучение возможностей пакета ELSDF и файловой структуры базы спектральных данных.

1) Запустите пакетный файл MS-DOS *elsdf* и выберите в меню опцию «Загрузка» клавишей **F9**. Это приведет к переходу в полноэкранный режим с отображением каталога файлов. Перейдите нажатием клавиши **ENTER** на

один уровень вверх и выберите и откройте по указанию преподавателя одну из папок *XPS 2001 ... XPS 2007*. В этих папках собраны спектры, полученные в указанном в названии году. Наиболее разнообразные по химическому составу и атомному упорядочению образцы изучались в течение 2001 года. Поэтому знакомство с обозначениями файлов, содержащих в электронном виде различные спектры, наиболее целесообразно начать с содержимого соответствующей папки.

2) Папка *XPS 2001* содержит вложенные папки, содержимое которых, в свою очередь, состоит из спектров электронной эмиссии, сгруппированных по роду исследуемого вещества и/или полученных в течение определенных последовательных промежутков времени. В названии вложенных папок, состоящем, как правило, из 4 символов, обычно зашифровано название вещества мишени. Например, *HOPG* обозначает highly oriented pyrolytic graphite, *ALDR* – ПВДФ производства фирмы «Aldrich», *AM05* и *AM10* – образцы аморфных карбиноидных пленок, синтезированных химической карбонизацией ПВДФ в течение, соответственно, 30 минут и 16 часов, *KYNA* – частично кристаллическая пленка ПВДФ марки Kynar. Аналогичным образом формируются и первые 4 символа имени файла-спектра. Следующие 2 символа обозначают тип электронного спектра и интервал энергий связи:

ab, bc, ac, ad, ae – обзорные спектры в интервалах -5-600, 550-1270, 200-800, 250-900 и 200-1270 эВ, соответственно;

au – оже-спектр углерода (1170-1270 эВ);

c1 – спектр остовных электронов углерода с сателлитом (как правило, 270-330 эВ);

f1 - спектр остовных электронов фтора с сателлитом (как правило, 670-730 эВ);

vb – спектр валентных электронов (как правило, -5-45 эВ).

Всего в имени файла-спектра 8 символов. Последние 2 служат для нумерации спектров в порядке их регистрации.

3) Более подробная информация о спектре и исследуемой мишени (дата, время начала и окончания, особенности регистрации, предыстория образца и т.д.) содержится в опции **Комментарии**, которая становится доступна после загрузки выбранного файла-спектра: клавиша **F9**, курсором выбор нужных папок (**ENTER**), выбор нужного файла (**ENTER**). Выход обратно в меню осуществляется либо несколькими последовательными нажатиями клавиши **ESC**, либо через последовательность опций **ВЫХОД** в опцию **Меню**. Для временного возврата в WINDOWS лучше пользоваться сочетанием клавиш **ALT+TAB**, для «горячего» выхода из пакета - **CTRL+C**.

4) Под руководством преподавателя на примере выбранного им для демонстрации возможностей пакета ELSDF файла-спектра научитесь использовать опции **Окно**, **Обработка** (*Сглаживание*, *Вычитание фона*, *Аппаратура*, *Производная*, *Параметры*), **Запись**, **Сравнение** (*Загрузка*, *Удаление*, *Обмен*, *Выбор*, *Операции*, *Математика*) для измерения спектральных параметров, дифференцирования, интегрирования, суммирования спектров и нахождения их разностей.

II. Идентификация спектральных фотоэлектронных пиков и оже-полос.

1) Качественный химический анализ поверхности заключается в установлении факта наличия или отсутствия на ней атомов того или иного химического элемента. Для этого необходимо идентифицировать ВСЕ особенности спектра, то есть выяснить их происхождение. В пакете ELSDF имеется таблица, содержащая энергетические положения (энергии связи) и сечения фотоионизации тех атомных оболочек различных химических элементов, возбуждение которых может быть осуществлено AlK_{α} -излучением. В папке ELSDF находится файл *elspec.lnd*, который для получения доступа к этой таблице необходимо скопировать в те папки, с которыми Вы планируете работать, например AM05, HOPG1, ALDR, KYNA и т.д.

2) Под руководством преподавателя на примере выбранных им для демонстрации обзорных файлов-спектров научитесь проводить качественный химический анализ поверхности нескольких мишеней различной природы и состава. Как правило, приходится пользоваться методом исключения, так как в одних и тех же достаточно узких спектральных интервалах могут находиться фотоэлектронные линии эмиссии из различных оболочек атомов нескольких химических элементов.

Например, изучая обзорный спектр am02ab01, вы обнаружили довольно широкую линию в интервале энергий связи 820-840 эВ и хотите выяснить, каково ее происхождение, то есть, ответить на вопрос: эмиссия из какой оболочки атома какого элемента вызывает появление в спектре этой особенности? Для решения этой задачи необходимо последовательно войти через опции **Обработка, Параметры, Спектр** в опцию **Справка**. Здесь у вас есть возможность (опция **См_по_E**) ввести требуемый интервал значений энергий связи (например, *По энергии от 820 (ENTER) до 840*). В этом случае при последовательном нажатии клавиш **ENTER** или **PAGE DOWN** вы увидите на мониторе химический символ, номер, спектроскопические обозначения атомных оболочек (например, 1s, 2p(1 или 3), 3d5, и т.д.), значения энергии связи соответствующих им эмиссионных линий и сечения фотоионизации (*s*) для всех элементов, имеющих какие-либо группы фотоэлектронов с энергиями, соответствующими данному интервалу. Таким образом, вы выявляете совокупность «подозрительных» химических элементов, то есть тех, которые в принципе могут давать линии фотоэмиссии в этом интервале. Далее следует последовательно исключать из этой совокупности те элементы, для которых в анализируемом спектре отсутствует полный набор специфических для них линий эмиссии, пользуясь опциями **См_по_Э** (вводится химический символ элемента) или **См_по_N** (вводится его порядковый номер). При этом параметр *s*, так же, как и энергия связи, приобретает исключительно важную роль, поскольку позволяет сравнивать интенсивности линий одного и того же «подозреваемого»

элемента и отличать их от сходных по энергетическому положению линий других элементов.

