

ИК СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ И КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ

А. Б. Ремизов

В конформационном анализе можно выделить две основные задачи: во-первых, установление числа реализующихся поворотных изомеров (конформеров) и параметров динамического равновесия, во-вторых, определение вида этих изомеров. Колебательная спектроскопия давно и эффективно применяется при решении первой задачи [1]. Возможности колебательной спектроскопии в определении вида конформеров весьма ограничены [1-4]. В этой связи представляется интересным попытаться использовать

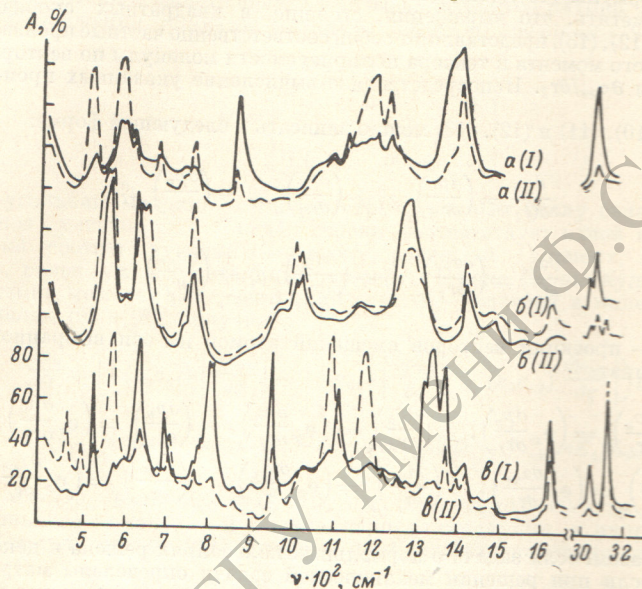


Рис. 1. ИК спектры кристаллических $\text{BrCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (а), $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (б) и $(\text{CH}_2=\text{CBBr})_2\text{SO}_2$ (в) в поляризованном свете.

I и II — две взаимно перпендикулярные поляризации излучения.

данные по дихроизму (поляризации) полос в ИК спектрах молекулярных кристаллов для определения конформаций молекул.

Рассмотрим молекулу, состоящую из двух частей, вращающихся друг относительно друга, в результате чего получается несколько поворотных изомеров, предположим, что в кристалле имеется лишь один из этих изомеров. Пусть в ИК спектре рассматриваемой молекулы имеются колебания ν_1 и ν_2 , причем ν_1 является характеристическим для какой-либо совокупности внутренних координат одной части молекулы, а ν_2 — другой. Интенсивность поглощения, обусловленного i -м колебанием молекулы, определяется модулем $\partial \bar{\mu} / \partial Q$ ($\bar{\mu}$ — дипольный момент молекулы, Q — нормальная координата данного колебания) и $\cos^2 \gamma$, где γ — угол между $\partial \bar{\mu} / \partial Q$ и E падающей световой волны [5]. Колебания ν_1 и ν_2 характеризуются векторами $\partial \bar{\mu} / \partial Q_1$ и $\partial \bar{\mu} / \partial Q_2$, направление которых можно определить, исходя из характеристичности колебаний [5]. При наблюдении ИК спектров ориентированной поликристаллической пленки в поляризованном свете интенсивность i -й полосы $I(\nu_i)$ будет зависеть от поляризации излучения, определяемой углом поворота поляризатора; $I(\nu_i)$ достигает максимального значения $I_{\max}(\nu_i)$ при угле поворота поляризатора $\alpha_{\max}(\nu_i)$. Очевидно, что $I(\nu_i)$ принимает минимальное значение $I_{\min}(\nu_i)$ при повороте поляризатора на угол $\alpha_{\min}(\nu_i) = \alpha_{\max}(\nu_i) \pm 90^\circ$. Поскольку взаимная ориентация $\partial \bar{\mu} / \partial Q_1$ и $\partial \bar{\mu} / \partial Q_2$ отличается в различных поворотных изомерах, соотношение между $\alpha_{\max}(\nu_1)$ и $\alpha_{\max}(\nu_2)$ будет зависеть от вида поворотного изомера. Например, ограничимся рассмотрением двух изомеров, в одном из которых $\partial \bar{\mu} / \partial Q_1$ и $\partial \bar{\mu} / \partial Q_2$ параллельны, а в другом перпендикулярны. Тогда, если в кристалле только первый изомер, то $\alpha_{\max}(\nu_1) = \alpha_{\max}(\nu_2)$, если же в кристалле только второй изомер, то $\alpha_{\max}(\nu_1) = \alpha_{\max}(\nu_2) \pm 90^\circ = \alpha_{\min}(\nu_2)$. Таким образом, сопоставляя экспериментальные значения $\alpha_{\max}(\nu_i)$ и $\alpha_{\min}(\nu_i)$ выделенных полос с величинами $\alpha_{\max}(\nu_i)$ и $\alpha_{\min}(\nu_i)$, ожидаемыми для различных поворотных изомеров, можно определить, в какой именно конформации находятся молекулы в кристалле.

