11,12

Анализ прогрессий полос поглощения в длинноцепочечных н-алканах

© С.А. Гурьева[1], В.А. Марихин[1], А.К. Борисов[1], Е.Н. Власова[2]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: swet.gurjewa@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 20 ноября 2025 г.
Принята к публикации 22 ноября 2025 г.

Проведен анализ прогрессий полос поглощения в ИК спектре монодисперсного трикозана n-$C_{23}H_{48}$. Получены дисперсионные кривые для прогрессий полос поглощения маятниковых колебаний CH_2 групп и валентных (скелетных) колебаний C–C связей. Определены параметры взаимодействия исследуемых колебаний на основании модели связанных осцилляторов в выделенных областях, соответствующих приближению взаимодействия между ближайшими соседями. Впервые установлено, что параметры взаимодействия колебаний существенно зависят от величины фазового сдвига.

Ключевые слова: н-алканы, ИК спектроскопия, прогрессии полос поглощения, модель связанных осцилляторов.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62144.242-25

1. Введение

В качестве модельных объектов для различных полимерных материалов могут быть выбраны схожие по химическому строению, однако существенно более низкомолекулярные вещества — длинноцепочечные н-алканы C_nH_{2n+2}, промышленно производимые монодисперсными (с точностью до одной C–C связи в скелете молекулы) с различными длинами цепей ($16 \leq n \leq 60$) и чистотой $\geq 95\,\%$. Исследование подобных модельных объектов позволит на количественном уровне ответить на вопросы, касающиеся особенностей структурообразования в процессах кристаллизации из расплавов и растворов, взаимосвязи между структурой возникающих надмолекулярных образований и их физико-химическими свойствами, механизма структурных превращений при изменении фазового состояния кристалла и т. д.

Общность термодинамических свойств длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК), к числу которых относятся н-алканы, и алифатических полимеров основана на схожем строении кристаллических сердцевин ламелей из метиленовых CH_2 транспоследовательностей [1,2]. Основное структурное отличие ДМК от полимеров заключается в том, что ламеллярные кристаллы образованы из выпрямленных цепей (КВЦ), т. е. поверхности ламелей формируются концевыми группами молекул, а не их складками. В связи с существенным влиянием концевых групп на укладку молекул в ламелях для ДМК возникают эффекты, не характерные для полимерных материалов, например, т. н. „эффект четности“. В зависимости от четного/нечетного значения числа атомов углерода в цепи изменяется симметрия индивидуальных молекул гомологов (транс- или цис-форма), и, как следствие, меняется характер расположения регулярных транс-зигзагов в кристаллических сердечниках ламелей относительно базовых плоскостей из концевых групп — вертикальное расположение для нечетных гомологов и наклонное для четных [3].

Кроме того, актуальным направлением в физике полимеров на протяжение многих лет остается выяснение механизма полиморфных превращений длинноцепочечных н-алканов при переходе из твердого состояния в расплав и обратно [4–8]. В частности, при использовании комбинации методов синхротронной рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии [9] нам удалось впервые выявить кинетику развития полной последовательности фазовых переходов различной природы в трикозане n-$C_{23}H_{48}$, а именно кинетику переходов между фазами: низкотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_i \rightarrow$ высокотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_{dci} \rightarrow$ моноклинная ротационная фаза $R_V \Rightarrow$ орторомбическая ротационная фаза $R_I \rightarrow$ ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза $R \rightarrow$ жидкость. Более детальную информацию о структурных перестроениях при полиморфных превращениях трикозана на уровне молекулярных колебаний удалось получить на основе метода ИК Фурье-спектроскопии [10].

Мы полагаем, что обнаруженный сложный механизм полиморфных превращений одних ротационно-кристаллических фаз в другие в н-алканах обусловлен

термической активацией различного вида конформационных дефектов (преимущественно концевых гош-дефектов и кинков), которые, нарушая симметрию индивидуальной молекулы, приводят к возникновению упорядоченных областей с иной кристаллической симметрией. Соответствующие результаты получены нами при анализе нарушения регулярности цепей в сердцевинах ламелей при полиморфных превращениях для ближайшего гомолога трикозана–тетракозана n-$C_{24}H_{50}$ [11].

Настоящая статья является продолжением ранее начатой работы [11] по анализу конформации молекул длинноцепочечных н-алканов в низкотемпературной полиморфной модификации на основании данных ИК Фурье-спектроскопии. Данная работа будет основана на исследовании структуры транс-зигзага молекул в сердцевинах ламелей нечетного н-алкана трикозана n-$C_{23}H_{48}$ и сравнении с полученными ранее результатами для четного тетракозана n-$C_{24}H_{50}$ [11]. Изучение исходной структуры молекул необходимо для дальнейшего анализа ее изменения при полиморфных превращениях.

Как известно [12,13], наличие регулярных транс-последовательностей в структуре длинноцепочечных н-алканов приводит к появлению прогрессий полос поглощения в ИК спектрах. Появление прогрессий в спектрах обусловлено нелокализованным характером колебаний, охватывающих большое число атомов в молекуле. Число полос в прогрессии, их частоты и интенсивности зависят как от длины цепи, так и от ее конформации, поэтому прогрессии полос оказываются чрезвычайно чувствительными к структурным изменениям в строении регулярных транс-последовательностей в сердцевинах ламелей.

