

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
МАЛЫХ ЧАСТОТ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Н.-ПАРАФИНОВ

Х. Е. Стерин и Б. Н. Маеврин

При гелиевой и азотной температурах получены спектры КР малых частот кристаллических н.-парафинов: гексана, гептана, октана, нонана и декана. Спектры возбуждались излучением $\lambda=632.8$ нм He—Ne лазера и регистрировались фотоэлектрически. В интервале частот $30\text{--}200$ см⁻¹ обнаружены 1—3 линии, которые отнесены к ориентационным колебаниям.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных кристаллическим частотам органических соединений, спектры малых частот кристаллических н.-парафинов ранее не были получены. Между тем исследование н.-парафинов может представить определенный интерес, поскольку они используются в качестве матриц при наблюдении квазилинейчатых спектров Шпольского. И не исключено, что колебания кристаллической решетки матрицы могут проявиться в спектрах примесных молекул [1, 2].

В настоящей работе были получены спектры КР малых частот в области $30\text{--}200$ см⁻¹ следующих н.-парафинов: гексана, гептана, октана, нонана и декана. Исследовались препараты чистоты ЧДА и для хроматографии, которые не подвергались дальнейшей очистке. Вещества в кварцевых кюветах толщиной 7 мм, охлажденные парами гелия или азота, представляли собой поликристаллическую массу. Спектры возбуждались линией 632.8 нм He—Ne лазера мощностью 40 мвт и регистрировались при наблюдении на просвет с помощью спектрометра «Кодэрг», Франция. Вид спектров в интересующей нас области показан на рис. 1. В каждом спектре наблюдались 1—3 линии (табл. 1), ширина которых

Таблица 1

Малые частоты ν (см⁻¹), моменты инерции молекул I ($\times 10^{40}$ г·см²) и размеры кристаллической ячейки a , b , c (Å) н.-парафинов

	Гексан		Гептан		Октан		Нонан		Декан	
	гелий	азот	гелий	азот	гелий	азот	гелий	азот	гелий	азот
ν_1	—	—	—	—	47	—	—	—	—	—
ν_2	75	73	63	62	66	64	56	54	60	58
ν_3	88	85	78	75	72	70	65	63	(60)	—
I_1	700		1200		1670		2380		3260	
I_2	60		70		80		90		100	
I_3	770		1180		1790		2450		3390	
a^*	4.17		4.18		4.16		4.13		4.20	
b^*	4.70		4.78		4.75		4.70		4.75	
c^*	8.57		20.17		11.00		24.92		13.57	

* Получены ['] при температурах выше азотной.

при гелиевой температуре примерно 1 см^{-1} . Частоты при азотной температуре оказались несколько меньше, чем при гелиевой, что, по-видимому, свидетельствует об уменьшении величины квазиупругих коэффициентов при нагревании. Кроме того, при азотной температуре исчезла низкочастотная линия в октане. В литературе известны только вычисленные значения малых частот н.-гексана [3] — $49, 57$ и 74 см^{-1} , — которые отличаются от измеренных величин.

Согласно рентгеноструктурным данным [4, 5], рассматриваемые парафины относятся к пространственной группе $P1$. Четные парафины

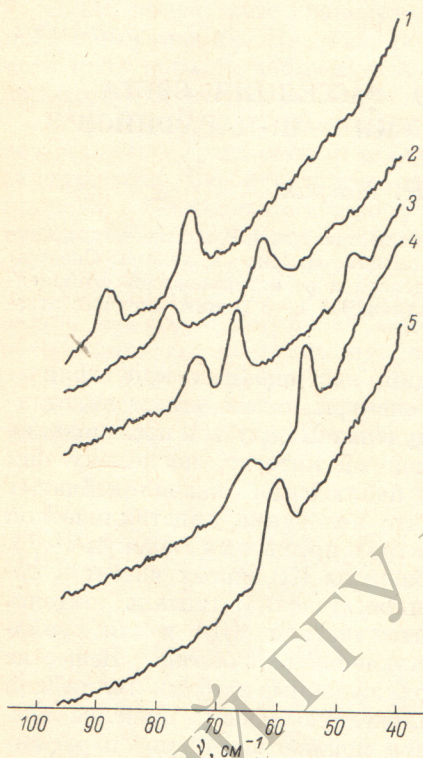


Рис. 1. Область малых частот спектров КР кристаллических н.-парафинов при гелиевой температуре; ширина щелей монохроматора 2 см^{-1} .