Следует отметить, что такой анализ спектров кристаллов возможен, по-видимому, лишь в рамках модели «ориентированного газа» [6].

Рассмотрим несколько примеров определения конформаций молекул по ИК спектрам молекулярных кристаллов в поляризованном свете. Спектры получены на спектрометре UR-20 ($400 \div 3600 \text{ см}^{-1}$), для получения поляризованного излучения использовались поляризаторы ГОИ на основе прозрачных дифракционных решеток. Ориентированные поликристаллические пленки получались медленным замораживанием жидких пленок между окошками из NaCl и KBr, кристаллизация наблюдалась визуально в скрещенных поляроидах. Отсутствие в рассматриваемых ниже спектрах кристаллов (рис. 1) тонкой структуры полос с различной поляризацией компонентов позволяет пользоваться моделью «ориентированного газа». Для соединений, содержащих группу SO_2 , возможность использования этой модели подтверждается также дихроизмом полос $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}}$ и $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим}}$ (рис. 1).

Бромметансульфонила хлорид $\text{BrCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$. Имеет смысл рассматривать лишь транс- и гош-конформации молекулы (рис. 2, а). Группы $-\text{SO}_2\text{Cl}$ и $-\text{CH}_2\text{Br}$ могут поворачиваться вокруг связи $\text{C}-\text{S}$, для первой группы характеристическими будут колебания $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}}$ и $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим}}$ (1170 и 1370 см^{-1}), $\partial\mu/\partial Q$ этих колебаний направлены соответственно по биссектрисе угла $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ и перпендикулярно к ней (эти направления показаны как \bar{e}_1 и \bar{e}_2 на рис. 2, а). Для второй группы характеристическими будут колебания $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$ и $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}}$ (665 и 3048 см^{-1}), $\partial\mu/\partial Q$ первого из них совпадает с направлением связи $\text{C}-\text{Br}$, а второго направлением перпендикулярно биссектрисе угла $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ (показано как \bar{e}_3 на рис. 2, а). Исходя из взаимной ориентации $\partial\mu/\partial Q$, легко определить, что, если в кристалле только транс-конформер, то $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}}) = \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим}}) = \alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}})$ и $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{C}-\text{Br}}) = \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}}) = \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим}})$, если только цис-, то $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}}) < \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}}) < \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим}})$, $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}}) < \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{C}-\text{Br}}) < \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}})$. Экспериментальные данные по дихроизму ИК спектров поглощения ориентированной поликристаллической пленки $\text{BrCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ приведены на рис. 1, а. При вращении плоскости поляризации наблюдается следующее: $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}}) = \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим}}) = \alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}})$ и $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{C}-\text{Br}}) = \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}}) = \alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим}})$. Сравнение этих данных с результатами проведенного анализа позволяет сделать вывод, что в кристалле молекулы $\text{BrCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ имеют транс-конформацию.

