

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

На правах рукопису

СЕКІРІН ІГОР ВСЕВОЛОДОВИЧ

ПРОЯВИ ЧАСТКОВОГО РОЗУПОРЯДКУВАННЯ ТА НЕСПІВМІРНОСТІ
У КОЛИБАЛЬНИХ СПЕКТРАХ ДОВГОЛАНЦЮГОВИХ СПОЛУК
ТА ЇХ АДДУКТІВ З КАРБАМІДОМ

01.04.15 - фізика молекулярних і рідких кристалів

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеню
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1995



Дисертація є рукопис

Роботу виконано у відділі фотоактивності Інституту фізики НАН України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
професор

Пучковська Галина Олександрівна

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор

Розенбаум Віктор Михайлович

доктор фізико-математичних наук,
професор

Маломуж Микола Петрович

Провідна організація - Саратовський держуніверситет
ім. М. Г. Чернишевського,
м. Саратов

Захист дисертації відбудеться " 6 - 08 " 1995 р.
на засіданні Спеціалізованої вченої ради К01.96.02 в
Інституті фізики НАН України (252650, м. Київ-22, МСП,
проспект Науки, 46).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розіслано " 6 " 08 " 1995 р.

Вчений секретар Спеціалізованої
вченої ради

Олуж

ЧУМАК О. О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Канальні сполуки являють собою цікавий клас двокомпонентних кристалічних систем, особливістю яких є наявність каркасу, утвореного молекулами одного сорту ("хазяїн"), в каналах якого знаходяться молекули іншого сорту ("гість"). Зокрема, аддукти карбаміда $(H_2N)_2CO$ (АК) являють собою гексагональні кристали, в яких молекули "хазяїна"-карбаміда, поєднані системою водневих зв'язків, утворюють каркас, канали якого впритул заповнені повністю витягнутими молекулами довголанцюжкових аліфатичних сполук (ДАС) $R_1(CH_2)_nR_2$ (R_1, R_2 - довільні замісники, $n > 4$). Наявність молекул ДАС необхідна для стабілізації каркасу. Характерною рисою АК ДАС є неспівмірність періодів каркасу і системи інклюдованих молекул, що веде до практично неусувної розупорядкованості системи в цілому. Таким чином, АК є унікальними системами, які, поєднуючи риси розупорядкованих кристалів та стекел, водночас мають властиві лише їм риси - подібно до того, як особливості рідких кристалів не мають аналогів в твердих кристалах та рідинах.

Вивчення таких питань, як взаємодія молекул "гостя" і "хазяїна", особливості конформації, орієнтації і динаміки молекул "гостя", особливості фазових перетворень в АК, являє собою важливу задачу фізики молекулярних кристалів.

АК також становлять інтерес як тест-об'єкт для розробки і відпрацювання методів розрахунку систем, здатних до самозборки, що є важливим з огляду на поширеність цього явища в біосистемах. Вони також можуть виявитись перспективними як модельні системи запису та передачі інформації на рівні органічних молекул, а також як нелінійні кристали з варіюваними

властивостями. Відомо, що АК широко застосовуються в нафтопереробній промисловості для розділення вуглеводневої сировини.

Все вищесказане вказує на актуальність вивчення структури і фізичних властивостей каналних сполук карбаміду.

Ступінь дослідженості. Відомі численні статті і глави монографій, присвячені дослідженню АК методами рентгеноструктурного аналізу, ЯМР, диференціального термічного аналізу, КРС та ІЧ спектроскопії, а також теоретичні роботи з молекулярної динаміки та термодинаміки утворення АК. Одним з найважливіших джерел інформації для дослідження структури АК є коливальна, зокрема ІЧ, спектроскопія при послідовній її експериментальних та розрахункових методів. Однак вживані методи погано пристосовані до врахування особливостей будови таких нетривіально побудованих систем, як кристали АК з ДАС (різні типи упорядкування, співіснування неспівмірностей двох типів). Практично відсутні методи розрахунку коливальних спектрів, придатні для інтерпретації впливу неспівмірності та взаємодії "гостя" та "хазяїна".