3) Важно отметить, что некоторые даже достаточно интенсивные спектральные особенности, возникающие, в частности, вследствие немонахроматичности возбуждающего рентгеновского излучения, напрямую идентифицировать невозможно даже при наличии полной таблицы спектральных линий. Тем не менее, их происхождение необходимо выяснять в каждом конкретном случае. В частности, каждой достаточно контрастной (с большим отношением сигнал/фон) фотоэлектронной линии соответствует спектральная особенность, сдвинутая относительно нее на 10 эВ в сторону меньших энергий связи, интенсивность которой составляет около 0,1 от самой линии. Происхождение этих особенностей связано с тем, что в спектре излучения алюминиевого анода, кроме доминирующих фотонов $Al K_{\square 1,2}$ с энергией 1486,6 эВ имеется приблизительно в 10 раз меньше фотонов $Al K_{\square 3,4}$, энергия которых больше на 10 эВ. Хотя обычно при рутинной предварительной обработке спектров этого не требуется, пакет ELSDF позволяет убрать из спектров эти и иные артефакты, связанные с немонахроматичностью возбуждающего излучения: опция *Аппаратура* (Функция, Задать, Рентген, Антисвертка).

4) Проведите качественный химический анализ поверхности одной из аморфных карбиноидных пленок (по указанию преподавателя). Аккуратно **запишите в рабочий журнал** последовательность производимых Вами действий по обработке и анализу спектров. Для **рационального выполнения следующей части работы по количественному анализу** полезно записывать полное имя (8 символов) обрабатываемого файла-спектра, время его регистрации, энергии связи, атомные оболочки идентифицированных химических элементов и сечения фотоионизации оболочек.

III. Вычисление интегральных и пиковых интенсивностей линий электронной эмиссии, установление взаимосвязи между ними.

Для количественного химического анализа поверхности важно правильно вычислять интегральную интенсивность особенностей спектров, то есть их площадь в электронных единицах. Физический смысл этого параметра есть количество фотоэлектронов с кинетической энергией в заданном интервале, регистрируемых счетчиком за заданный промежуток времени, с учетом функции пропускания спектрометра. Последняя функция характеризует изменение доли эмитированных фотоэлектронов, способных попасть в энергоанализатор, в зависимости от приложенного тормозящего напряжения в режиме постоянной энергии пропускания.

Рассмотрим алгоритм измерения интегральной интенсивности на примере обзорного спектра той же мишени, для которой вы проводили качественный химический анализ.

1) Загрузив обзорный спектр $am^{**}a^{*}0^{*}$ (в качестве примера на рис. 1 представлен спектр $am03ad00$), войдите в опцию *Окно* и, перемещая левую и правую границы, вырежьте из спектра C1s-линию так, чтобы справа и слева от линии существовало только по одному минимуму интенсивности. Перемещение границ осуществляется горизонтальными стрелками и клавишами *PAGE UP* и *PAGE DOWN*.

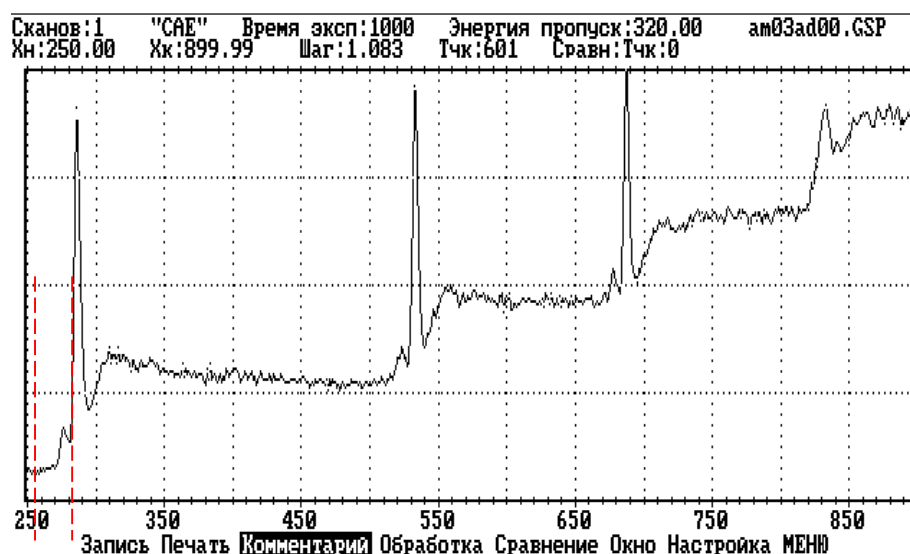


Рис. 31. Обзорный спектр аморфной карбиноидной пленки.