Дихлорангидрид винилфосфоновой кислоты $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$. Было показано, что в жидкости и растворах имеется смесь двух конформаций, а в кристалле остается лишь одна из них [7]. Рассмотрим s-цис- и s-транс-конформации (рис. 2, б). Вокруг связи $\text{P}-\text{C}$ вращаются группы $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ и $-\text{CH}=\text{CH}_2$, характеристическими колебаниями для них будут $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ и $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}}$ (1250 и 3105 см^{-1}), $\partial\mu/\partial Q$ этих колебаний направлены соответственно по связи $\text{P}=\text{O}$ и перпендикулярно связи $\text{C}=\text{C}$ и составляют между собой угол $\sim 45^\circ$ (для цис-) и $\sim 90^\circ$ (для транс-конформации). Отсюда получаем, что, если в кристалле цис-конформация, то $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{P}=\text{O}}) < \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}}) < \alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{P}=\text{O}})$, если транс-, то $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{P}=\text{O}}) = \alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}})$. Экспериментальные данные по дихроизму ИК спектров ориентированной поликристаллической пленки $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ даны на рис. 1, б. При вращении плоскости поляризации наблюдаем $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{P}=\text{O}}) = \alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}})$ и можно заключить, что в кристалле молекулы находятся в транс-конформации.

Дибромдвинилсульфон $(\text{CH}_2=\text{CBr})_2\text{SO}_2$. Конформационный анализ этой молекулы представляет весьма сложную задачу, поскольку относительно группы SO_2 могут поворачиваться две группы $-\text{CBr}=\text{CH}_2$, для каждой из них наиболее вероятны транс-, цис- и гош-конформации (рис. 2, в), а наиболее вероятными конформациями молекулы, следовательно, будут транс-транс-, транс-гош-, гош-гош-конформации. Анализ ИК спектра ориентированной поликристаллической пленки $(\text{CH}_2=\text{CBr})_2\text{SO}_2$ в поляризованном свете (рис. 1, в) позволяет получить определенные сведения о конформации молекулы. Характеристическими колебаниями вращающихся групп будут $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}}$, $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим}}$ (1170 , 1370 см^{-1}) и $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}}$, $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$ (3020 , 633 см^{-1}), экспериментально наблюдаются синглетные пики, $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{асим}}) = \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{C}-\text{Br}}) = \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим}}) = \alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим}})$.

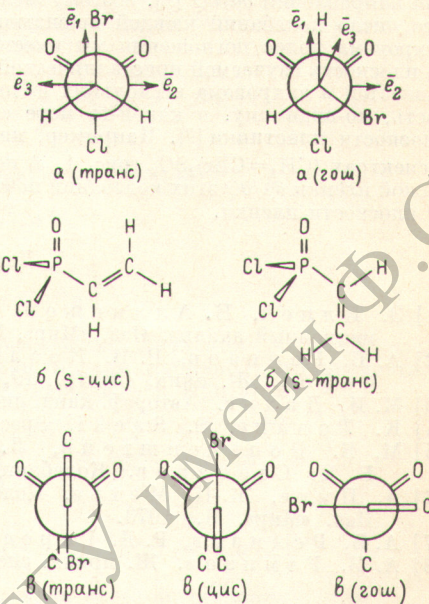


Рис. 2. Конформации $\text{BrCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (а), $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (б) и $(\text{CH}_2=\text{CBr})_2\text{SO}_2$ (в).

Отсутствие расщепления полос колебаний группы $-\text{CBr}=\text{CH}_2$ говорит о практическом совпадении этих колебаний. Для конформаций транс-гош и цис-гош следует ожидать, что $I(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{сим.}})$ будет иметь примерно одинаковую величину при углах поворота поляризатора $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим.}})$ и $\alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим.}})$ (аналогично поведение и $I(\nu_{\text{C-Br}})$). Для конформации транс-транс должно наблюдаться следующее: $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{сим.}}) = \alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим.}})$, $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{C-Br}}) = \alpha_{\text{min}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим.}})$. Если в кристалле только гош-гош-конформация, то должно быть $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{CH}_2}^{\text{сим.}}) = \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим.}})$, $\alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{C-Br}}) = \alpha_{\text{max}}(\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим.}})$. Экспериментальным данным соответствуют лишь результаты, ожидаемые для гош-гош-конформации, следовательно, именно в такой конформации молекулы $(\text{CH}_2=\text{CBr})_2\text{SO}_2$ находятся в кристалле.