Метою даної роботи було дослідити особливості структури каналних сполук ДАС з карбамідом, міжмолекулярних взаємодій у цих сполуках та впливу неспівмірності систем "гостя" і "хазяїна" на коливальні спектри АК ДАС. Для виконання цієї задачі було необхідно виконати такі етапи:

1. Одержання аддуктів звичайного і деютерованого карбаміду з ДАС з різними кінцевими групами;
2. Дослідження ІЧ спектрів одержаних аддуктів;
3. Розробка методу розрахунку коливальних спектрів ДАС з різними кінцевими групами;

4. Розробка методу розрахунку коливальних спектрів АК ДАС з врахуванням неспівмірності системи та резонансу коливань "гість"- "хазяїн";

5. Проведення модельних розрахунків спектрів ДАС та АК ДАС і порівняння їх результатів з експериментом.

Вибір об'єктів дослідження - ДАС з різними кінцевими групами ($R-CH_3$, $COOH$, CH_2I , $N=9+16$) та їх аддуктів з карбамідом (значайшим і дейтерованим) зумовлений специфічною структурою цих сполук, що поєднує елементи періодичності та неспівмірності. Кристалічна структура та термодинамічні властивості цих сполук здебільшого відомі. В порівнянні з іншими канальними аддуктами істотною є їх краще виражена регулярність, а також більша стабільність, що дозволяє одержувати аддукти з широким колом ДАС.

Експериментальні методи та апаратура. Інфрачервоні спектри поглинання (в таблетках у KBr) та порушеного повного внутрішнього відбиття (ПВВ; елемент з $KRS-5$, $n=2,36$, $N=21$) кристалів АК з ДАС знімалися на спектрометрах UR-20 та IFS-113v фірм Carl Zeiss та Bruker в області $400-4000\text{ см}^{-1}$ за температур 100-300K.

Наукова новизна результатів роботи полягає у наступному:

1. Визначившись на використанні топологічних характеристик досліджуваних систем і на наближенні Гайтлера-Лондона, розроблено метод розрахунку спектральних проявів часткового впорядкування в розупорядкованих системах у випадках, коли неможливо одержати аналітичні розв'язки рівнянь динаміки. Відмінністю метода є врахування реальної геометрії системи та багатокомпонентності оператора переходу.

2. Вперше розраховано та інтерпретовано за допомогою

цього методу коливальні спектри ДАС в різних агрегатних станах та кристалічних модифікаціях. Виявлено, що в використаному наближенні перерозподіл частот та інтенсивностей смуг у серіях CH_2 коливань у спектрах ДАС пов'язання не з коливаннями кінцевого замісника, а з зміною ефективних параметрів $\alpha\text{-CH}_2$ групи.

3. Вперше експериментально досліджено коливальні спектри кристалів АК з ДАС, дейтерованих як за поліметиленовим ланцюгом (ПЛ), так і за карбамідом. Одержано нові дані про аномальне послаблення серії $\nu(\text{CH}_2)$ ДАС за аддуктоутворення, знайдено аномалії в серії $\nu(\text{CH}_2)$, запропоновано пояснення цих аномалій на основі проведених розрахунків.

4. Вперше за допомогою запропонованого методу проведено розрахунки коливальних спектрів надмолекулярної системи - АК ДАС. На основі розрахунків показано, що неспівмірність періодів в АК має вести до неоднорідного розширення смуг в певних ділянках серії деформаційних коливань метиленового ланцюга, а резонанс коливань "гостя" і "хазяїна" - до перерозподілу інтенсивності в спектрах дейтерованих АК. Одержано експериментальні результати, які інтерпретовано як прояв передбачених ефектів.

Достовірність одержаних результатів випливає з узгодження розрахованих за запропонованим методом спектрів ДАС з експериментом, а у межах придатності відомих раніше методів - з результатами розрахунків за цими методами.

Практична значимість даної роботи полягає в створенні і доведенні до стану робочого інструменту методу розрахунку коливальних спектрів складних молекул або молекулярних агрегатів, складність будови яких унеможлиблює знаходження аналітичних розв'язків рівнянь динаміки. Метод добре пристосо-

вання для програмування та лічби на ЕОМ, легко допускає дальші модифікації і може бути застосований до таких практично значимих об'єктів, як ланцюжкоподібні структури, полімери з боковими відгалуженнями, біополімери.

Захищені положення.

1. Метод розрахунку коливальних спектрів, базований на використанні топологічних характеристик досліджуваних систем та на наближенні Гафтлера-Лондона, дозволяє описувати розподіл інтенсивностей в спектрах ДАС та його зміни за зміни конформації молекул ДАС.