При этом положение границ приблизительно должно совпадать с вертикальными штриховыми (не пунктирными!) линиями на рис. 31. Когда обе границы установлены, войдите в опцию *Готово*. На мониторе появится выделенный вами фрагмент спектра в растянутом по оси энергий виде.

Примечание: если окажется, что границы выбраны неточно, просто войдите повторно в опцию *Окно* (спектр примет первоначальный вид) и повторите установку границ.

2) Последовательно войдите в опции ***Обработка, Вычитание фона, Ширли М.*** Это приведет к нелинейному вычитанию из спектра фоновой составляющей модифицированным методом Ширли.

3) Последовательно войдите в опции ***Обработка, Параметры, Линия.*** Первоначально по умолчанию горизонтальная линия автоматически устанавливается на 0,5 максимальной интенсивности (высоты) выделенного участка спектра. **Занесите в рабочий журнал ширину спектральной особенности на этом уровне.**

4) Вертикальными стрелками или клавишами *PAGE UP* и *PAGE DOWN* линию можно перемещать вверх или вниз. Переместите линию вниз до значения 0. После нажатия клавиши ENTER внизу экрана появятся значения нескольких спектральных параметров. Для выполнения этой и ряда последующих лабораторных работ особый интерес представляют крайний левый - *Центр*: 286.63 и крайний правый - *Интенсивность*: 137.50, а также параметр *Площадь*. Эти значения, как и обозначение имени файла (например, *at03ad00*), время его регистрации, количества сканов, символа спектральной линии (C1s) необходимо **занести в рабочий журнал**. Параметр *Центр* характеризует усредненное по части спектра, расположенной выше горизонтальной линии, энергетическое положение спектральной особенности в эВ, *Интенсивность* – отношение количества фотоэлектронов, имеющих энергии в соответствующем интервале, к количеству сканов (с поправкой на функцию пропускания). Параметр *Площадь* пропорционален сумме отсчетов относительно горизонтальной линии во всех точках анализируемого

фрагмента без учета функции пропускания за полное время регистрации спектра.

5) Войдите в опцию *Точка* и занесите в рабочий журнал пиковую интенсивность линии (счет в точке максимума).

6) Возвращая первоначальный вид спектра входом в опцию *Окно*, проведите аналогичные операции по пунктам 1-5 для линий O1s и F1s.

7) Постройте зависимость параметра *Площадь* (интегральной интенсивности без учета функции пропускания за полное время сканирования) от счета в точке максимума (пиковой интенсивности) для каждой линии (C1s, O1s и F1s). Если зависимость имеет линейный характер и проходит через начало координат, то ширину спектральных особенностей можно с большой степенью точности можно считать одинаковой и полагать, что она определяется, в основном, разрешением спектрометра. Проверьте справедливость данного предположения, сравнивая между собой измеренные вами ранее ширины спектральных линий C1s, O1s и F1s на уровне 0,5 максимальной высоты.

IV. Оценка относительной погрешности измерения

При однократных измерениях, либо при анализе химически и/или структурно нестабильных поверхностей единственным доступным методом оценки погрешности измерений становится измерение отношения шум/сигнал в тех энергетических интервалах, в которых локализованы анализируемые спектральные особенности. Шумовая составляющая спектра возникает вследствие флуктуаций количества электронов, попадающих в счетчик в течение промежутка времени накопления при постоянном задерживающем (или ускоряющем) напряжении. Увеличение этого промежутка (параметр «время стояния на точке») или числа сканирований приводит к естественному статистическому усреднению спектра и уменьшению дробового шума.

Шум проявляется в резких, скачкообразных, но сравнительно малых изменениях интенсивности спектра от точки к точке в тех энергетических

интервалах, где отсутствуют контрастные фотоэлектронные линии. Отличить шумовой скачок от линии малой интенсивности можно, сравнивая их ширины. Ширина шумового «максимума», как правило, совпадает с шагом сканирования, а ширина линии зависит от энергии пропускания анализатора. На рис. 1 в интервале энергий связи вблизи 400 эВ заметна слабая фотоэлектронная особенность, связанная с эмиссией из N1s состояний. Ее интенсивность практически не отличается от амплитуды колебаний шума, однако она заметно шире «периода» этих колебаний.

Из теории флуктуаций известно, что шумовая составляющая составляет $N^{0.5}$, если амплитуда сигнала равна N. Поэтому относительная погрешность уменьшается при увеличении N. Например, если N – количество отсчетов на точке спектра - равно 100, то относительная погрешность измерения интенсивности счета в данной точке составляет 10%. Увеличение числа отсчетов в 4 раза приведет к увеличению абсолютной погрешности в два раза, следовательно, уменьшению относительной погрешности вдвое, и так далее.

Если ширина различных фотоэлектронных линий в пределах всего спектра остается приблизительно постоянной (см. п. III.6.), то отношение пиковой интенсивности линии к количеству сканов пропорционально интегральной интенсивности этой же линии. Это означает, что и относительные погрешности измерения обоих параметров (пикового и интегрального) одинаковы. Это дает возможность оценки относительной погрешности измерения параметра *Интенсивность*, необходимого для вычисления поверхностной концентрации химических элементов.

