

Согласно [5], пленки HgSe стехиометрического состава прозрачны в видимой области спектра, тогда как слои селенида ртути с избытком Hg окрашены в серые или коричневые цвета. Весьма вероятно, что HgSe, образующийся в слое аморфного селена, подвергнутого воздействию паров Hg, также содержит избыток ртути.

Литература

- [1] М. И. Корсунский. Аномальная фотопроводимость. Изд. «Наука», М., 1972.
- [2] S. K a n d a g e. Compt. Rend., 244, 571, 1957.
- [3] В. В. Соболев. Опт. и спектр., 18, 813, 1965.
- [4] Л. С. Палатник. ДАН СССР, 189, 1996, 1969.
- [5] О. Д. Елпатьевская. ЖЭТФ, 28, 2667, 1958.

Поступило в Редакцию 23 января 1974 г.

УДК 535.34-15

α, β -ПОЛИМОРФИЗМ И ИК СПЕКТРЫ СУБЛИМИРОВАННОГО СЛОЯ ФТАЛОЦИАНИНА

К. З. Огородник

В настоящее время известно несколько полиморфных форм безметалльного фталоцианина (H_2Pc), называемых α -, β -, γ - и X-формами [1-3]. Для опознания определенной кристаллической модификации наряду с картинами дифракции рентгеновских лучей широко используются ИК спектры поглощения [4-6]. ИК спектры удобны при изучении процессов превращения $\alpha \rightarrow \beta$ в результате температурного [7, 8] и $\beta \rightarrow \alpha$ в результате механического воздействий [9]. Указанное применение ИК спектров определяется наличием в них признаков, весьма чувствительных к изменению взаимодействия между молекулами, соответствующему изменению кристаллической формы вещества. Однако до сих пор не проводилось интерпретации этих характерных спектральных изменений. Первой попыткой такого рода на примере $CuPc$ явилась работа [10], показавшая наличие совершенной плоскостной ориентации молекул в сублимированном слое, а также необходимость применения для объяснения спектральных признаков состояния вещества представлений теории экситонного поглощения. В данном сообщении излагаются результаты экспериментального изучения природы спектральных характеристик H_2Pc в области $700 \div 800$ cm^{-1} .

Спектры регистрировались на спектрофотометре UR-20 в режиме записи со спектральной шириной щели 2.0 cm^{-1} на участке $700 \div 800$ cm^{-1} . Для измерений в поляризованном свете использовались поляризаторы ИПП-12, устанавливаемые в оба канала для снятия искажений из-за поляризующих свойств прибора. Образец гововилась напылением промышленного продукта H_2Pc на полированную поверхность пластины KBr в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ тор. Были исследованы пленки толщиной $0.5 \div 0.6$ мкм, спектры поглощения которых для неполяризованного излучения и обычного положения образца совпадают с приведенными в [7, 8] для α - H_2Pc . Запись спектров отражения и пропускания в поляризованном свете выполнена при наклоне плоскости пластины под углами к падающему лучу, близкими к 45° . Положение частот в области $700 \div 800$ cm^{-1} проверялось по спектру контактного слоя индена (полосы 74-77, согласно [11]).

На рис. 1, а приведено поглощение в области $670 \div 1700$ cm^{-1} сублимированного слоя H_2Pc , которое совпадает во всех деталях с приведенным в [7]. Согласно [6-9], наибольшие различия в поглощении α - и β -форм H_2Pc проявляются на участке спектра $700 \div 800$ cm^{-1} . Рис. 1, б содержит кривые пропускания неполяризованного излучения в растянутой шкале для того же образца, расположенного перпендикулярно (T°) и под углом (T^α) к падающему лучу. Как видно, в случае наклонного расположения появляется новый пик поглощения. На рис. 1, в представлены кривые пропускания и отражения поляризованного излучения при том же наклонном положении пластины KBr. Спектральный ход пропускания для поляризации параллельной плоскости падения луча (T_{\parallel}^{45}) и соответствующего отражения (R_{\parallel}^{45}) показывают, что появление нового пика поглощения не может быть объяснено увеличением вклада отражения в величину ослабления пучка света, проходящего сквозь наклоненную пластину. Максимум дополнительного поглощения находится при 747 cm^{-1} (для сравнения приводим положение соседних полос: 745, 731, 737 и 767 cm^{-1}).

