

PACS numbers: 71.70 – d, 78.30. – j, 78.30.Jw

ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЫДОВСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ В ИК СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С.И. Кшнякина¹, Ю.М. Лопаткин¹, Т.А. Гаврилко²

¹ Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина

² Институт физики НАН Украины,
пр. Науки, 46, 680028, Киев, Украина

В работе изучены коллективные (колебательные) возбуждения в молекулярных кристаллах. Поскольку соответствующие молекулярные взаимодействия характеризуются малым радиусом, результаты исследования важны для решения проблем молекулярной и наноэлектроники.

Работа содержит результаты исследования резонансного (давидовского) расщепления маятниковых колебаний CH_2 групп в ИК спектрах поглощения четных гомологов кристаллов дикарбонновых кислот $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (пространственная группа симметрии $P2_1/a$). С помощью поляризационных измерений ИК спектров поглощения в широком интервале температур (100-300 K) исследована температурная зависимость величины давидовского расщепления серии полос маятниковых колебаний метиленовых групп в спектральном диапазоне $700\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ для гомологов с числом атомов углерода $n = 4\text{-}10$. Проведена интерпретация полос серии маятниковых колебаний метиленовых групп в спектрах ИК поглощения кристаллов четных гомологов дикарбонновых кислот. На основе теоретического расчета нормальных колебаний и отнесения наблюдаемых полос поглощения к колебаниям различного типа симметрии было показано, что серия полос маятниковых колебаний в спектрах исследуемых кислот может быть интерпретирована как колебание $n - 2$ метиленовых групп, связанных коллективным взаимодействием, в отличие от случая нормальных парафинов, для которых все метиленовые группы принимают участие в маятниковых колебаниях. Проанализирована зависимость величины давидовского расщепления от числа метиленовых групп в молекуле кислоты, и показано, что эта величина возрастает пропорционально длине метиленовой цепи.

Ключевые слова: ДАВЫДОВСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ, ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ИК СПЕКТРЫ, ПОГЛОЩЕНИЕ, НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ.

(Получено 02.11.2009, в отредактированной форме – 09.12.2009).

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение коллективных молекулярных (электронных или колебательных) возбуждений в молекулярных кристаллах, представляющих собой возбуждения малого радиуса, является важной для молекулярной и наноэлектроники проблемой, от решения которой зависит описание молекулярных динамических систем. Кроме того, решение такой проблемы способствует развитию новых методов исследования молекулярных систем в неравновесном состоянии.

Целью настоящей работы является исследование проявления давидовского расщепления колебаний в ИК спектрах поглощения кристаллов различных гомологов дикарбоновых кислот.

Для достижения поставленной цели нами были решены такие задачи:

- проведено отнесение полос ИК поглощения, наблюдаемых в спектральном диапазоне $700-1000 \text{ см}^{-1}$ к отдельным колебаниям серии маятниковых колебаний метиленовых групп и проведено сравнение полученных данных с экспериментальными и теоретическими данными, имеющимися для кристаллов *n*-парафинов [1].

- исследована зависимость величины давидовского расщепления в колебательных спектрах кристаллов дикарбоновых кислот от симметрии пространственной группы кристалла, а также от длины метиленовой цепи и температуры.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поляризованные спектры ИК поглощения стабильных при комнатной температуре монокристаллов ряда четных гомологов дикарбоновых кислот $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (где $n = 4, 6, 8$ и 10 – число CH_2 групп в молекуле) измеряли в области частот маятниковых колебаний метиленовых групп ($700-1000 \text{ см}^{-1}$) при помощи двухлучевого спектрофотометра UR-20 (Карл Цейсс, Йена) при температуре 100 и 300 К. Монокристаллические образцы выращивали методом охлаждения расплава, помещенного между двумя пластинками KBr. Однородность полученных образцов и ориентация кристаллических осей проверялись при помощи поляризационного микроскопа. Согласно поляризационным данным и имеющимся данным рентгеноструктурного анализа, полученные монокристаллические слои имеют ориентацию параллельную кристаллической плоскости (ab). Поляризованное ИК излучение направлялось перпендикулярно поверхности монокристалла. Использовали две взаимноперпендикулярные ориентации вектора электрического поля падающего ИК излучения $E \parallel a$ и $E \parallel b$. Для сравнения исследованы также спектры порошкообразных натриевых солей азелаиновой и себациновой кислот ($n = 7$ и 8 , соответственно).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Четные и нечетные гомологи дикарбоновых кислот кристаллизуются в моноклинной сингонии с двумя или четырьмя молекулами в элементарной ячейке [2, 3]. Молекулы в кристалле связаны в бесконечные цепочки посредством водородных связей $(\text{COOH})_2$ между концевыми группами. Длинная ось цепочки наклонена под определенным углом к кристаллической оси *c*. Упаковка цепочек описывается при помощи орторомбической подъячейки Ванда с двумя $(\text{CH}_2)_2$ группами в ячейке. Симметрия молекул четных гомологов дикарбоновых кислот C_{2h} , а нечетных гомологов C_{2v} . Симметрия молекул натриевых солей дикарбоновых кислот C_s [2].