Рассмотрим **алгоритм оценки относительной погрешности измерения пиковой интенсивности.**

1) Визуально определите несколько спектральных интервалов, где шумовая составляющая наиболее интенсивна. Можно обоснованно предположить, что максимальный шум возникает в тех же точках спектра, где максимальна его интенсивность, то есть на пиках линий. Это

действительно так, но выделить шумовую составляющую на этих участках невозможно вследствие того, что изменение интенсивности спектра (счета) от точки к точке непосредственно вблизи пиков контрастных линий многократно превышает амплитуду шума. Поэтому для оценки погрешности будем использовать участки спектра, где интенсивность изменяется слабо (горизонтальный или слабонаклонный фон). На рис. 1 такими энергетическими интервалами, очевидно, являются 375-390, 405-435, 590-605, 735-820 эВ. На каждом из этих участков определите точки с максимальным и минимальным счетом с учетом изменения усредненной фоновой составляющей. Разность отсчетов в этих точках имеет порядок величины удвоенной амплитуды шума, которую и будем считать абсолютной погрешностью счета на каждом из участков. **Занесите полученные данные в рабочий журнал.**

2) Вычислите среднее значение счета на каждом из участков. Для этого выделите анализируемый фрагмент спектра (опция *Окно*), измерьте параметр *Площадь* при нулевом уровне горизонтальной линии (опция *Линия*) и разделите эту величину на число интервалов между точками (число интервалов на единицу меньше числа точек фрагмента, которое указывается над спектром, например, см. на рис. 1 **Тчк:601**). Проведите такую же операцию для каждого участка. **Занесите полученные данные в рабочий журнал.**

3) Найдите отношения удвоенной амплитуды шума к среднему значению счета на каждом участке. Эти отношения характеризует относительную погрешность измерения интенсивности спектра в различных интервалах энергии связи. Выберите из них максимальное (скорее всего, оно будет характеризовать тот интервал, где среднее значение счета минимально). Это отношение будем в дальнейшем использовать в качестве относительной погрешности единичного измерения интенсивности (в том числе интегральной в случае приблизительно постоянной ширины линий) для любого энергетического интервала данного спектра.

Реальная относительная погрешность единичного измерения пиковой интенсивности спектральной линии будет, разумеется, меньше, но приведенный алгоритм позволяет оценить порядок ее величины. Практика показывает, что переоценка величины погрешности измерений физических величин значительно реже приводит к нежелательным последствиям, чем ее недооценка.

V. Измерения относительной поверхностной концентрации элементов (на примере фтора и кислорода)

Метод РФЭС позволяет идентифицировать все химические элементы, кроме водорода и гелия. Поэтому, если есть уверенность в том, что эти два элемента не могут быть на поверхности мишени, можно определить абсолютные концентрации всех идентифицированных элементов.

В случае целого ряда полимерных материалов, содержащих водород, а также продуктов их модификации в результате разнообразных внешних воздействий, доступно лишь измерение относительных концентраций, то есть отношений числа поверхностных атомов разных элементов друг к другу.

Мы будем определять отношения F/C и O/C, то есть, какое количество атомов фтора и кислорода приходится на один атом углерода.

Обозначим величину параметра *Интенсивность* (п.Ш.4) для некоторой оболочки некоторого элемента I_x , а сечение фотоионизации - S_x . Тогда отношение количеств атомов этого элемента и углерода можно вычислить по следующей формуле:

$$\frac{N_x}{N_C} = \frac{I_x}{I_{C1s}} \times \frac{S_{C1s}}{S_x} \times \frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_x},$$

где λ_{C1s} и λ_x - эффективная длина пробега соответствующих групп фотоэлектронов в веществе мишени (effective attenuation length, EAL), характеризующая толщину поверхностного слоя, доступную для анализа. Исходя из общих рассуждений, основанных на законе сохранения энергии, EAL должна быть пропорциональна кинетической энергии фотоэлектронов,

поэтому $\frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_x} = \frac{1486,6 - 285}{1486,6 - E_x}$, где E_x - энергия связи электрона на некоторой оболочке элемента, концентрацию которого мы измеряем.



Рис. 32. Спектр валентных электронов аморфной карбиноидной пленки

Метод РФЭС в ряде случаев позволяет сделать некоторые оценки распределения элементов по глубине. Для этого требуется измерение концентрации с использованием далеко отстоящих друг от друга по шкале энергий нескольких линий одного элемента, например, F1s и F2s. Эти группы фотоэлектронов значительно отличаются по кинетической энергии, и, следовательно, по параметру EAL. Поэтому их интенсивность будет нести информацию о количестве атомов фтора в поверхностных слоях различной толщины.

Линия F2s карбиноидных пленок не очень удобна для измерения концентрации, так как она искажена вкладом O2s линии со стороны меньших энергий связи (рис. 32). Тем не менее, можно использовать ее неискаженную часть, если заранее вычислить, какую долю интенсивности всей линии составляет интенсивность этой части. Для определения этой доли следует использовать спектры валентных электронов частично кристаллической пленки ПВДФ Купар, один из которых представлен на рис. 33 (см., например,

файл-спектр *kynkvb13* из папки *KYNKCR~1, XPS2007*). Поверхность этой пленки содержит значительно меньше кислорода, поэтому ее фотоэлектронная линия F2s имеет неискаженную форму. Обзорный спектр такой пленки приведен на рис. 34. Видно, что F2s и O1s линии имеют практически одинаковую высоту, что свидетельствует о весьма малом атомном отношении кислорода к фтору (O/F).