2. Неспівмірна модуляція параметрів метиленових ланок молекул ДАС каналом карбаміду має вести до перерозподілу інтенсивності та появу смуг в серіях коливальних смуг метиленового ланцюга, що мають бути найбільшими на відстані близько чверті ширини зони з кожного П краю.

3. Резонанс коливань молекул карбаміду та метиленових ланок молекул ДАС має вести до перерозподілу інтенсивності порівняно з суперпозицією спектрів компонент.

Вклад автора. Автором одержано АК з різними ДАС, делтезовані компоненти та аддукти з них, вирощено монокристали аддуктів. Автором сформульовано і відпрацьовано розгляданий метод, виконано розрахунки за цим методом ІЧ спектрів ДАС та АК ДАС. Інші результати (знімання спектрів) є колективними з участю автора.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались і обговорювались на VI, IX, X та XI Республіканських школах-семінарах "Спектроскопія молекул та кристалів" (Чернівці, 1983; Тернопіль, 1989; Суми, 1991; Харків, 1993); республіканських семінарах товариства "Знання" "Оптика и спектральный анализ и их роль в научно-техническом прогрессе"

(Вінниця, 1988; Мелітополь, 1990); II-ія (Мінськ, 1984) та III-ія (Зеленоград, 1985) координаційних нарадах з спектроскопії полімерів; на українсько-польському симпозиумі з водневого зв'язку (Одеса, 1993); X-му та XI-му Європейських симпозиумах з спектроскопії полімерів (Санкт-Петербург, 1992; Вальядолід (Іспанія), 1994); III-му міжнародному семінарі "Соединения включения" (Новосибірськ, 1989); VIII-му та X-му Всесоюзних симпозиумах з міжмолекулярної взаємодії та конформації молекул (Новосибірськ, 1990; Харків, 1994); на конференціях "Теория оптических спектров сложных систем" (Москва, 1987, 1988, 1990, 1992, 1994).

Публікації. З матеріалів дисертації опубліковано 10 робіт, з них 3 статті, 1 препринт та 6 тез доповідей. Одну статтю прийнято до друку в *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*.

Основний зміст дисертації опубліковано у таких роботах:

1. Секирін І.В. Спектральні аспекти неспівмірності поліметиленового ланцюга та кавалу сечовини // Укр. фіз. журн. 1991. - т. 36, №5. - С. 666-675.
2. Пучковская Г. А., Секирин И. В. Простой метод описания изменений ИК спектров производных алканов при фазовых переходах // В кн.: Фізика рідкого стану. Республіканський міжвідомчий наук. збірн. Випуск 20. К., "Либідь", 1992. С. 142-151.
3. Puchkovskaya G.A., Sekirin I.V. Spectra of long-chain compounds in urea addukts: influence of deuteration. // Proceedings of X-th Europ. Sympos. on polymer spectroscopy. 29.IX - 2.X.1992. St.Petersburg, 1992. -P.A17.
4. Арюжкина И. Л., Васильев А. Ф., Пучковская Г. А., Секирин И. В., Шабаташ А. П. Особенности ИК спектров аддуктов обычной и деутерированной мочевины // Химич. фізика 1993. -

т. 12, № 7. - С. 1011-1014 [Sov. Jnl. Chem. Phys. 1994. v. 12,

N 7, p. 1493-1499].

6. Puchkovskaya G.A., Sekirin I.V. Calculations of changes in vibrational spectra caused by deformation of included molecules in urea adducts // Proceedings of XI-th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Valladolid, 20-23.VII.1994. P.90.

7. Puchkovskaya G.A., Sekirin I.V., Arutkina N.L. The simple method of calculation of vibrational spectra of long-chain aliphatic compounds and their urea adducts // Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia 1995. v.92 (in press);

Об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, п'яти глав та висновків. Дисертація містить 141 сторінку машинописного тексту, 17 рисунків, 3 таблиці та список цитованої літератури з 162 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність теми роботи, формулюються її цілі і задачі, визначається наукова новизна, розглядається наукова і практична цінність отриманих результатів, наводяться основні положення, що виносяться на захист, пояснюється структура дисертації.

Перша глава дисертації містить літературний огляд з структури та властивостей ДАС та АК ДАС, опис застосованого обладнання та експериментальних методик впрошування кристалів аддуктів та зйомки ІЧ спектрів.