Серия веерных колебаний метиленовых групп, обусловленная связанными колебаниями одинаковых CH_2 -групп полностью вытянутой метиленовой цепи, проявляется в спектрах ИК поглощения кристаллов алифатических соединений в виде серии узких полос средней

интенсивности. Число полос в серии равно количеству CH_2 групп. В соответствии с правилами отбора для молекул с симметрией C_{2h} , в спектрах ИК поглощения проявляются только $n/2$ колебаний симметрии A_u , остальные $n/2$ колебаний симметрии B_g проявляются только в спектрах комбинационного рассеяния. В случае молекул нечетных гомологов с симметрией C_{2v} , в спектрах ИК поглощения проявляются только колебания симметрии B_2 , тогда как остальные колебания симметрии A_2 запрещены в ИК спектрах. В таблицах 1 и 2 представлены частоты полос серии маятниковых колебаний, наблюдаемые в ИК спектрах кристаллов n -парафинов и дикарбоновых кислот. Наиболее интенсивная полоса серии с центром на частоте 720 см^{-1} соответствует синхронным колебаниям всех CH_2 групп и обозначается P_1 . Другие полосы этой серии колебаний меньшей интенсивности обозначаются $P_2, P_3, P_4, P_5, \dots, P_\alpha$ [1] и соответствуют связанным колебаниям CH_2 групп с различной разностью фаз между соседними CH_2 группами. Символ α относится к так называемой α - CH_2 группе, которая непосредственно присоединена к концевой группе молекул исследуемого гомологического ряда.

Как следует из данных таблиц 1 и 2, частоты полос маятниковых колебаний, наблюдаемые в ИК спектрах поглощения кристаллов дикарбоновых кислот с числом n атомов углерода в метиленовой цепи, соответствуют частотам полос этой серии, наблюдаемой в спектрах ИК поглощения кристаллов n -парафинов с числом метиленовых групп равным $n - 2$. Разумно предположить, что в случае дикарбоновых кислот четного ряда не все метиленовые группы принимают участие в связанном маятниковом колебании (модель связанных осцилляторов), а только $(n - 2)$ таких группы. Две оставшиеся CH_2 группы, являющиеся ближайшими к полярным концевым COOH группам, имеют другое локальное поле и следовательно другую частоту колебаний, которая не зависит от длины метиленовой цепи. Ранее было показано [3], что вследствие деформации метиленовой цепи вблизи димерного кольца $(\text{COOH})_2$, атом углерода ближайшей к этому кольцу метиленовой α - CH_2 группы на несколько градусов выступает из плоскости, образованной атомами углерода метиленовой цепи, что приводит к изменению силовых постоянных и частоты колебаний этой группы. Следует отметить, что число ИК полос поглощения, наблюдаемых в серии маятниковых колебаний в спектрах дикарбоновых кислот и их солей коррелирует с соответствующей симметрией молекул в кристалле.