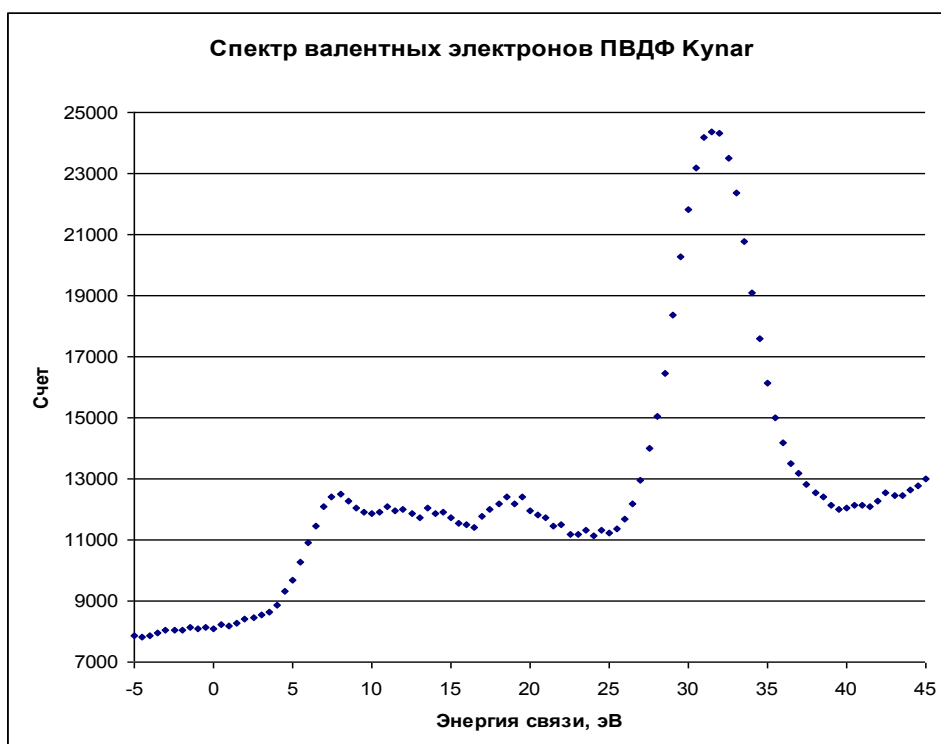


Рис. 33. Спектр валентных электронов ПВДФ.

- Поясните, на каком основании сделан этот последний вывод?
- Оцените величину отношения (O/F), используя спектр *кунааа53* из папки *кунар3~1 (C181~1, XPS 2002)*.
- Проведите идентификацию всех спектральных особенностей на рис. 2-4.
- Почему C1s линия на рис. 34 имеет дублетный характер?

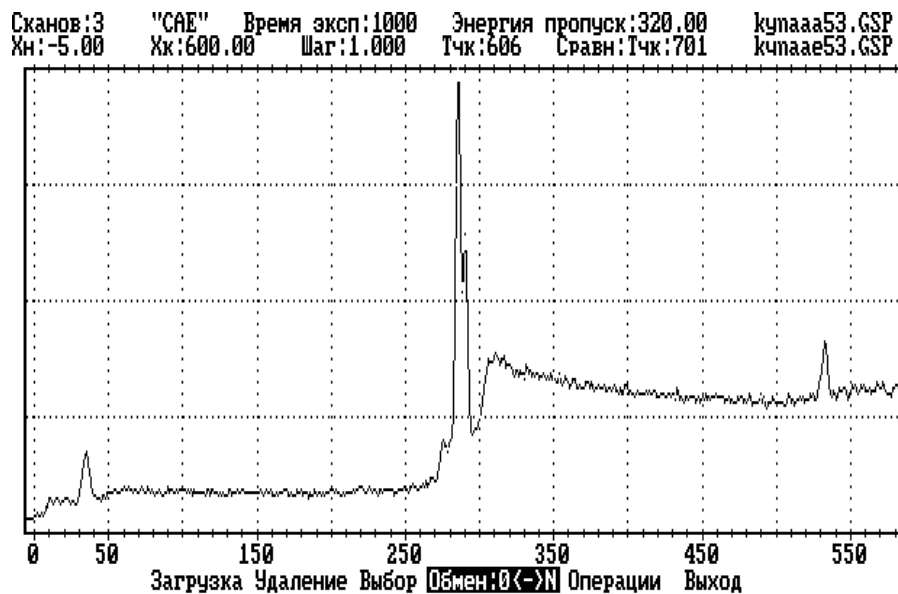


Рис. 34. Обзорный спектр пленки ПВДФ Купар.

Спектры валентных электронов имеют малую интенсивность и поэтому отношение шум/сигнал достаточно велико, особенно при небольшом числе сканирований. Поэтому перед дальнейшей обработкой спектры необходимо под руководством преподавателя единообразно сгладить.

Используя возможности пакета ELSDF, измерьте, какую долю интенсивности всей F2s линии в спектре ПВДФ *kynkvb13* составляет ее часть от максимума до правого «подножия». Для этого предварительно разработайте и обсудите с преподавателем алгоритм данной операции.

Сделайте аналогичные измерения для пяти других спектров из серии папок *KYNK* (*kynkvb22*, *kynkvb34*, *kynkvb43*, *kynkvb55*, *kynkvb69*) пленки ПВДФ, модифицированной рентгеновским излучением. Проведите статистическую обработку шести полученных результатов. Не забудьте занести в рабочий журнал время регистрации всех шести анализируемых спектров валентных электронов. Эти данные будут полезны также при выполнении следующих лабораторных работ.

Аналогичным же образом измерьте интенсивность подобной (со стороны больших энергий связи) части F2s линии в спектре аморфной карбиноидной пленки. Вычислите, какова должна быть интенсивность всей линии, если бы можно было исключить искажающий ее форму вклад O2s состояний.