Один из наиболее простых методов расчета нелокализованных колебаний длинноцепочечных молекул основан на модели линейной цепи связанных осцилляторов, где каждый осциллятор представляет собой электрический диполь [12,14]. Простая модель связанных осцилляторов для цепи из N параллельных/антипараллельных диполей с фиксированными концами позволяет найти N возможных дискретных частот нормальных колебаний [12]:

$$\omega_i^2 = \omega_0^2 + 2\omega^{*2}\left(1 \pm \cos\frac{i\pi}{N+1}\right),\ i = 1, \ldots N, \qquad (1)$$

где ω_0 — частота невозмущенного осциллятора, ω^* — параметр взаимодействия, имеющий размерность частоты, ω_i — частота осцилляторов i-ой колебательной моды, N — число мономерных единиц в цепи или число связанных диполей. Набор частот со знаком „+“ соответствует колебаниям цепи параллельных диполей, со знаком „–“ — цепи антипараллельных диполей. Для цепи параллельных диполей получаем, что при $i = N + 1$ колебание происходит на частоте ω_0, а при $i = 0$ — на частоте, равной $\sqrt{\omega_0^2 + 4\omega^{*2}}$. Таким образом, все величины ω_i^2 (при $i = 1, \ldots N$) лежат в интервале, который имеет ширину $4\omega^{*2}$ (аналогично и для колебаний антипараллельных диполей). Таким образом, самая низкочастотная полоса серии сдвинута в сторону частоты ω_0 и приближается к ней асимптотически при возрастании длины цепи до бесконечности. В случае бесконечной цепи активным в ИК спектре оказывается только одно нормальное колебание, тогда как для цепей конечной длины многие из полос серии могут быть активны [12]. В большинстве случаев число ИК-активных колебаний или наблюдаемых полос в прогрессиях определяется как $N/2$ или $(N + 1)/2$ в зависимости от четности величины N. Поскольку возникновение прогрессий обусловлено различием величины фазового сдвига колебаний соседних осцилляторов, частоты полос в прогрессиях укладываются на фононные дисперсионные кривые, рассчитанные для полиметиленовых цепей в транс-конформации [14–18].

Таким образом, на основании модели связанных осцилляторов будет проведен анализ транс-структуры молекул длинноцепочечных н-алканов, на примере трикозана, в низкотемпературной полиморфной модификации.

2. Экспериментальная часть

В работе исследуется низкотемпературная модификация нечетного н-алкана трикозана n-$C_{23}H_{48}$, монодисперсные образцы (с чистотой 99 %) которого произведены фирмой Sigma-Aldrich в виде пластинчатых хлопьевидных продуктов синтеза.

Образцы микрометровой толщины готовились путем нанесения хлопьев н-алкана на полированные пластины NaCl. Затем осуществлялось их плавление и последующее медленное охлаждение для получения равновесной кристаллической структуры.

Запись спектров поглощения при комнатной температуре проводилась в области $\nu = 400{-}5000\,\mathrm{cm}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре Bruker IFS-88 с разрешением $2\,\mathrm{cm}^{-1}$. При записи число сканов составляло 50. Для устранения возможного искажения спектров проводилось вычитание спектров атмосферной влаги и CO_2 с помощью встроенного ПО фирмы Bruker.

Разделение налагающихся полос поглощения в экспериментально полученных ИК спектрах на индивидуальные компоненты и последующий их анализ проводились с помощью программы Fityk 1.3.1 [19] при использовании функции Pearson VII.

3. Анализ прогрессий полос поглощения трикозана $C_{23}H_{48}$

Для анализа структуры транс-зигзага молекулы нечетного н-алкана трикозана в низкотемпературной полиморфной модификации (орторомбической кристаллической фазе O_i) выбрана область ИК спектра, содержащая две наиболее интенсивные прогрессии колебаний метиленовых транс-последовательностей. Прогрессия полос, обусловленная маятниковыми колебаниями CH_2 групп

в н-алканах, проявляется в области $\nu = 700-1100\,\mathrm{cm}^{-1}$ и обозначена Снайдером как P_k [20]. Высокочастотный край этой области перекрывается другой прогрессией, обусловленной валентными (скелетными) колебаниями C–C связей и занимающей частотный диапазон $\nu = 950-1150\,\mathrm{cm}^{-1}$. Для этой прогрессии принято обозначение R_k [20]. Нужно отметить, что сильное влияние на обе прогрессии оказывает достаточно интенсивная полоса вблизи $890\,\mathrm{cm}^{-1}$, принадлежащая локализованному in-plane маятниковому колебанию концевой метильной CH_3 группы и обозначаемая β (или P_{CH3}) [20].

Необходимо подчеркнуть, что валентное колебание C–C транс-связи приводит к очень слабому изменению дипольного момента вследствие локальной центральной симметрии связи. Фактически, эти колебания не должны быть активны в ИК спектре. Однако полагают [21], что наблюдаемые интенсивности полос скелетных колебаний н-алканов в выпрямленной транс-конформации почти полностью обусловлены вкладом маятниковых колебаний концевых метильных CH_3 групп.

Спектр трикозана в фазе O_i представлен на рис. 1, приписывание полос проводилось в соответствии с работами [20,22]. Экспериментальные значения частот представлены в табл. 1.