На основе анализа спектров ИК поглощения полосу с частотой 902 см^{-1} мы относим к маятниковым колебаниям α - CH_2 группы. Следует также отметить увеличение интенсивности полос серии маятниковых колебаний в спектрах кристаллов дикарбоновых кислот (с $n > 3$) по сравнению со спектрами кристаллов n -парафинов [5]. Мы также наблюдали лишь слабую температурную зависимость указанных полос при охлаждении кристалла вплоть до 100 К , что указывает на сохранение полностью вытянутой *trans* конформации метиленовой цепи в данном интервале температур.

В данной работе основное внимание уделялось исследованию величины давидовского расщепления в спектрах ИК поглощения кристаллов дикарбоновых кислот. Как известно, явление давидовского расщепления наблюдается в колебательных спектрах кристаллов, в элементарной ячейке которых содержится несколько химически идентичных, но

ориентированных под углом друг к другу молекул, и обусловлено резонансным взаимодействием таких молекул в кристаллической решетке. Из теории следует, что число компонент давидовского мультиплета [4] равно числу молекул в элементарной ячейке, а компоненты мультиплета поляризованы вдоль направления кристаллических осей. Величина расщепления определяется величиной матричного элемента энергии межмолекулярного взаимодействия и зависит от расстояния между соседними молекулами в элементарной ячейке, что в нашем случае соответствует расстоянию между длинными осями молекул дикарбоновых кислот. В предыдущих работах [5-7] сообщалось об исследовании давидовского расщепления в ИК спектрах поглощения *n*-парафинов, α -олефинов и *n*-карбоновых кислот. Было показано, что анализ температурной зависимости величины давидовского расщепления является удобным методом исследования динамики кристаллической решетки алифатических соединений с различной длиной цепи [6-7].

Таблица 1 – Частоты полос серии маятниковых колебаний метиленовых групп (см^{-1}) (А)

Четные <i>n</i> -парафины (C_{2n}) Триклинная сингония, $Z = 1$					Четные дикарбоновые кислоты (C_{2n}) Моноклинная сингония, $Z = 2,4$										
<i>n</i>	P_1	P_3	P_5	P_7	<i>n</i>	P_1	P_3	P_5	P_a	P_1	P_3	P_5	P_7	P_a	Поляризация
77К					300К					100К					
2	733	–	–	–	2	–	–	–	802*	–	–	–	–	–	–
4	720	798	–	–	4	734	–	–	901	734	–	–	–	–	E b
6	721	747	868	–	6	722	797	–	–	722	797	–	–	904	E b
8	721	731	793	–	8	721	756	856	–	727	797	–	–	917	E a
10	721	725	758	840	10	721	737	795	–	720	754	855	–	–	E b
						725	755	857	905	726	754	856	–	906	E a
						721	737	795	–	721	737	793	892	–	E b
						727	737	796	907	729	737	794	892	910	E a
Примечание: Использованы данные работы [2]					*Suzuci M., Shimanouchi T., <i>J. Mol. Spectr.</i> , 283, 394 (1968)										
					Себаценовокислый Na (C_8)										
					8	720	748	856	920	720	748	856	–	920	–

В настоящей работе впервые приводятся результаты исследования давидовского расщепления в спектрах ИК поглощения кристаллов дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в метиленовой цепи. Соответствующие частоты и поляризационные соотношения компонент расщепления, наблюдаемые в ИК спектрах кристаллов различных дикарбоновых кислот приведены в таблицах 1 и 2. Как видно

из таблицы 1, наибольшая величина расщепления (порядка нескольких обратных сантиметров) наблюдается для маятникового колебания P_1 . Следует также отметить, что величина расщепления несколько увеличивается при увеличении длины цепи и составляет 4 см^{-1} и 6 см^{-1} соответственно для кислот с $n = 4$ и 10 . Такая зависимость аналогична наблюдаемой в спектрах карбоновых кислот [6], хотя в спектрах исследованных дикарбоновых кислот данный эффект выражен более ярко, поскольку кристаллы этих дикарбоновых кислот образованы бесконечными цепочками молекул, связанных водородными связями. Следует также упомянуть, что величина расщепления увеличивается при понижении температуры, что коррелирует с уменьшением расстояния между метиленовыми цепями при низких температурах.