Вычислите относительные концентрации фтора и кислорода (F/C и O/C) на поверхности одной из аморфных карбиноидных пленок (по указанию преподавателя) и их изменение в течение времени регистрации спектров. По возможности используйте не только обзорные, но и другие имеющиеся в папке спектры (*vb*, *c1*, *f1*, *o1*). Все данные, в том числе и промежуточные, аккуратно **занесите в рабочий журнал**. Оцените погрешность всех измерений. Помните, что поскольку для измерения относительной концентрации элемента используется отношение интегральных интенсивностей двух спектральных линий, относительная погрешность этого измерения включает погрешности измерения интенсивности обеих линий.

Продумайте и предложите алгоритм(ы) измерения отношения O/C с использованием спектральной особенности, обусловленной O_{2s} состояниями.

Измерьте отношение N/C и погрешность этого измерения.

Подготовьте и представьте преподавателю полный отчет и выводы по **работе**.

4.2. Химический анализ поверхности методом ИК

Общая характеристика курса

Одной из главных проблем в физике являются идентификация и установление химического строения веществ. Если в прошлом это делалось лишь химическими методами, то в настоящее время для этого используются в основном физические методы исследования, поэтому главной целью данного курса является получение основных сведений о физических методах исследования, необходимых при идентификации и изучении органических соединений. В результате изучения курса обучающийся сможет ориентироваться в физических методах исследования, знать их возможности, сильные и слабые стороны, уметь применять их при решении стоящих перед ним задач.

Применяемые для идентификации веществ и их химического строения физические методы весьма разнообразны. Важной тенденцией в развитии методов является их комплексное использование, при этом наиболее эффективно используемыми и доступными физическими методами исследования являются ИК, УФ, ЯМР и ЭПР спектроскопия, масс-спектрометрия, а также определение электрических дипольных моментов.

Целью курса является ознакомление обучающихся со специальными навыками по обработке ИК спектров. Разобрать вопросы, которые возникают на всех этапах анализа методом ИК спектроскопии: проведение эксперимента, обработка полученных данных, интерпретация результатов.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

Знать:

- теоретические основы колебательной спектроскопии;
- устройство инфракрасного спектрометра

Уметь:

- устанавливать по результатам эксперимента характер атомных группировок, их содержание;

- получать данные о содержании функциональных групп, особенно тех, которые не могут быть охарактеризованы химическими методами.

Владеть:

- основными характеристиками спектра.

Структура и содержание учебных занятий

Общие принципы метода ИК-спектроскопии.

1. Теоретические основы колебательной спектроскопии.
2. Основы классической теории комбинационного рассеяния.
3. Основные характеристики спектра.
4. Устройство инфракрасного спектрометра.

Обработка экспериментальных данных.

1. Интерпретация и изучение ИК спектров.
2. Обработка спектров в программе PeakFit.
3. Оценка спектральных данных.

Особенностью теоретических и практических занятий является широкое использование материалов оригинальных научных исследований. Мультимедийное сопровождение дисциплины обеспечивает зрелищность и наглядность теоретического материала. Богатство лабораторного компьютерного эксперимента позволяет формировать практические умения по обработке и анализу результатов реальных поверхностно-чувствительных спектроскопических экспериментов, в том числе абсолютно новых. Последнее обстоятельство представляется исключительно важным для активной научно-исследовательской деятельности обучающихся.

Общий объем учебного курса - 18 часов (1 раз в неделю в течение одного полугодия). В течение другого полугодия предусматривается самостоятельная работа. В конце курса предусмотрен проект по результатам

учебного исследования, которое возможно выполнить только на уровне владения материалом дисциплины.

Таблица 2.

Поурочное тематическое планирование (18 часов)

№ п/п (часы)	Тема	Содержание	Знать/понимать :	Уметь:
1 (2 ч)	Теоретические основы инфракрасной спектроскопии	Введение понятия ИК-спектроскопии. Теоретические основы метода. Практическое использование.	Для чего используется метод ИК-спектроскопии, где применяется, на каком физическом явлении основан	-
2 (1 ч)	Приборы для ИК спектроскопии	Внешний вид инфракрасного спектрометра. Принципиальная схема прибора.	Основные элементы ИК-спектрометра	-
3 (1 ч)	История открытия инфракрасной спектроскопии	Этапы развития ИК-спектроскопии.	Имена ученых, внесших вклад в развитие ИК-спектроскопии.	-
4 (1 ч)	Инфракрасный спектр	Общий вид ИК спектра. Путь получения ИК спектра.	Определение ИК-спектра. Что представляет собой ИК-спектр.	
5 (3 ч)	Основные характеристики спектра	Ознакомление с колебательными спектрами многоатомных молекул и их	Какие характеристики вещества можно получить с помощью ИК-	Работать со справочными материалами.