Большинство выделенных частот колебаний в спектре трикозана при комнатной температуре (табл. 1) несколько сдвинуто в сторону меньших значений, по сравнению с литературными данными для аналогичной молекулы в ее вытянутой конформации (при $T = -180\,^\circ\mathrm{C}$) [22]. Такое спектральное поведение обусловлено более низкой концентрацией транс-конформеров [21], что свидетельствует о наличии нерегулярных конформеров уже в низкотемпературном упорядоченном кристаллическом состоянии. Тем не менее, наличие всех ожидаемых членов прогрессии маятниковых колебаний CH_2 групп (P_k) позволяет утверждать, что большинство молекул в ламелях находятся в полностью транс-конформации без каких-либо конформационных дефектов, и лишь единичные молекулы, вероятно, имеют один простейший концевой гош-дефект [11].

Хорошо известно [23], что в области деформационных колебаний ИК спектра трикозана наблюдаются интенсивные дублеты характеристических полос, в том числе для маятниковых колебаний: $\nu(P_1) = 719.4/729.1\,\mathrm{cm}^{-1}$ (рис. 1). Такое расщепление полос называют фактор-групповым. Дублет возникает в результате синфазных и противофазных колебаний двух неэквивалентно расположенных молекул в субъячейке [12,24]. Степень расщепления таких полос зависит от величины межмолекулярного взаимодействия [23], которое изменяется с температурой [10]. Таким образом, появление дублетов полос деформационных колебаний в ИК спектрах свидетельствует об образовании субъячеек орторомбической симметрии [23], включающих две молекулы на ячейку. Более общее рассмотрение этого вопроса было представлено Давыдовым [25], поэтому появление мультиплетов в спектрах молекулярных кристаллов носит название Давыдовского расщепления. Наблюдаемый эффект связан с образованием молекулярных экситонов в субъячейках, содержащих идентичные молекулы, ориентированные под углом $\sim 90^\circ$ друг к другу, при этом число соответствующих полос в спектре равно числу молекул в субъячейке.

Таблица 1. Экспериментальные значения частот в прогрессиях полос маятниковых (P_k) и скелетных (R_k) колебаний трикозана n-$C_{23}H_{48}$ при $T = 21\,^\circ\mathrm{C}$

Обозначение (согласно [20])	Наблюдаемая частота, cm^{-1}
P_1	719.4/729.1
P_5	724.2
P_7	737.1/742.0
P_9	750.8/755.3
P_{11}	784.9
P_{13}	832.3
P_{15}	884.9
$\beta(P_{CH3})$	891.0
P_{17}	938.2/942.2
R_8	969.4
R_9	973.2
R_7+R_{10}	985.3
P_{19}	990.8/995.7
R_{11}	1000.4
R_6	1012.9
R_{12}	1017.0
R_{13}	1031.1
$P_{21}+R_5$	1037.8
R_{14}	1042.7
R_{15}	1048.4
R_{16}	1053.2
R_{17}	1057.5
R_{18}	1061.8
R_{19}	1066.7
R_4	1071.2
R_3	1098.7
R_2	1124.6
R_1	1133.2

Нужно отметить, что члены прогрессии маятниковых колебаний CH_2 групп (P_k) при $k = 3$ и 5 оказываются скрыты интенсивным дублетом полос P_1 ($k = 1$). Однако, на основании разложения области дублета удалось выделить отдельно полосу P_5, что согласуется с приписыванием аналогичной полосы в более коротких гомологах n-$C_{17}H_{36}$ и n-$C_{19}H_{40}$ с орторомбическими субъячейками [20]. Кроме того, выделенная частота хорошо укладывается на дисперсионную зависимость (см. ниже).

В отличие от четных н-алканов, для нечетных гомологов характерно, что в прогрессии скелетных колебаний появляются нечетные члены. Вероятно, именно цис-симметрия молекулы нечетного гомолога, при которой концевые метильные группы располагаются по одну сторону от оси транс-зигзага, является основной при-