В заключение следует отметить ряд не вполне строгих и требующих осторожного подхода положений предлагаемого метода. Это касается, в первую очередь, определения направления $\partial\bar{\rho}/\partial Q$ [6], поэтому желательно рассматривать по возможности большее число колебаний каждой вращающейся группы. Во-вторых, при исследовании дихроизма полос поглощения мы имеем дело, вообще говоря, с проекциями $\partial\bar{\rho}/\partial Q$ на плоскость изучаемой кристаллической пластинки (пленки) [6]. Рассмотрение интенсивностей и дихроизма нескольких полос каждой вращающейся группы дает возможность, по-видимому, в какой-то мере судить об ориентации молекул относительно плоскости пластинки [8]. Например, интенсивности и дихроизм полос $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{сим.}}$ и $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{асим.}}$ в спектрах $(\text{CH}_2=\text{CBr})_2\text{SO}_2$ (рис. 1, в) показывают, что для всех молекул кристаллической пленки $\partial\bar{\rho}/\partial Q$ этих колебаний почти параллельны и незначительно отклоняются от плоскости пленки.

Литература

- [1] Э. Илиел, Н. Аллинжер, С. Энжиал, Г. Моррисон. Конформационный анализ. Изд. «Мир», М., 1969.
- [2] А. Б. Ремизов, Р. И. Козлова, Н. Н. Вахрушева, Т. Г. Маннафов. Ж. прикл. спектр., 19, 109, 1973.
- [3] М. И. Дахис. Автореф. канд. дисс., М., 1973.
- [4] К. Тапаве, S. Saeki. Spectrochim. Acta, 28A, 1083, 1972.
- [5] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. Изд. «Наука», М., 1972.
- [6] А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Изд. «Мир», М., 1973.
- [7] А. Б. Ремизов, Р. Д. Гареев, А. Н. Пудовик. ЖОХ, 44, 1863, 1974.
- [8] А. Б. Ремизов. Ж. прикл. спектр., 22, 251, 1975.

Поступило в Редакцию 25 июня 1974 г.

УДК 621.373 : 535

ДИФРАКЦИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ДВУХВОЛНОВОГО РЕЖИМА В КОЛЬЦЕВОМ ЛАЗЕРЕ

А. Я. Бирман и А. Ф. Савушкин

Характерной чертой известных результатов теории устойчивости двухволнового режима в кольцевом лазере [1, 2] является идеализация пространственной структуры конкурирующих волн (однородное распределение). Для выяснения связи между характером генерации в области сильной конкуренции и пространственной структурой поля в активной среде вопросы устойчивости могут быть детально рассмотрены в рамках теории [3-5]. Ограничимся скалярной формулировкой теории и пренебрежем процессами рассеяния волн во встречном направлении.

Укороченные уравнения для интенсивностей встречных волн I_p [5]

$$\frac{dI_p}{dt} = nI_p - \text{Im}(W^{\nu_p}) I_p^2 - \text{Im}(H^{\nu_{p'}}) I_p I_{p'} \quad (1)$$

($p, p'=1, 2; p' \neq p$) содержат характеристики активной среды W (нелинейное самовоздействие волн), H (нелинейное взаимодействие волн), n (разность между усилением и потерями), а также комплексные функционалы пространственного распределения встречных волн $a_p(r, z)$ — собственных колебаний неоднородного резонатора с активной средой, компенсирующей потери в корректорах [3-5]

$$\nu_p = \langle\langle a_p a_p \rangle\rangle^{-1} \langle\langle R a_p a_p | a_p |^2 \rangle\rangle, \quad (2)$$