		идентификация по основным структурным (функциональным) группам. Работа со справочниками.	спектра.	
6 (1ч)	Идентификация ИК спектра ПВДФ	Определение состава смесей органических соединений в ИК-спектре ПВДФ (качественный анализ);	Органические соединения ПВДФ, спектр ПВДФ	Интерпретировать спектр ПВДФ
7 (1 ч)	Примеры структурного анализа органических соединений в методе ИК спектроскопии.	Сопоставление спектра исследуемого образца со значениями характеристических колебаний, приведенными в справочных материалах.	-	Идентифицировать строение органического соединения с помощью справочных материалов.
8 (5 ч)	Обработка спектров исследуемого вещества в программе ELSDF	Ознакомление с программой ELSDF Вычисление площадей пиков.	Пошаговый алгоритм вычисления площадей пиков.	Работать с программой ELSDF
9 (3 ч)	Интерпретация спектральных данных	Построение графиков зависимости, вывод о том, как меняется площадь пиков с течение времени.	-	Работать с программой Excel для построения графиков зависимости

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методов ЭПР и ИК-спектроскопии мы изучили кинетику старения синтезированных образцов.

Долговременные измерения эволюции ПМЦ при старении модифицированных химическим путём производных ПВХДФ демонстрируют ослабление магнитной активности с течением времени, прошедшего после синтеза образцов, и позволили выявить особенности кинетических кривых, связанные с неоднородностью природы ПМЦ, образованных при дегидрофторировании вследствие разрыва ковалентных связей атомов углерода и фтора и углерода и водорода.

Результаты проведённого экспериментального исследования методом ЭПР, таковы:

1. Получен аналитический вид зависимости убыли концентрации парамагнитных центров от времени старения образцов.
2. Выявлено по меньшей мере, три типа парамагнитных центров, отличающихся скоростями распада/или рекомбинации (релаксации) при старении продуктов химически карбонизованного ПВХДФ, а также один весьма устойчивый вид спиновых центров, концентрация которых практически не зависит от времени, прошедшего после синтеза.
3. Высказано предположение о двух вероятных механизмах релаксации парамагнитных центров при старении образцов: замыкание соседних разорванных связей друг с другом с образованием кратных углерод-углеродных связей и насыщение разорванных связей за счёт присоединения атомов и молекулярных групп из атмосферного воздуха.

Исследуя эволюцию ИК спектров химически карбонизованного образца в области $2500\text{-}4000\text{ см}^{-1}$, пришли к следующим результатам:

1. При старении образца в интервале 19-80 минут форма разностного спектра подобна таковой спектра жидкого этанола в области 2500-4000 см^{-1} , что свидетельствует о быстром испарении этанола, оставшегося после финитной промывки, на начальных стадиях старения образца.
2. С 19 по 220 мин старения образца вместе с испарением жидкого этанола, происходит прикрепление этоксигрупп $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ к карбонизированным фрагментам углеродного скелета.
3. При протекании свыше 10000 мин изменения формы спектров связано, предположительно, с деструкцией этоксигрупп в результате их окисления в атмосфере воздуха, а также с накоплением жидкой воды при старении карбонизированного слоя вещества вследствие увеличения его пористости и гигроскопичности.
4. При старении образца уменьшение поглощения в области $\text{C}=\text{C}$ связей происходит симбатно с увеличением поглощения $\text{C}=\text{O}$ связями, это позволило предположить, что окисление происходит по мере отсоединения этоксигрупп.
5. С продолжительностью старения образца все пики CH уменьшаются, что говорит об удалении этоксигруппы целиком. Однако быстрее остальных уменьшается интенсивность двух самых низкочастотных пиков.

Лабораторный компьютерный практикум был успешно апробирован в ходе работы со старшеклассниками в летней исследовательской школе «Курчатовец».

Библиографический список

1. Левченко В.А. Взаимодействие этиотропных жидких кристаллов с поверхностью линейно-цепочечного углерода/ В.А Левченко, М.В. Гусева, В.Г. Бабаев, Н.Д Новиков, В.Н. Матвеевко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. -2005.- №10. -с. 52-59.
2. Weiqi Luo, Wolfgang Windi. First principles study of the structure and stability of carbynes // Carbon, 2009, V. 47, P. 367-383.
3. Шумилова Т.Г. Природный монокристаллический α - карбин / Т.Г. Шумилова, Ю.В. Данилова, М.В. Горбунов, С.И. Исаенко// Доклады Академии Наук.-2011.- Т. 436.-Вып. 3.-С 394-396.
4. Волегов А.А. Оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторирующей смеси в поливинилиденфторид методом ИК – спектроскопии / А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, О.В. Корякова, В.А. Кочедыков// Известия Челябинского научного центра.-2006.- № 4.- В.34.-С. 26–31.
5. Кудрявцев Ю.П. Эффективная дегидрофторирующая система для поливинилиденфторида / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев// Известия РАН. Серия химическая.-1992.-№5.-С. 1223–1225.
6. Песин Л.А. Особенности электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида. / Л.А. Песин, С.С. Чеботарев, А.М. Кувшинов, И.И. Беспаль, И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов, С.Е. Евсюков, А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.-2010.- № 3.- с. 37-44.
7. Живулин В.Е. О.В. Влияние термической обработки на магнитную активность продуктов химической карбонизации поливинилиденфторида. / В.Е. Живулин, Л.А. Песин, В.М. Морилова, О.В. Корякова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика».-2014.- т. 6.-№ 2.-с. 56–62.