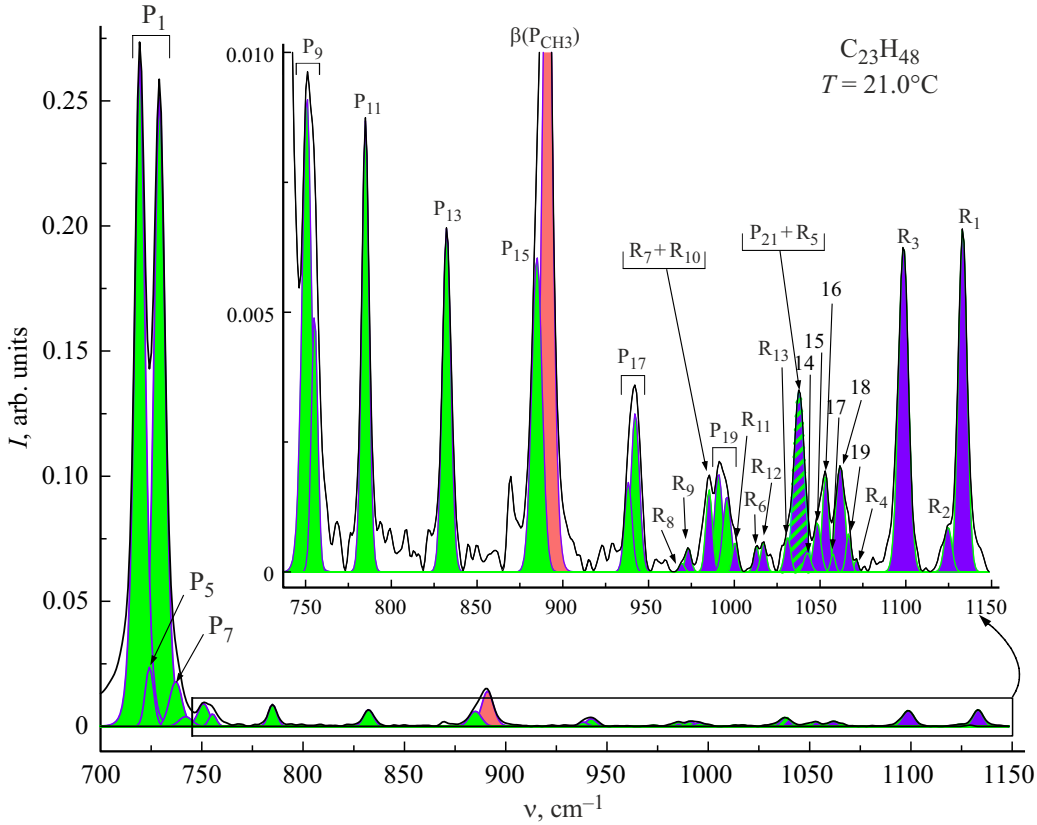


Рис. 1. ИК спектр трикозана n-$C_{23}H_{48}$ при $T = 21\,^{\circ}$C. Выделены полосы поглощения, отнесенные к прогрессиям маятниковых колебаний CH_2 групп (P_k) (зеленые полосы) и валентных колебаний C–C связей (R_k) (фиолетовые полосы), а также отмечено характеристическое маятниковое колебание метильной CH_3 группы (β) (красная полоса).

чиной появления дополнительных членов прогрессии. Отметим, что четные члены скелетных колебаний имеют очень слабую интенсивность, в чем также проявляется отличие от аналогичной прогрессии четного н-алкана, имеющего транс-симметрию молекул [11]. На точном соответствии частот высших членов прогрессии (R_{17}, R_{18}, R_{19}) затруднительно настаивать, поскольку в литературе эти члены ранее не выделялись и не анализировались. Вместе с тем, частоты этих полос прекрасно укладываются на дисперсионную кривую (см. ниже).

Полоса при $\nu = 1134\,\mathrm{cm}^{-1}$ в полиэтилене отвечает валентному колебанию всех C–C связей в фазе [21], соответствующая полоса в н-алканах R_1 при $k = 0$ появляется в спектрах только нечетных членов (отметим, что обоснование использования здесь значения сдвига $k = k - 1$ приведено в [20], и оно связано с наличием минимума на дисперсионной кривой). Иногда в литературе скелетные колебания характеризуют как симметричные и асимметричные, при этом в первом случае колебания C–C связей находятся в фазе, во втором — в противофазе [26]. Для полиметиленовой цепи соответствующие частоты равны $\nu_s(\mathrm{C{-}C}) = 1131\,\mathrm{cm}^{-1}$ и $\nu_a(\mathrm{C{-}C}) = 1060{-}1070\,\mathrm{cm}^{-1}$ [15,26,27]. Наиболее близкой по частоте к колебаниям в противофазе в спектре трикозана оказывается полоса R_{19}.

На рис. 2 частоты наблюдаемых нами полос прогрессий маятниковых колебаний CH_2 групп (P_k) (a) и скелетных колебаний (R_k) C–C связей (b) представлены в виде зависимостей от φ/π, где сдвиг фазы между двумя соседними осцилляторами $\varphi = k\pi/(N+1)$, $k = 1, \ldots N$ (k — номер колебательной моды $k = N - i + 1$, N — число мод, равное числу осцилляторов в цепи, т. е. для CH_2 групп $N = 21$, для C–C связей $N = 22$). Полученные экспериментально частотно-фазовые зависимости свидетельствуют о справедливости проведенного нами приписывания полос прогрессий [14–17,20,22]. Более того, на полученные графики рис. 2 нанесены также результаты для тетракозана n-$C_{24}H_{50}$ из нашей предыдущей статьи [11]. Отметим очень хорошее соответствие полученных дисперсионных кривых для двух гомологов.

В соответствие с литературными данными для дальнейшего анализа примем, что самая низкочастотная полоса ($719.4\,\mathrm{cm}^{-1}$) в области маятниковых колебаний n-$C_{23}H_{48}$ является частотой невозмущенного осциллятора ω_0, а самая высокочастотная ($1037.8\,\mathrm{cm}^{-1}$) соответствует величине $(\omega_0^2 + 4\omega^{*2})^{1/2}$. Принятые упрощения позволяют нам оценить среднюю величину параметра взаимодействия осцилляторов $\omega^* = 374.0\,\mathrm{cm}^{-1}$. Полученное значение немного ниже, чем рассчитанные аналогичным образом для n-$C_{24}H_{50}$ в [11] — $384.8\,\mathrm{cm}^{-1}$ или в [12] —