Відомо, що особливістю коливальних спектрів ДАС є наявність серії смуг ПЛ. Найінформативнішими для дослідження конформації та динаміки молекул ДАС є серії деформаційних коливальних $\psi(\text{CH}_2)$ ($720-1060 \text{ см}^{-1}$) та особливо $\psi(\text{CH}_2)$ ($1170-$

1410 cm^{-1}).

ІЧ спектри аддуктів карбаміду знімались у діапазоні 4000-400 cm^{-1} на спектрометрах UR-20 та IPS-113у з спектральним розділенням 4 та 1 cm^{-1} відповідно. Використовувалась методика таблеток в KBГ та методика ППВВ з елементом ППВВ з KRS-5. Для вимірювання спектрів ППВВ при 100К був сконструйований спеціальний кристат для спектрометра IPS-113у.

Було досліджено АК з представниками гомологічних рядів алканів ($R_1=R_2=CH_3$), алкілолідів ($R_1=CH_3$, $R_2=CH_2I$), моно- ($R_1=CH_3$, $R_2=COOH$) та дикарбонових ($R_1=R_2=COOH$) кислот, а також з продуктами піролізу поліетилену та дитерополіетилену. Дитерований карбамід одержували обміном з D_2O . Вміст дейтерію контролювався за ІЧ спектрами. Було вирощено монокристали АК ДАС розмірами до 5x5x5 мм. Використовувались також спектри ДАС, виміряні в нашій лабораторії раніше [1].

У другій главі дисертації описано запропонований дитертантом метод розрахунку спектрів, оснований на використанні топологічних характеристик досліджуваних систем та на являженні Гайтлера-Лондона.

На першому етапі роботи для ланцюжка з двома довільними кінцевими замісниками за допомогою формалізму двочасових запізнавальних функцій Гріна було одержано аналітичний розв'язок рівнянь, що описують квантову динаміку цієї системи [2], але вже для опису замісника всередині ланцюжка задачу треба було розв'язувати заново. З метою подолання цієї вади дисертантом було запропоновано будувати матриці гамільтоніану і моменту переходу в чисельному вигляді і безпосередньо діагоналізувати матрицю гамільтоніану. Це дозволяло не обмежуватись гамільтоніанами, для яких можна знайти ана-

лінійний розв'язок.

Остаточно метод є такий. Записуємо гамільтоніан H та матрицю переходу (дипольного моменту або поляризованості) P в наближенні Гайтлера-Лондона, вважаючи, що еквівалентним ланкам відповідають рівні елементи H_{ij} та P_{0i} , а еквівалентним парам ланок - рівні елементи H_{ij} ($i, j=1..N$, де N - число ланок; індекс 0 відповідає основному стану системи). В найпростішому варіанті використовуються лише топологічні характеристики системи - істотно лише, чи зв'язані між собою розглядані ланки. Ненульові елементи H та P виражаються через невелику кількість параметрів, конкретний вибір яких визначається вирішуваною задачею. Діагональні елементи H мають смисл частот коливань "ізолюваних" ланок, позадіагональні - смисл зв'язків між ними, P_{0i} - моментів переходів в окремих ланках. Діагонализуємо матрицю H : $X^T H X = H'$. Перепишемо матрицю P в новому базисі: $P \rightarrow P' = X^T P X$. Тоді частоти смуг дорівнюють H'_{ii} (в тих же одиницях, що й вихідні елементи гамільтоніану), а їх інтенсивності - $|P'_{0i}|^2$.

Третю главу дисертації присвячено конкретизації методу для опису спектрів молекул ДАС. Розглядаємо ДАС з одним кінцевим замісником. Метиленові групи ДАС розглядається як ланки, а найближча до замісника ланка вважається відмінною від інших. Це можна записати так: для всіх i та j від 1 до N

$$H_{ij} = \begin{cases} \nu_i, & \text{якщо } i=j=1 \\ \nu_i, & \text{якщо } i=j>1 \\ s_i, & \text{якщо } i=1, j=2 \text{ або } i=2, j=1 \\ s_i, & \text{якщо } |i-j|=1, i>1, j>1 \\ 0 & \text{в інших випадках,} \end{cases}$$

$$P_{ij} = \begin{cases} d_i, & \text{якщо } i=0, j=1 \text{ або } i=1, j=0 \\ d_i, & \text{якщо } i=0, j>1 \text{ або } i>1, j=0 \\ 0 & \text{в інших випадках.} \end{cases}$$

Величини ν_i , ν_k , s_i , d_i , d_k та ширина смуг χ є параметрами. Масштабуванням забезпечуємо $\nu=0$, $s=1$, $d=1$, тоді

біливість смуг потрапляє в діапазон частот $-2 \dots 2$. На рис. 1 наведено моделі спектри ДАС за варіювання d_1 , z_1 та r_1 .