8. Живулин В.Е. Влияние продолжительности изотермической выдержки на магнитные и структурные свойства продуктов химической карбонизации поливинилиденфторида. / В.Е. Живулин, Л.А. Песин, О.А. Меженина, И.Н. Ковалев, Н.А. Злобина, М.А. Гаврилов, В.М. Морилова, О.В. Корякова // Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика.-2014.-т. 325.-№ 2.- с. 149-157.
9. Мавринская Н.А. Влияние условий и продолжительности хранения на интенсивность сигнала ЭПР химически дегидрофторированных производных поливинилиденфторида. / Н.А. Мавринская, А.В. Мавринский, М. Баумгартен, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // Вестник Южно-Уральского государственного университета.-2008.- т. 122.- Вып. 22.- С. 89-91.
10. Мавринская Н.А. Оптические свойства и ЭПР–поглощение химически дегидрофторированного поливинилиденфторида./ Н.А. Мавринская, Л.А. Песин, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, А.В. Мавринский, С.Е. Евсюков // Вестник Южно-Уральского государственного университета.-2008.- т. 107.-Вып. 7.-С. 80-88.
11. Влияние старения карбиноидных материалов на форму инфракрасных спектров / Н.А. Хайруллина, М.Н. Соколова, И.Г. Маргамов и др. // Известия Челябинского научного центра. - В 4(30).
12. Паншин Ю.А. Фторопласты./ Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская.-Л.: Химия, 1978. - 232 с.
13. Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогеносодержащих полимеров / С.Е. Евсюков , Ю.П. Кудрявцев , Ю.В. Коршак // Успехи химии. – 1991. – Т. 60 (4). – С. 764–798.
14. Кудрявцев, Ю.П. Карбин – третья аллотропная форма углерода / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1993. – №3. – С. 450–463.
15. Коршак, В.В. Дегидрофторирование поливинилиденфторида в присутствии тетрагидрофурана / В.В. Коршак, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В.

- Коршак, С.Е. Евсюков, Г.Д. Литовченко // Доклады Академии наук СССР. – 1987. – Т. 294, №1. – С. 127-130.
16. Авторское свидетельство № 1159917: Бюл. изобр. / В.В. Коршак, Ю.П. Кудрявцев, Г.Д. Литовченко, О.Б. Варфоломеева. – 1985. – № 21. – С. 91
17. Кудрявцев, Ю.П. Эффективная дегидрофторирующая система для поливинилиденфторида / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1992. – №5. – С. 1223–1225.
18. Маргамов, И.Г. Инфракрасные спектры карбиноидных плёнок / И.Г. Маргамов // Вестник Челябинского государственного педагогического университета. Серия 4. Естественные науки. – 2001. – С. 147-149.
19. Carbyne and carbynoid structures / Eds. R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 444 pp.
20. Энциклопедия полимеров /В.А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т.1.-612 с.
21. Mavrinskaya, N.A. ESR studies of chemically dehydrofluorinated poly(vinylidene fluoride) / N.A. Mavrinskaya, L.A. Pesin, M. Baumgarten et al. // Magnetic Resonance in Solids. EJ. - 2008 - V. 10, № 1 - P. 31-38.
22. Евсюков, С. Е. Синтез карбина на основе поливинилиденгалогенидов / С. Е. Евсюков, Ю. П. Кудрявцев [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 1989. - Т. 31, № 1. - С. 27-33.
23. Кудрявцев, Ю. П. Карбин - третья аллотропная форма нанougлерода / Ю. П. Кудрявцев, В. Г. Бабаев, М. Б. Гусева, В. В. Хвостов, Н. Ф. Савченко, А. Ф. Александров // Нанотехнологии: разработка, применение . – 15/05/2010 . – Т. 2, N 1 . – С. 37-52 .
24. Kijima M., Sakai Y. and Shirakawa H. // Synth. Metals. 1995. V. 71. P. 1837.
25. New insight into the stability and property of linear carbon clusters Article in Journal of Molecular Structure THEOCHEM 895(1):30-33 · February 2009 with 2 Reads.

26. Synthesis of carbyne-like nano-particles by electrocatalytic dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane Article in Journal of Electroanalytical Chemistry 470(1):95-97 · July 1999 with 5 Reads.
27. Electrochemical carbyne from perfluorinated hydrocarbons: Synthesis and stability studied by Raman scattering Article in Carbon 33(9):1321-1329 December 1995 with 40 Reads.
28. Linear carbon allotrope - Carbon atom wires prepared by pyrolysis of starch Article in Chemical Physics Letters 385(5-6):477-480 · February 2004 with 12 Reads.
29. Блюменфельд, Л. А., Тихонов А. Н. Электронный парамагнитный резонанс / Л. А. Блюменфельд, А. Н. Тихонов // Соросовский образовательный журнал / - 1997. - Т. 9. – С. 91-99.
30. Осипов А.Н. Метод электронного парамагнитного резонанса. 2008 URL: http://foroff.phys.msu.ru/phys/med/epr_nmr/rs_01me.pdf
31. Москалев А.К. Радиоспектроскопия// Курс лекций - Красноярск: СФУ, 2007. - 127 с.
32. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федупина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений/ Учебное пособие. — СПб.: СПбГЛТА, 2007. — 54 с.
33. Тонков М.В. Фурье-спектроскопия - максимум информации за минимум времени // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 1. С. 83-88.
34. Соколова М.Н. Влияние одноосного растяжения поливинилиденфторида на молекулярный состав продуктов его химического дегидрофторирования. / М.Н. Соколова, А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, О.В. Корякова, В.А. Кочедыков, Е.А. Беленков, И.В.Шахова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. -2008.- т. 107.- Вып. 10.- С. 99-104.
35. Чалов Д.А. Эволюция ИК спектров химически модифицированного поливинилиденфторида при долговременном хранении / Д.А. Чалов, Н.А. Злобина, Л.А. Песин // Тезисы ВНКСФ-25 – 2019. -С. 437.