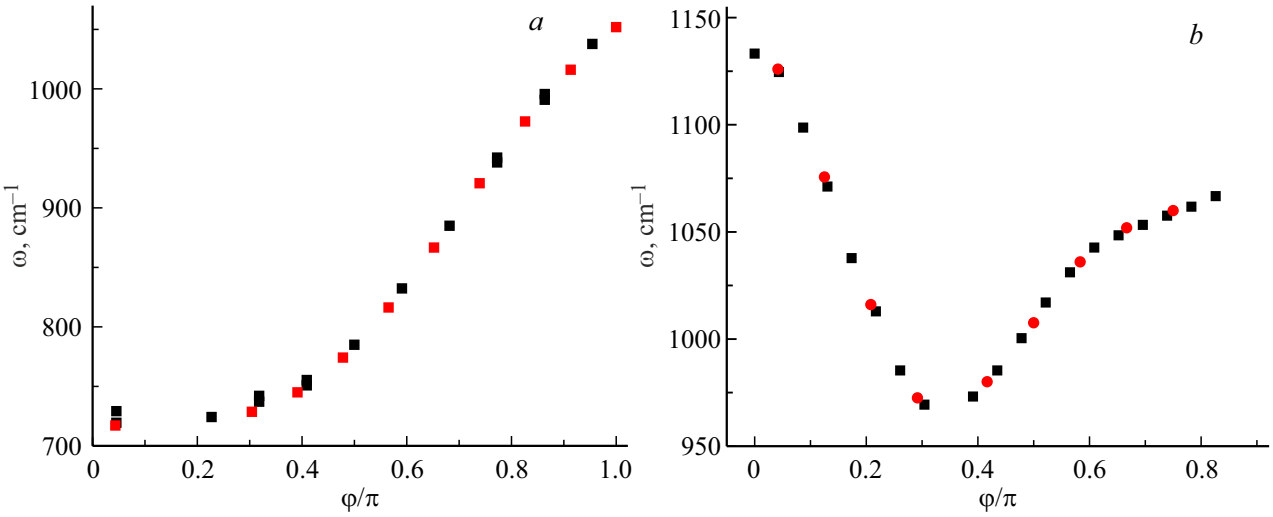


Рис. 2. Экспериментальные частотно-фазовые зависимости для маятниковых колебаний (P_k) метиленовых групп (a) и скелетных колебаний (R_k) C–C связей (b) трикозана n-$C_{23}H_{48}$ при $T = 21\,^{\circ}$C (полученные в этой работе данные представлены черным цветом). Результаты сопоставлены с зависимостью для четного гомолога тетракозана n-$C_{24}H_{50}$ (красный цвет) [11].

381 cm^{-1}. Поскольку дисперсионная кривая для маятниковых колебаний полностью соответствует полученной ранее для тетракозана (рис. 2, a), то настоящая работа позволяет уточнить значения параметров ω_0 и ω^* из работы [11] применительно к нечетному гомологу.

Аналогично полученная в данной работе дисперсионная кривая для скелетных колебаний (рис. 2, b) полностью соответствует найденной ранее для тетракозана [11], а также содержит вдвое больше значений экспериментальных частот. Таким образом, настоящая работа позволяет определить более точные значения параметров ω_0 и ω^* для скелетных колебаний.

Согласно модели связанных осцилляторов зависимость квадрата частот маятниковых колебаний CH_2 групп, представляющих собой параллельные диполи, от параметра $\left(1 + \cos i\pi/(N+1)\right)$ можно представить в виде линейной функции (выражение (1)), что соответствует красной сплошной линии на рис. 3, a для экспериментально полученных значений ω_0 и ω^*. Подчеркнем, что CH_2 группы представляют собой набор параллельных диполей ($\uparrow\uparrow$) в случае маятниковых колебаний. Как известно [11,12], квадраты экспериментальных значений частот маятниковых колебаний (P_k) не укладываются на линейную зависимость (рис. 3, a), соответствующую простой теории взаимодействующих осцилляторов, учитывающей влияние только ближайших соседей. В случае маятниковых колебаний квадраты экспериментальных значений частот располагаются ниже расчетной прямой зависимости, и для устранения этого отклонения необходимо учитывать взаимодействие не только ближайших соседей, но и следующих за ними осцилляторов.

Квадрат частот скелетных колебаний (R_k) также должен линейно зависеть от параметра $\left(1 \pm \cos i\pi/(N+1)\right)$. Как предположено в [11], наличие минимума на дисперсионной зависимости может означать переход от режима антипараллельных диполей ($\uparrow\downarrow$) к режиму параллельных диполей ($\uparrow\uparrow$) при $\varphi/\pi = 0.3$–0.4, поэтому эти области необходимо рассматривать по отдельности. Такое поведение дипольных моментов в цепи возможно только для колебаний C–C связей, что обусловлено особенностью дисперсионной кривой (рис. 2, b). Поскольку найти точные граничные значения частот двух областей оказывается затруднительно (кроме полосы R_1 при $k = 0$, что соответствует $i = N + 1$, т. е. высокочастотной границе), предположим, что крайние точки в обоих областях, обнаруженные экспериментально, принадлежат теоретической кривой. Тогда оказывается возможным оценить значения параметров в области антипараллельных диполей: $|\omega_0'| = 586.0$ и $\omega^{*\prime} = 637.9\,cm^{-1}$. При этом ω_0' для антипараллельных диполей оказывается чисто мнимой величиной, что приводит к резкому уменьшению частот в этой области и обращению их в ноль при значении параметра $\left(1 - \cos i\pi/(N+1)\right) \approx 0.42$. Однако, этого не наблюдается, колебания не прекращаются, а переходят в режим параллельных диполей при значении параметра $\left(1 + \cos i\pi/(N+1)\right) \approx 0.47$. В области параллельных диполей получаем значения параметров: $\omega_0'' = 916.7$ и $\omega^{*\prime} = 283.1\,cm^{-1}$.

Проведенный нами теоретический расчет зависимости квадратов частот скелетных колебаний (R_k) представлен на рис. 3, b в виде синей прямой для режима антипараллельных диполей и красной прямой для режима параллельных диполей (в обоих случаях зависимости сведены к параметру $\left(1 + \cos i\pi/(N+1)\right)$). Следует подчеркнуть, что аналогично результатам для маятниковых колебаний квадраты экспериментальных значений частот R_k не укладываются на прямую, соответствующую простой теории взаимодействующих осцилляторов (рис. 3, b).