Показано, що температурну залежність ІЧ-спектрів *n*-алкілфолідів в області серії $\nu(\text{CH}_2)$ при переході кристал-рідина можна описати як поширення смуг без помітної зміни конформації молекули, а зміни спектрів холестериладканоатів та карбонових кислот за фазових переходів - як зміну, крім χ , також z_1 (рис. 2). Наведено типові значення параметрів для ДАС окремих гомологічних рядів. Показано, що перерозподіл частот та інтенсивностей смуг у серіях CH_2 коливань у спектрах ДАС пов'язаний не з коливаннями кінцевого замісника, а з зміною ефективних параметрів $\alpha\text{-CH}_2$ групи.

Четверта глава дисертації містить розрахунки можливих проявів модуляції параметрів ланок ПЛ ДАС каналом карбаміду та міжмолекулярного резонансу коливань карбаміду та ДАС.

Особливістю структури АК ДАС (рис. 3) є співіснування двох типів неспівмірності: 1) періодів каналу та ПЛ; 2) періоду каналу та ефективної довжини інклюдованої молекули.

Сплив каналу описувався додаванням до частот метиленових ланок молекули ДАС додатків вигляду $\Delta\Omega_i = A \sin(k_p \cdot i + \theta)$, де i - номер ланки ($i=2+N$), A - амплітуда збурення, k_p - хвильовий вектор збурення, θ характеризує положення інклюдованої молекули в каналі. Значення цих параметрів для серії $\nu(\text{CH}_2)$ оцінено як $k_p = (0,6 \pm 0,2)\pi$ та $A \approx 0,025$ відповідно.

Для дослідження трансформації дисперсійних співвідношень оптичних фазових ПЛ при переході до скінченного числа ланок та накладанні збурення запропоновано графічну побудову, що включає фур'є-перетворення власних векторів гамільтоніана, за її допомогою простежено еволюцію "заборонених зон" при такому переході (рис. 4). Показано, що залежність

частот смуг ν від положення молекули ДАС в каналі є істот-
новим, тому необхідне усереднення за θ , що веде до неоднород-
ного розширення деяких смуг ДАС. За 4-0,001s, 8-0,01s очікува-
ні ділянки такого розширення віддалені від кінців серії при-
близно на чверть її ширини, а його величина складає близько
1 см⁻¹. За збільшення λ в цих ділянках формуються двогорбі
конттури і зменшується пикова інтенсивність смуг ДАС (рис. 5).

Для випадку міжмолекулярного резонансу коливань карба-
мід-ДАС введено параметри ν_c , d_c та λ , що мають зміст частот-
ти та моменту переходу у молекулі карбаміду та амплітуди
взаємодії карбамід-ДАС. Типовими є зсув і подвійний початко-
во одиночної смуги карбаміду при врахуванні такої взаємодії.

П'ята глава дисертації містить експериментальні дані з
поведінки серії $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{C}-\text{O})$ у звичайних і деютерованих
АК та обговорення відповідності розрахунків і експерименту.

Високочастотна частина серії $\nu(\text{C}-\text{O})$ перекрита стороіні-
ми смугами, тому пошуки передбачуваного додаткового поширен-
ня проводились лише біля 1230 см⁻¹. В 14 спектрах недеютеро-
ваних АК алканкарбонових кислот (рис. 6а-б) аномалій не вияв-
лено. Але смуги 1-децилолуду за аддуктоутворення зсувають-
ся, а смуга 1230 см⁻¹ стає аномально слабкою і подвійною
(рис. 6в-г). Це інтерпретовано як прояв несиметричної модуля-
ції III. Обговорено можливі причини різної величини ефекту
для ДАС різних гомологічних рядів.