Увеличение интенсивности полосы поглощения 747 cm^{-1} в спектрах T_{\parallel}^α при увеличении угла падения α (рис. 2, а) и полное отсутствие соответствующего поглощения в спектрах T_{\perp}^α и T° свидетельствуют о совершенной плоскостной ориентации молекул

в исследованных слоях H_2Pc .¹ Используя измеренное значение T_{\parallel}^{α} при заданном α , можно вычислить ([¹²], стр. 264) компоненту поглощения A_z , соответствующую поляризации излучения вдоль нормали к плоскости подложки. Точность определения A_z ограничена неопределенностью коэффициента преломления, от которого зависит

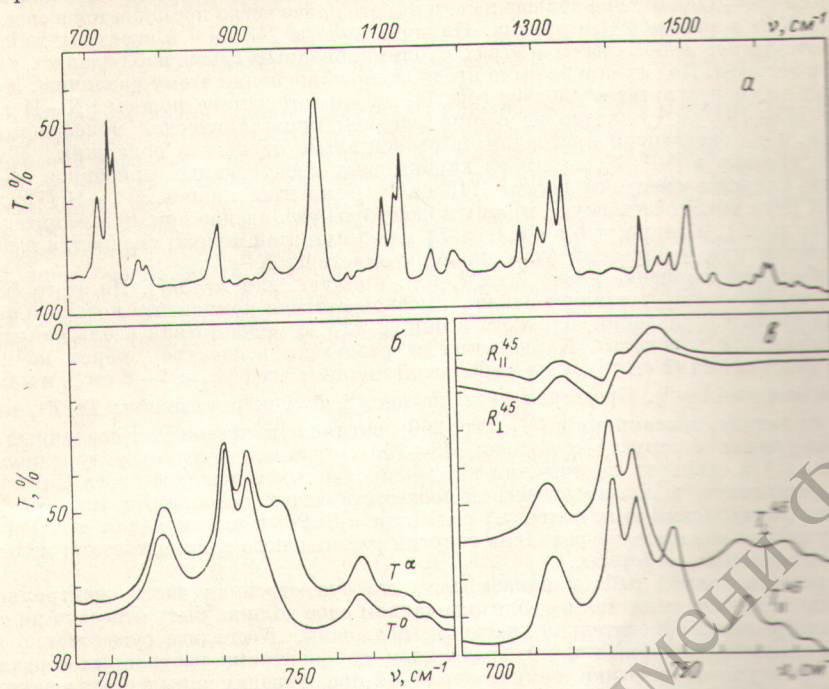


Рис. 1. Спектры пропускания сублимированного слоя H_2Pc .
Пояснения в тексте.

угол реального прохождения луча в слое. Однако уже приведенная на рис. 2, а наибольшая величина поглощения при 747 см^{-1} показывает, что спектр конденсированного слоя вещества, соответствующего состоянию в конденсированной пленке, должна содержать указанную полосу не меньшей интенсивности, чем соседние полосы 731 и 737 см^{-1} .

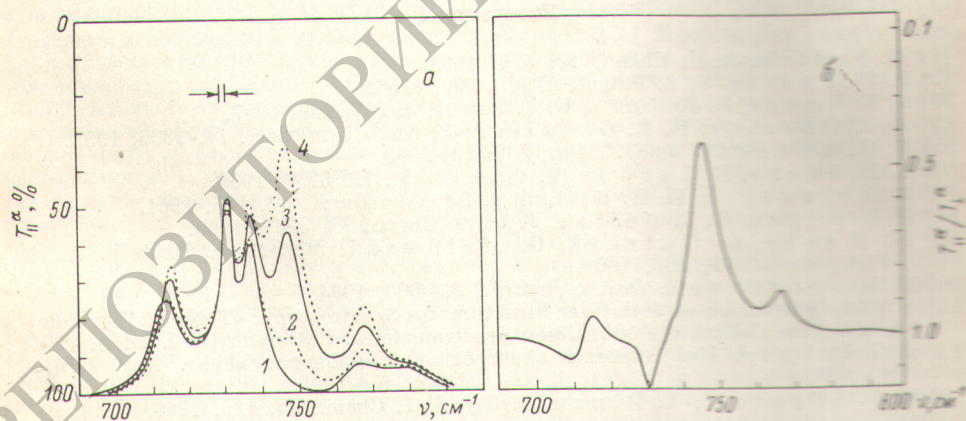


Рис. 2. Спектры пропускания T_{\parallel}^{α} сублимированного слоя H_2Pc при различных углах падения луча на образец α : $\alpha=0$ (1), 20° (2), 45° (3), 55° (4) (а) и спектральная зависимость отношения величин T_{\parallel}^{α} к T_{\perp}^{α} для $\alpha=45^{\circ}$ (б).

В работе [⁹] исследован переход $\beta \rightarrow \alpha$ при увеличении времени растирания или размалывания, в частности, приведены ИК спектры поглощения для стадий, проме-

¹ Существует некоторое направление жестко связанное с отдельной молекулой или группой их, составляющих элементарную ячейку, которое остается параллельным нормали для всех молекул слоя.