1 — гексан, 2 — гептан, 3 — октан, 4 — нонан, 5 — декан.

Согласно этим признакам, линии каждого спектра были отнесены к трем типам — ν_1 , ν_2 и ν_3 . Поскольку в спектрах КР четных парафинов разрешены только ориентационные движения (табл. 2), линии каждого типа в этом ряду и их частоты естественно было связать с движением вокруг определенной оси молекулы. В нечетном же ряду (табл. 2) возможны два типа движения — ориентационные и трансляционные. Но поскольку в этом ряду наблюдаемые линии ведут себя так же, как и в четном, их тоже можно было отождествить с ориентационным движением относительно тех же осей, что и в четном ряду.

В случае гармонических колебаний частоты ориентационных движений ν (в обратных сантиметрах) можно представить выражением

$$\nu^2 = \frac{k}{4\pi^2 c^2 I}.$$

Здесь I — момент инерции молекулы относительно оси, вокруг которой происходит данное ориентационное движение, $\text{г} \cdot \text{см}^2$, k — соответствующий квазиупругий коэффициент, $\text{дин} \cdot \text{см}$, c — скорость света, $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$. Округленные значения моментов инерции приведены в табл. 1:

I_2 — относительно оси с наименьшим моментом инерции (длинной оси углеродного зигзага); I_1 — относительно оси, лежащей в плоскости углеродного зигзага и перпендикулярной его длинной оси; I_3 — относительно оси, перпендикулярной плоскости углеродного зигзага.

Таблица 2

	Гексан, октан, декан	Гептан, нонан
	Всего малых частот	3A _g
Трансляционные	0	3A _g
Ориентационные	3A _g	3A _g +3A _u

Остается выяснить вопрос об отнесении тех или иных ν к определенным моментам инерции I_i . Можно попытаться это сделать, рассматривая поведение k в изучаемом ряду парафинов. Прежде всего заметим, что,

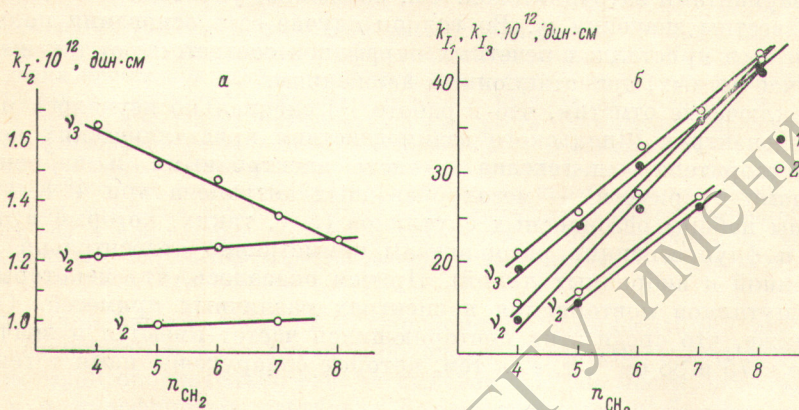


Рис. 2. Зависимости квазиупругих коэффициентов k от числа n групп CH_2 .

Каждая линия относится к одному ряду частот ν_i или ν_j . На рис. 2, б точки 1 относятся к k_{I_1} , точки 2 — к k_{I_3} .

поскольку измеренные значения ν_1 , ν_2 и ν_3 в каждом спектре сравнительно близки друг другу, порядок величины k определяется значением I . И при любой комбинации ν_1 , ν_2 и ν_3 с I_i порядок величины $k_{I_2} \sim 10^{-12}$ дин \times см, а k_{I_1} и $k_{I_3} \sim 10^{-11}$ дин·см. Для сравнения можно заметить, что в кристаллах парадиалоидбензолов $k_{\text{вращ.}}$ по порядку величины также равны 10^{-12} дин·см [6, 7]. По-видимому, с увеличением числа n групп CH_2 k может возрастать или по крайней мере оставаться постоянным, но не убывать. Ибо, согласно рентгеноструктурным данным (табл. 1), с изменением n расстояния между молекулами в кристаллах парафинов каждого ряда не изменяются. В то же время, если k определяются взаимодействием водородов групп CH_2 , то они должны возрастать с увеличением n . Аналогичный вывод о пропорциональности квазиупругого коэффициента длине молекулы или площади ее контура сделан в [8] на основании изучения частот вращательных качаний в спектрах КР дифенила и терфенила.