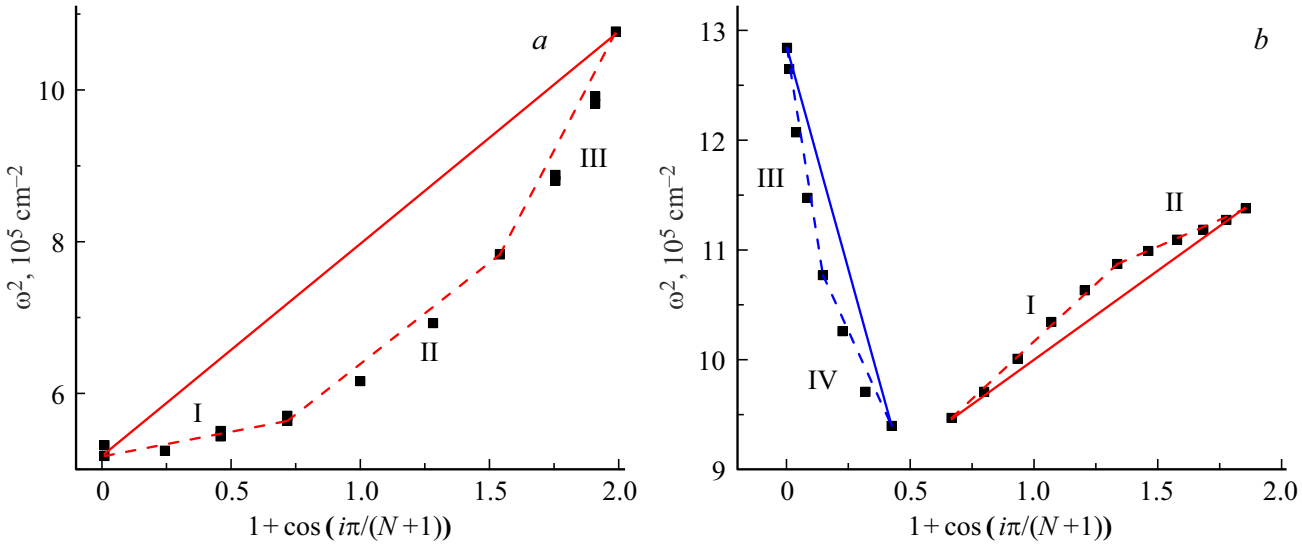


Рис. 3. Зависимости квадратов экспериментальных значений частот маятниковых колебаний (P_k) метиленовых групп (a) и скелетных колебаний (R_k) C–C связей (b) трикозана n-$C_{23}H_{48}$ при $T = 21\,^{\circ}$C от параметра $\left(1+\cos(i\pi/N+1)\right)$. Теоретически ожидаемые линейные зависимости для параллельных диполей представлены красным цветом, для антипараллельных — синим цветом. Пунктирными линиями представлены линейные зависимости, соответствующие дополнительному разбиению областей параллельных и антипараллельных диполей.

Однако, хотелось бы отметить, что на полученных экспериментальных зависимостях для квадратов частот колебаний P_k и R_k можно выделить отдельные участки (рис. 3), по всей видимости, в большей степени соответствующие модели связанных осцилляторов. Следовательно, можно применить простую теорию взаимодействующих осцилляторов в модифицированном виде для выделенных групп колебательных мод.

Область скелетных колебаний в режиме параллельных диполей может быть разделена на два участка (I и II) с различными параметрами: $\omega_0''(\mathrm{I}) = 898.8$ и $\omega^{*\prime\prime}(\mathrm{I}) = 323.4\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_0''(\mathrm{II}) = 978.3$ и $\omega^{*\prime\prime}(\mathrm{II}) = 220.7\,\mathrm{cm}^{-1}$. Как видно из рис. 3, *b*, модель связанных осцилляторов превосходно описывает область параллельных диполей скелетных колебаний. Таким образом, дополнительное разбиение области параллельных диполей позволяет минимизировать влияние взаимодействия между дальними осцилляторами и охарактеризовать область, соответствующую приближению взаимодействия между ближайшими соседями.

Аналогичным образом можно рассмотреть дополнительные области и для маятниковых колебаний, и для скелетных колебаний в режиме антипараллельных диполей. Расчетные значения параметров ω_0 и ω^* для различных областей, которые в большей степени соответствуют простой теории взаимодействующих осцилляторов, представлены в табл. 2. Тогда для скелетных колебаний можно уточнить значения параметров, при которых колебания антипараллельных диполей переходят в режим параллельных: $\left(1-\cos i\pi/(N+1)\right) \approx 1.52$ и $\left(1+\cos i\pi/(N+1)\right) \approx 0.48$ соответственно.

Таким образом, экспериментально полученные зависимости квадратов частот маятниковых (P_k) и скелетных колебаний (R_k) можно разделить на несколько линейных участков, которые хорошо описываются простой моделью связанных осцилляторов (рис. 3). Для P_k это области — I, II, III; для R_k — III, IV, I, II. На основании полученных результатов и с учетом того, что параметр $\left(1+\cos i\pi/(N+1)\right)$ может быть представлен в виде $(1-\cos\varphi)$, можно сделать вывод, что параметр взаимодействия ω^* осцилляторов зависит от фазового сдвига φ и при этом существенно.