жучотных между α - и β -состояниями H_2Pc . Из приведенного там рисунка видно, что при постепенной трансформации спектра полоса, соответствующая колебанию $\gamma N-H$, смещается от 753 см^{-1} для β -формы к 743 см^{-1} для α -формы. Ханке и др. [9] отметили, что в спектрах α -формы фталоцианина, приводимых в [7], плеча 743 см^{-1} при двойной полосе $730-736\text{ см}^{-1}$ не наблюдалось, и что это плечо четко проявляется в спектрах таблеток КВг в работе [12] и других. Наличие полосы 743 см^{-1} в спектрах таблеток КВг и отсутствие в обычных спектрах сублимированных слоев наблюдалось также в [6, 8] и автором. До сих пор не было предложено объяснения этому различию. Из полученных нами результатов следует (рис. 1, в), что отсутствие полосы $\gamma N-H$ в интервале $737-767\text{ см}^{-1}$ связано не с определенной кристаллической модификацией вещества, а с ориентацией кристаллитов относительно плоскости подложки.

Как указано в [5, 7, 9], одним из характерных спектральных признаков $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода является смещение полосы 715 см^{-1} (относится либо к $\gamma C-H$ [7], либо к $\gamma N-H$ [13] в высокочастотную сторону и некоторое увеличение при этом ее интенсивности. Из рис. 1, а видно, что в спектре T_{\parallel}^{α} максимум этой полосы смещается к высоким частотам при увеличении угла наклона пластины КВг.

Наибольшее смещение равно 2 см^{-1} , (см. кривую для $\alpha=55^\circ$). Из этого факта следует, что полоса представляет дублет, высокочастотная компонента которого поляризована вдоль направления, близкого к нормали, а низкочастотная вдоль направления, лежащего в плоскости. Компоненты не разделены в спектре скорее не из-за низкого разрешения (2 см^{-1}), а из-за большой ширины их ($\Delta\nu_{1/2} \approx 7-8\text{ см}^{-1}$) и малого расщепления ($\approx 4\text{ см}^{-1}$). Представленный на рис. 2, б спектр величины $T_{\parallel}^{\alpha}/T_{\perp}^{\alpha}$, измеренный по методу, описанному в [12] (стр. 250), наглядно подтверждает сделанный вывод. Обнаруженная структура полосы $715-719\text{ см}^{-1}$ аналогична структуре полосы $722-729\text{ см}^{-1}$ в спектрах поглощения конденсированных в вакууме слоев $CuPc$ [10], что свидетельствует в пользу отнесения соответствующих колебаний к типу $\gamma C-H$. Величины расщеплений этих полос $\approx 7\text{ см}^{-1}$ (для $\alpha-CuPc$) и $\approx 4\text{ см}^{-1}$ (для $\alpha-H_2Pc$) являются удобным показателем различия энергий резонантного взаимодействия молекул в сублимированных α -формах.

Результаты данной работы показывают, что существенная часть спектральных признаков состояния вещества в сублимированном слое должна быть отнесена на счет ориентации молекул относительно плоскости подложки. Последнее существенно при идентификации полиморфных форм сравнением со спектрами изотропных образцов, а также при изучении кинетики термического $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения напыленных в вакууме слоев. Положение и интенсивность полосы 5, отсутствие 7 между 6 и 8 (номера полос по [7]) и соотношение интенсивностей других для «сублимированной α -формы» (α') являются кажущимися. Учет поглощения z -поляризации излучения делает спектр поглощения неориентированного образца фталоцианина в состоянии, соответствующем α' , близким спектру 4 на рис. 2, а. Промежуточное положение характерных спектральных признаков состояния (полоса 5: $745, 717, 720\text{ см}^{-1}$; полоса 7: $743, 747, 753\text{ см}^{-1}$ для α -, α' - и β -форм) α' -формы не позволяет отождествлять ее ни с α -, ни с β -полиморфными формами.

Литература

- [1] G. Susich. Anal. Chem., 22, 425, 1950.
- [2] J. W. Eastes. U. S. Patent, 2, 770, 620, 1956.
- [3] J. F. Burne, P. F. Kurz, U. S. Patent, 3, 357, 989, 1967.
- [4] A. A. Ebert, Jr. H. B. Gottlieb. J. Am. Chem. Soc., 74, 2806, 1952.
- [5] D. N. Kendall. Anal. Chem., 25, 382, 1953.
- [6] J. H. Sharp, M. Lardon. J. Phys. Chem., 72, 3230, 1968.
- [7] А. Н. Сидоров, И. П. Котляр. Опт. и спектр., 11, 175, 1961.
- [8] J. H. Sharp, R. L. Miller. J. Phys. Chem., 72, 3335, 1968.
- [9] W. Hanke, D. Gutshik, G. Malewski. Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss., Berlin, 11, 656, 1969.
- [10] R. З. Огородник. Опт. и спектр., 37, 600, 1974.
- [11] IUPAC Commission on Molecular Structure and Spectroscopy. «Table of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers». Butterworths, London, 1961.
- [12] Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. Изд. «Мир», М., 1966.
- [13] H. F. Shurvell, L. Pinzuti. Canad. J. Chem., 44, 125, 1966.

Поступило в Редакцию 23 января 1974 г.