Таблица 2 – Частоты полос серии маятниковых колебаний метиленовой цепи (см^{-1}) (В)

Нечетные n-парафины (C_{2v}) Орторомбическая сингония, $Z = 2$								Нечетные дикарбоновые кислоты (C_{2v}) Моноклинная сингония, $Z = 4$							
n	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	n	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_a	Поляри- зация
77 К								100 К							
1	747	–	–	–	–	–	–	0	–	–	–	–	–	943	
3	722	759	858	–	–	–	–	1	756	–	–	–	–	893	
	728	–	–	–	–	–	–	3	722	736	836	–	–	902	
5	727 (732)	766 (834)	925	–	–	–	–	5	729	722	873	–	–	904	
7	722 (725)	736	770	824 (889)	957	–	–								
Примечание: Использованы данные работы [2]								Азелаиновокислый Na (C_s)							
								7	717	726	740	775	823	896	E b
									726	–	–	–	830	–	E a

Еще одной примечательной особенностью давидовского расщепления в ИК спектрах поглощения кристаллов дикарбоновых кислот является то, что данный эффект не наблюдается в кристаллах нечетных гомологов данного ряда, несмотря на то, что в их элементарной ячейке содержится две трансляционно-неэквивалентные молекулы [8]. Для объяснения данного факта следует учесть, что согласно рентгенографическим данным в кристаллах дикарбоновых кислот нечетного ряда нарушается полностью вытянутая конформация метиленовой цепи. Плоскость цепи повернута вокруг связи $C-C_a$ на угол ~ 30 градусов. Мы предполагаем, что нарушение планарности в случае дикарбоновых кислот нечетного ряда и появление стерических затруднений приводит к увеличению расстояния между метиленовыми цепями по сравнению с его значением в кристаллах кислот четного ряда, где молекулы сохраняют свою плоскую конформацию.

Результаты исследований, проведенных нами, хорошо согласуются с результатами исследований, представленных в [9].

4. ВЫВОДЫ

1. Проведено отнесение полос серии маятниковых колебаний метиленовой цепи в спектрах ИК поглощения дикарбоновых кислот и их солей.
2. Показано, что в случае дикарбоновых кислот в коллективных колебаниях метиленовой цепи принимает участие только $(n - 2)$ CH_2 групп в отличие от в случая кристаллов n -парафинов, где серия полос маятниковых колебаний обусловлена коллективными колебаниями полного числа n метильных групп.
3. Показано, что в случае кристаллов дикарбоновых кислот четного ряда в ИК спектрах поглощения наблюдается давидовское расщепление полос маятниковых колебаний, причем величина этого расщепления меняется в зависимости от номера гомолога и температуры.
4. В случае кристаллов нечетных гомологов дикарбоновых кислот, давидовское расщепление в спектрах ИК поглощения не наблюдается даже при 100 К, что связано со значительной деформацией метиленовых цепей в этих кристаллах.
5. Поскольку молекулярные взаимодействия, обуславливающие проявление коллективных возбуждений, характеризуются малым радиусом, результаты исследования важны для решения проблем как спектроскопии молекулярных кристаллов, так и молекулярной и наноэлектроники.

INVESTIGATION OF DAVYDOV SPLITTING IN THE IR SPECTRA OF CRYSTALLINE DICARBOXYLIC ACIDS

*S.I. Kshnyakina*¹, *Yu.M.Lopatkin*¹, *T.A.Havrilko*²

¹ Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine

² Institute of Physics NASU,
46, Nauky Av., 680028, Kyiv, Ukraine

In the present paper the collective (vibrational) excitations in molecular crystals were studied. Since the relevant molecular interactions are characterized by a small radius, the results of investigation are important for solving problems of molecular and nanoelectronics.