Дисертантом експериментально виявлено аномалії розподі-
лу інтенсивності в серії $\nu(\text{C}-\text{O})$ ДАС в деютерованих АК
(рис. 7). В область цієї серії потрапляють смуги пердеютеро-
та тридеютерокарбаміду. Одержані дані інтерпретовано як про-
яв резонансу коливань ДАС-карбамід, обговорено можливі при-
чини невідповідностей деталей розрахункових і експеримента-

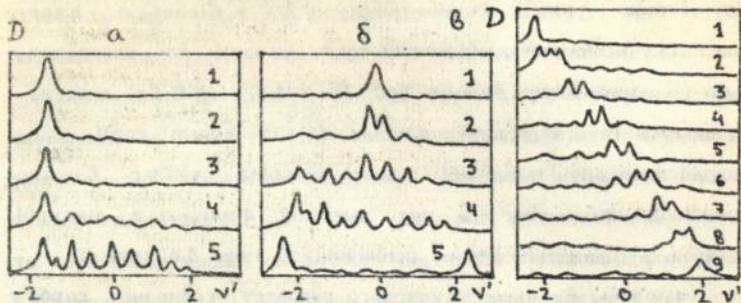


Рис. 1 Надійність спектри поглинання молекули ДАС ($N=10$) від моменту передоду α_1 (а), коефіцієнту зв'язку s_1 (б) та частоти ν_1 (з) кінцевого фрагменту. (а) $\nu_1=0$, $s_1=1$; $d_1=0$, 1, 2, 5, 10; (б) $\nu_1=0$, $d_1=10$; $s_1=0$, 0.4, 0.8, 1.2, 2.0; (в) $s_1=0.5$, $d_1=10$; ν_1 від 2.0 до 2.0 з кроком 0.5

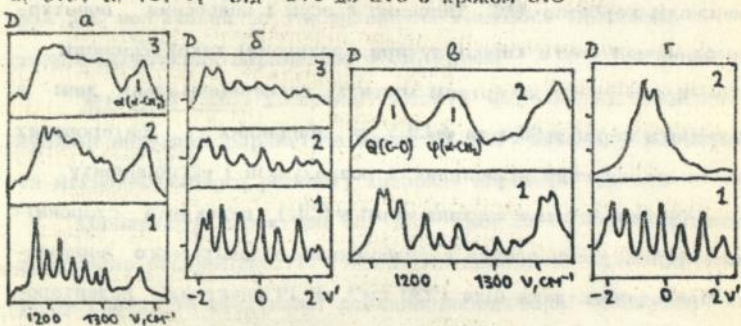


Рис. 2. Експериментальні та розраховані спектри $n-C_{10}H_{22}I$ (а, б) та $n-C_{15}H_{32}COOC_{27}H_{54}$ (в, г) в області серії $\nu(CH_2)$ (а1, в1, 100K; а2, 294K; а3, 296K; в2, 355K) при зміні параметрів ζ (б) та s_1 (г) 14 смуги при 1170 cm^{-1} - $\nu(C-O)$, 1250 cm^{-1} - $\nu(\alpha-CH_2)$, 1380 cm^{-1} - $\alpha(CH_2)$

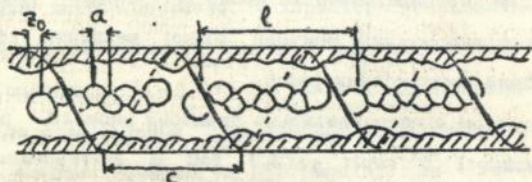


Рис. 3 Структура аддукту карбаміду (схематично): а - ефективний період поліетиленового ланцюга (1,277Å); с - період каналу карбаміду (11,015Å); L - ефективна довжина інклюдованої молекули (різна для різних сполук, $-2.4\text{Å}+N \cdot a$); z_0 - змінний параметр

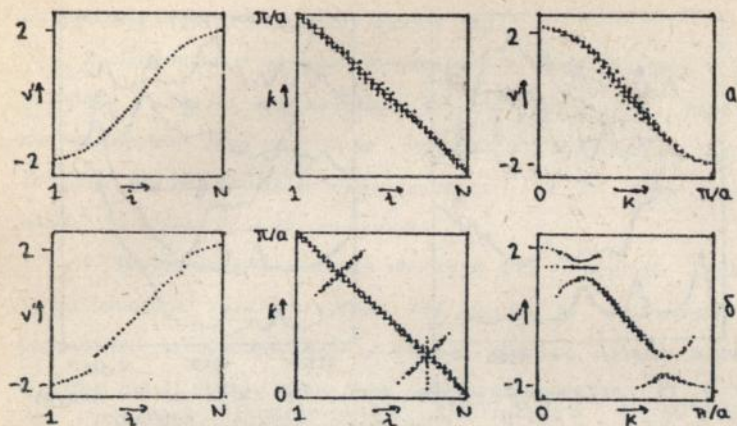


Рис. 4. Залежності ν' та k від номера коливання i та дисперсій співвідношення для молекули ДАС ($N=64$) (а) та її аддукта (б): $A=0,5$, $K_1=0,5\pi$