Зависимости k_{I_i} от n представлены графически на рис. 2.

k_{I_2} (рис. 2, а). Для частот ν_3 k_{I_2} убывает с увеличением n и в четном, и в нечетном ряду. Согласно предыдущему, ν_3 не должно относиться к I_2 . Для частот ν_2 $k_{I_2}(n)$ постоянны в пределах ошибок измерений, но различны в четном и нечетном ряду: у четных парафинов k_{I_2} больше. Постоянство k_{I_2} могло бы означать, что в ориентационном движении вокруг оси зигзага с наименьшим моментом инерции основной вклад в квазиупругие коэффициенты приносит только взаимодействие концов

молекул. Это, кстати, согласуется с относительной малостью величин k_{I_2} . А неравенство $k_{\text{четн.}} > k_{\text{нечетн.}}$ соответствует рентгеноструктурным данным (табл. 1) о том, что расстояние в кристалле вдоль оси зигзага между молекулами четных парафинов меньше, чем между молекулами нечетных.

k_{I_1} , k_{I_3} (р и с. 2, б). Для частот ν_3 k_{I_1} и k_{I_3} в грубом приближении пропорциональны n , т. е. все точки практически ложатся на одну прямую. Поскольку у четных парафинов расстояние между молекулами вдоль оси c меньше, чем у нечетных, то, по-видимому, основной вклад в величины k вносит боковое взаимодействие цепей молекул, а не взаимодействие их концов. В противном случае график четных парафинов лежал бы выше графика нечетных. Для частот ν_2 k_{I_1} и k_{I_3} четного ряда также пропорциональны n ; точки нечетного ряда лежат заметно ниже. Последнее может свидетельствовать о заметном вкладе взаимодействия концов молекул в величины k .

Таким образом, надо выбрать две допустимых возможности из следующих: 1) ν_2 соответствуют I_2 , ν_3 соответствуют I_3 (или I_1); 2) ν_2 соответствуют I_1 (или I_3), ν_3 соответствуют I_3 (или I_1). Однозначный выбор между этими вариантами затруднителен. Он, возможно, упростился бы, если бы были известны значения ν_1 . Во всяком случае есть основания полагать, что ν_2 и ν_3 в кристаллах нечетных парафинов соответствуют так же, как и в случае четных, ориентационным движениям.

В заключение отметим, что в работе [2] специально изучалось проявление в спектрах Шпольского взаимодействия кристаллических колебаний растворителя — н-гексана с чисто электронными и вибранными переходами в примесях — мезопроединных антрацена при 4° К. Были получены наборы резонансных спутников (т. е. таких, которые в поглощении и флуоресценции расположены симметрично относительно чисто электронной и вибранных линий). При этом оказалось, что некоторые частоты спутников повторяются в спектрах различных примесей. Оказалось также, что среди этих повторяющихся частот имеются и значения, близкие к 75 и 88 см⁻¹, т. е. к тем, которые обнаружены нами в гексане.

Литература

- [1] Р. И. Персонов, И. С. Осадько, Э. Д. Годяев, Е. И. Альшин. ФТТ, 13, 2653, 1971.
- [2] Т. Н. Болотникова, Л. Ф. Уткина, В. Н. Яковенко. Опт. и спектр., 33, 354, 1972.
- [3] A. Warshel, S. Lifson. J. Chem. Phys., 53, 582, 1970.
- [4] N. Norman, H. Mathisen. Acta Chem. Scand., 15, 1755, 1961.
- [5] А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Изд. «Наука», М., 1971.
- [6] Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов, В. А. Селькин. ЖЭТФ, 22, 579, 1952.
- [7] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
- [8] А. В. Коршунов, А. Ф. Бондарев, Е. К. Тустановская. Спектроскопия. Методы и применение. АН СССР, Сибирское отделение, Комиссия по спектроскопии. Изд. «Наука», М., 1964.

Поступило в Редакцию 18 апреля 1973 г.