The paper includes the results of investigation of resonance (Davydov) splitting of methylene CH_2 group rocking vibrations in the IR absorption spectra of even homologous of crystalline dicarboxylic acids $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (crystal space group $P2_1/a$). The value of Davydov splitting for the series of rocking vibrations of methylene groups in the spectral range of $700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ was investigated for even homologues of dicarboxylic acids with the number of carbon atoms $n = 4\text{-}10$ by means of polarized IR spectroscopy at the temperatures of 100 and 300 K. The interpretation of a series of methylene chain vibrations in crystalline n -even dicarboxylic acids have been performed. On the basis of normal modes calculation and the assignment of the observed absorption bands to different types of vibrations. It was shown that in the spectra of the studied acids, the series of rocking vibration bands may be interpreted as collective interaction with participation of $n - 2$ methylene groups unlike the case of normal paraffines where all methylene groups are involved in rocking vibrations. The dependence of Davydov splitting value on the number of methylene groups was analyzed and appeared to increase with the chain length.

Keywords: DADYDOV SPLITTING, DICARBOXYLIC ACIDS, IR SPECTRA, ABSORPTION, NORMAL VIBRATIONS.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ДАВИДІВСЬКОГО РОЗЩЕПЛЕННЯ В ІЧ СПЕКТРАХ
КРИСТАЛІВ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ**

С.І. Кшнякіна¹, Ю.М. Лопаткин¹, Т.А. Гаврилко²

¹ Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна

² Інститут фізики НАН України,
пр. Науки, 46, 680028, Київ, Україна

У роботі вивчені колективні (коливальні) збудження в молекулярних кристалах. Оскільки відповідні молекулярні взаємодії характеризуються малим радіусом, результати дослідження важливі для вирішення проблем молекулярної і наноелектроніки.

Робота містить результати дослідження резонансного (давидівського) розщеплення маятникових коливань CH_2 груп в ІЧ спектрах поглинання парних гомологів кристалів дикарбонних кислот $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (просторова група симетрії $P2_1/a$). За допомогою поляризаційних вимірювань ІЧ спектрів поглинання в широкому інтервалі температур (100-300 К) досліджена температурна залежність величини давидівського розщеплення серії смуг маятникових коливань метиленових груп в спектральному діапазоні $700\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ для гомологів з числом атомів вуглецю $n = 4\text{-}10$. Проведена інтерпретація смуг серії маятникових коливань метиленових груп в ІЧ спектрах поглинання кристалів парних гомологів дикарбонних кислот. На основі теоретичного розрахунку нормальних коливань і віднесення спостережуваних смуг поглинання до коливань різного типу симетрії було показано, що серія смуг маятникових коливань в спектрах досліджуваних кислот може бути інтерпретована як коливання $n - 2$ метиленових груп, пов'язаних колективною взаємодією, на відміну від випадку нормальних парафінів, для яких всі метиленові групи беруть участь у маятникових коливаннях. Проаналізовано залежність величини давидівського розщеплення від числа метиленових груп в молекулі кислоти, і показано, що ця величина зростає пропорційно довжині метиленового ланцюга.

Ключові слова: ДАВИДІВСЬКЕ РОЗЩЕПЛЕННЯ, ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ, ІЧ СПЕКТРИ, ПОГЛИНАННЯ, НОРМАЛЬНІ КОЛИВАННЯ

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Bernstein, A.T. Hagler, *J. Amer. Chem. Soc.* **100** No3, 673 (1978).
2. J.H. Schachshneider, R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta* **19**, 117 (1963).
3. Housty, M. Hospital, *Comptes Rendus Acad. Sc.* **258**, 1551 (1964).
4. A.S. Davydov *Light Absorption by Molecular Crystals*, (IP Kyiv, 1953).
5. E.V. Konovalov, G.A. Puchkovskaya, *In: Spektroskopija Polymerov* (Kiev: Nauk. Dumka, 1966).
6. S.P. Makarenko, G.A. Puchkovskaya, *Ukrain. Fiz. Zh.* **19**, No.3, 421 (1974) (in Russian).
7. S.P. Makarenko, G.A. Puchkovskaya, *Ukrain. Fiz. Zh.* **20**, 474 (1975) (in Russian).
8. J.D. Morrison, J.M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1001** (1949).
9. V.D. Danchuk, A.P. Kravchuk, G.O. Puchkovska, *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*, **123** (2009).