Изменения параметра взаимодействия ω^* колебаний в прогрессиях P_k и R_k в зависимости от величины фазового сдвига φ представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, *a*, сила взаимодействия маятниковых осцилляторов возрастает с увеличением величины сдвига фаз, а для скелетных колебаний эта зависимость оказывается обратной и значительно не линейной (рис. 4, *b*).

Можно предположить, что сила взаимодействия маятниковых осцилляторов возрастает в значительной степени при стремлении фазового сдвига к значению $\varphi \approx \pi$, поскольку маятниковые колебания представляют собой набор параллельных диполей и большие фазовые сдвиги приводят к повышению энергии взаимодействия. Аналогичным образом можно объяснить и то, что максимальная энергия связи для режима антипараллельных скелетных колебаний достигается при $\varphi \approx 0$. Вероятно, продолжение спадающей зависимости и в режиме параллельных скелетных колебаний при увеличении сдвига фаз может быть обусловлено спецификой изменения дипольного момента этой моды колебаний C–C связи.

Таблица 2. Значения параметров $\omega_0, \omega^*, \varkappa$ и α, определенные по модели связанных осцилляторов для различных областей зависимости квадратов частот в прогрессиях полос маятниковых колебаний (P_k) метиленовых групп и скелетных колебаний (R_k) C–C связей трикозана n-$C_{23}H_{48}$ при $T = 21\,^\circ$C от параметра $\left(1 + \cos\frac{i\pi}{N+1}\right)$. Для набора параллельных диполей принято обозначение ↑↑, для антипараллельных — ↑↓

Тип колебаний	Набор диполей	Область	ω_0, cm^{-1}	$\varkappa$, dyn/cm	ω^*, cm^{-1}	α, dyn/cm
Маятниковые колебания CH_2 групп	↑↑		719.4	$4.28 \cdot 10^5$	374.0	$1.16 \cdot 10^5$
		I	718.9	$4.28 \cdot 10^5$	180.6	$0.27 \cdot 10^5$
		II	610.0	$3.08 \cdot 10^5$	365.2	$1.10 \cdot 10^5$
		III	$474.0\,i$	$-1.86 \cdot 10^5$	571.9	$2.71 \cdot 10^5$
Скелетные колебания C–C связей	↑↑		916.7	$6.96 \cdot 10^5$	283.1	$0.66 \cdot 10^5$
		I	898.8	$6.69 \cdot 10^5$	323.4	$0.87 \cdot 10^5$
		II	978.3	$7.92 \cdot 10^5$	220.7	$0.40 \cdot 10^5$
	↑↓		$586.0\,i$	$-2.84 \cdot 10^5$	637.9	$3.37 \cdot 10^5$
		III	$1249.9\,i$	$-12.93 \cdot 10^5$	843.6	$5.89 \cdot 10^5$
		IV	400.3	$1.33 \cdot 10^5$	497.2	$2.05 \cdot 10^5$

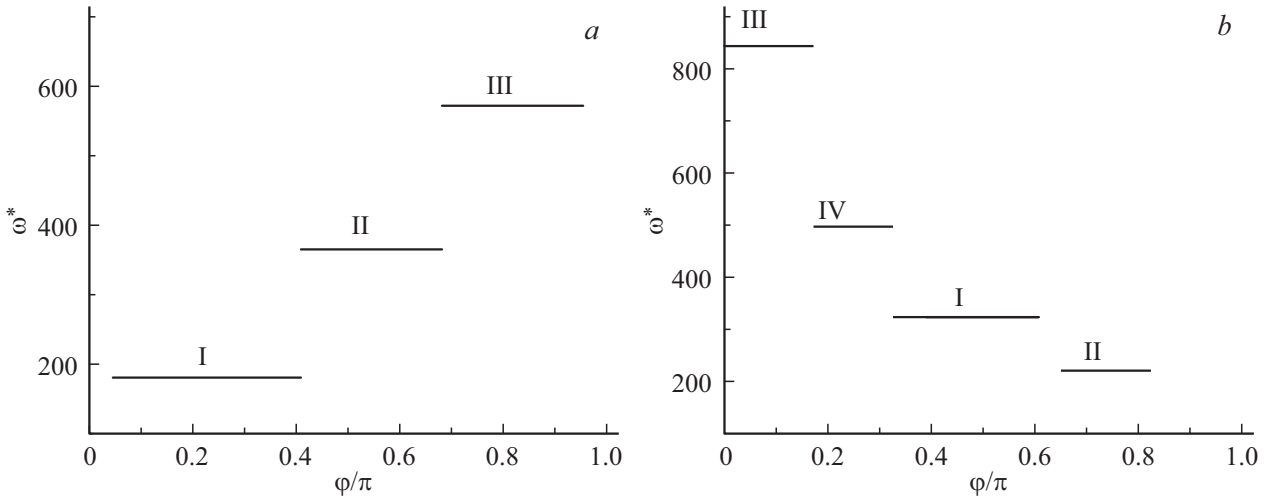


Рис. 4. Зависимости параметров взаимодействия маятниковых колебаний (P_k) метиленовых групп (a) и скелетных колебаний (R_k) C–C связей (b) трикозана n-$C_{23}H_{48}$ при $T = 21\,^\circ$C от фазового сдвига φ.