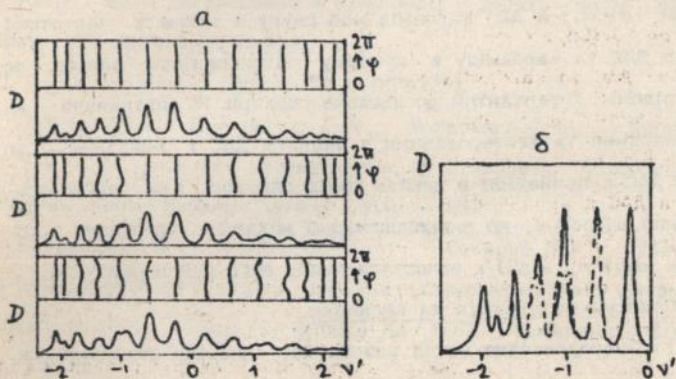


Рис. 5. Залежність частот смуг молекули ДАС від параметра θ та усереднені за θ спектри поглинання $N=20$, $\nu_1=-0,4$, $s_1=0,9$, $d_1=20$, $\chi=0,03$, $A=0,61\pi$; D - коефіцієнт поглинання в довільних одиницях; $A=0$ (а), $0,1$ (б) та $0,2$ (в). Діянку вираженого нерівномірного розширення показано збільшеною (г)

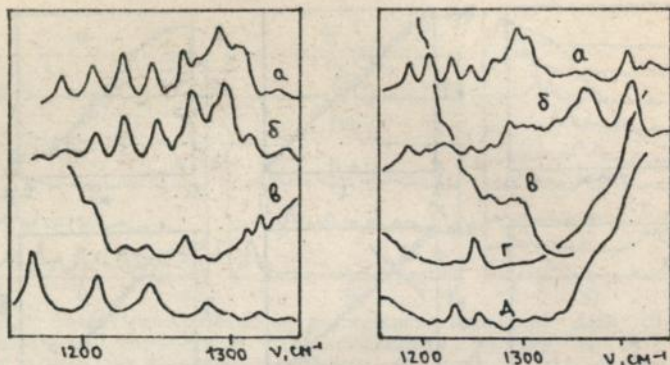


Рис. 6. ІЧ спектри поглинання біля 1230 см^{-1} : а - аддукт карбаміду з $m\text{-C}_{15}\text{H}_{21}\text{COOH}$; б - аддукт карбаміду з $n\text{-C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$; в - аддукт карбаміду з $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{I}$; г - вільний карбамід відлітато. У випадках (а) та (б) крила сильних смуг карбаміду відлітато.

Рис. 7. ІЧ спектри С-форми $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{COOH}$ (а), С-форми $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{COOH}$ (б), АК $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{COOH}$ (в), АДК гексадекана (г) та АДК $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{COOH}$ (д). Видно, що (д) не є суперпозицією (б) та (г).

льних спектрів.

Описано дослідження аномального послаблення смуги ДАС 720 см^{-1} $\nu(\text{CN})$ в АК. Карбамід має смугу з такою ж частотою; вклади ДАС та карбаміду в сумарну інтенсивність раніше не були відомі. Дисертантом досліджено спектри ІЧ поглинання АК з звичайними та дептерованими у ланцюгу ДАС і виявлено, що смуга ДАС є принаймні в десять разів слабшою, ніж вважалось. Зроблено висновок, що запропонований механізм (резонанс коливань карбамід-ДАС) є недостатнім для його пояснення.

Основні результати та висновки.

1. Запропоновано метод розрахунку спектрів складних систем з елементами часткового розупорядкування та неспівмірності, базований на використанні топологічних характеристик досліджуваних систем і на наближенні Гайтлера-Лондона.

2. Показано, що цей метод дозволяє описувати розподіл інтенсивностей в спектрах ДАС та його зміни за зміни темпе-

рагури або агрегатного стану зразка ДАС.

3. Порівняно з випадком неперервного модульованого середовища у спектрі модульованого ланцюга з'являються додаткові заборонені зони (або зони найсильнішої залежності частот смуг від положення молекули в каналі). В АК саме вони мають бути найяскравіше вираженими.

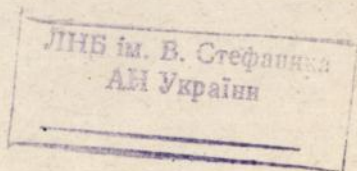
4. Несиметричність довжини молекули ДАС та періоду каналу за наявності зазначених зон має вести до неоднорідного розширення, що є найбільшим на відстані близько чверті ширини серії від її країв і може дати двогорбий контур.

5. Експериментально досліджено спектри ДАС з дейтерокарбамідом. Спостережені зміни частот і перерозподіл інтенсивності смуг в області серії $\nu(\text{CH}_2)$ інтерпретовано як резонанс коливань карбамід-ДАС.

6. Експериментально досліджено поєднку за дейтерування смуги $\nu(\text{CH}_2)$ 720 см^{-1} , яка в АК є аномально послабленою. Виявлено, що її послаблення є прийнятним у десять разів сильнішим, ніж вважалося раніше.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Бабков Л. М., Пучковская Г. А., Макаренко С. П., Гаврилко Т. А. Спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. Киев, Наукова думка, 1969. - 159 с.
2. Гаврилко Т. А., Пучковская Г. А., Секирни И. В., Чепилко И. М. Теория оптических спектров длинноцепочечных алифатических молекул. "Институт физики АН УССР. Препринт" 1983, №24, 44 с.



Sekirin I.V., The manifestations of the partial disordering and of noncommensurability in the vibrational spectra of long chain compounds and their urea adducts (manuscript). Thesis for a Physics & Mathematics degree on the speciality 01.04.15 - physics of molecular and liquid crystals, Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1995.

4 scientific works are being defended in which simple method for description of vibrational spectra of partially ordered system which uses their topological characteristics and is based on Hiltner-London approximation has been proposed. The method has been successfully applied for calculation and interpretation of IR spectra of long-chain aliphatic compounds (LCAC) with various end groups and their carbamide channel compounds. It has been shown that taking into account the noncommensurable modulation of parameters of parameters of methylene groups by channel and the resonance of vibrations of "host" and "guest" lead to the characteristic changes in the region of deformational vibrations of the LCAC, which has been verified by experiment.

Секирин И.В., Проявления частичного разупорядочения и несоответственности в колебательных спектрах длинноцепочечных соединений и их аддуктов с карбамидом (рукопись). Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 - физика молекулярных и жидких кристаллов, Институт физики НАН Украины, Киев, 1995.

Защитается 4 научные работы, в которых предложен простой метод описания колебательных спектров частично упорядоченных систем, использующий их топологические характеристики и основанный на приближении Гайтлера-Лондона. Метод успешно применен для расчета и интерпретации ИК спектров длинноцепочечных алифатических соединений (ДАС) с различными концевыми группами и их канальных соединений с карбамидом. Показано, что учет несоответствия модуляции параметров метиленовых групп каналов и резонанс колебаний "гостя" и "хозяина" приводят к характерным изменениям в области деформационных колебаний ДАС, что нашло подтверждение в эксперименте.

Ключові слова: довголанцюжкові аліфатичні сполуки, карбамід, каналні сполуки, коливальні спектри, неспівмірність, розупорядкування, міжмолекулярна взаємодія

СЕКІРНІ ІГОР ВСЕВОЛОДОВИЧ

ПРОЯВИ ЧАСТКОВОГО РОЗУПОРЯДКУВАННЯ ТА НЕСПІВМІРНОСТІ
У КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРАХ ДОВГОЛАНЦЮГОВИХ СПОЛУК
ТА ЇХ АДДУКТІВ З КАРБАМІДОМ

Написано до друку 26.05.1995. Формат паперу
Папір офсетний 72 гр/м². Офсетний друк. Ум.-друк.
лістів 1,2. Об.-вид лістів 0,8. Тираж 100. Зам.22.
Безкоштовно.

Інститут фізики НАН України, ВІПІ,
252050, Київ-22, ДСП, проспект Науки, 46.

152/50

Ав 32.610
БЕЗКОШТОВНО

Ав 32.610