На основании расчетных значений параметров ω_0 и ω^* для областей, соответствующих простой теории взаимодействующих осцилляторов, могут быть оценены значения силовых постоянных колебаний $\varkappa$ и констант связи α из соотношений: $\omega_0^2 = \varkappa/m$ и $\omega^{*2} = \alpha/m$, где масса осциллятора (CH_2 группы) определяется как $m = m_C + 2m_H = 2.33 \cdot 10^{-23}$ g ($m_H = 1.674 \cdot 10^{-24}$ g, $m_C = 1.994 \cdot 10^{-23}$ g [28]). Расчетные значения параметров $\varkappa$ и α представлены в табл. 2. Порядок полученных величин хорошо согласуется со средними значениями валентных и деформационных силовых постоянных для C–C и C–H связей в различных веществах [15,27,29–33].

Отметим, что отрицательная силовая постоянная колебаний $\varkappa$ (табл. 2) может указывать на неустойчивость системы. В таких случаях любое небольшое возмущение приводит к тому, что система стремится удаляться от положения равновесия и не возвращаться к нему. Если для скелетных колебаний $\varkappa < 0$ связана с переходом от режима ↑↓ в ↑↑, то для маятниковых колебаний (область IV), вероятно, $\varkappa < 0$ приводит к переходу в крутильные колебания [34].

4. Заключение

Проведен детальный анализ двух наиболее интенсивных прогрессий колебаний метиленовых транспоследовательностей в области $\nu = 700–1200\,cm^{-1}$ ИК Фурье-спектра нечетного н-алкана трикозана n-$C_{23}H_{48}$: прогрессий маятниковых колебаний CH_2 групп (P_k) и валентных (скелетных) колебаний C–C связей (R_k).

Анализ прогрессий полос (P_k и R_k) проводился на основе широко используемой модели одномерной

линейной цепи связанных осцилляторов. Определены параметры, описывающие взаимодействие соседних осцилляторов (ω_0, ω^*, $\varkappa$ и α). Более того, удалось выделить области на зависимостях квадрата частот полос в прогрессиях от параметра $\left(1+\cos i\pi/(N+1)\right)$, которые хорошо описываются линейной зависимостью и соответствуют приближению взаимодействия только между ближайшими соседями. Впервые на основании полученного разбиения колебательных мод на группы, в большей степени соответствующие простой теории взаимодействующих осцилляторов, установлено, что параметр взаимодействия ω^* колебаний в прогрессиях P_k и R_k существенно зависит от величины фазового сдвига φ.

Наличие четко выраженных прогрессий P_k и R_k в ИК спектре указывает на почти бездефектную трансконформацию молекул длинноцепочечного н-алкана трикозана при $T = 21\,^{\circ}\mathrm{C}$, находящегося в самой низкотемпературной полиморфной (орторомбической) модификации. Закономерности полиморфных превращений при нагревании н-алкана n-$C_{23}H_{48}$ вплоть до температур плавления исследованы в работе [35], где проведен анализ термической активации конформационных дефектов различных типов и сопутствующего уменьшения длин транс-последовательностей в сердцевинах ламелей при полиморфных превращениях.

Полученные в работе численные результаты полезны при моделировании структуры длинноцепочечных н-алканов, поскольку задание точных параметров исходного строения н-алкана необходимо для установления кинетики структурных трансформаций при полиморфных превращениях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] В.М. Егоров, В.А. Марихин. ФТТ **60**, *7*, 1441 (2018). [V.M. Egorov, V.A. Marikhin. Phys. Solid State **60**, *7*, 1458 (2018)].

[2] A.K. Borisov, V.M. Egorov, V.A. Marikhin. J. Phys.: Conf. Ser. **1697**, 012102 (2020).

[3] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.

[4] M.G. Broadhurst. J. Res. Natl. Bur. Stand. **66A**, *3*, 241 (1962).

[5] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys. **98**, *7*, 5809 (1993).

[6] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. J. Chem. Eng. Data **47**, *2*, 115 (2002).

[7] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. J. Chem. Eng. Data **48**, *3*, 497 (2003).

[8] А.К. Борисов, С.А. Гурьева, В.М. Егоров, В.А. Марихин. ФТТ **66**, *10*, 1810 (2024). [A.K. Borisov, S.A. Gureva, V.M. Egorov, V.A. Marikhin. Phys. Solid State **66**, *10*, 1730 (2024)].

[9] С.А. Гурьева, А.К. Борисов, В.А. Марихин, М.В. Байдакова, Е.С. Куликова, П.В. Дороватовский. ФТТ **67**, *4*, 711 (2025).

[10] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, Е.Н. Власова. ФТТ **65**, *12*, 2286 (2023). [S.A. Gureva, V.A. Marikhin, E.N. Vlasova. Phys. Solid State **65**, *12*, 2008 (2023)].

[11] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, Е.Н. Власова. ФТТ **66**, *9*, 1562 (2024). [S.A. Gureva, V.A. Marikhin, E.N. Vlasova. Phys. Solid State **66**, *9*, 1494 (2024)].

[12] Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. Мир, М. (1966). 355 с. [R. Zbinden. Infrared Spectroscopy of High Polymers. Academic Press, New York–London (1964)].

[13] M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss, R.G. Snyder. J. Am. Chem. Soc. **104**, *23*, 6237 (1982).

[14] П. Пейнтер, М. Коулмен, Дж. Кениг. Теория колебательной спектроскопии: Приложение к полимерным материалам. Пер. с англ. Л.В. Владимирова, С.Н. Магонова. Под ред. Н.С. Ениколопова, Э.Ф. Олейника. Мир, М. (1986). 580 с. [P. Painter, M. Coleman, J. Koenig. The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Application to Polymeric Materials. Wiley-Interscience, New York (1982)].

[15] M. Tasumi, T. Shimanouchi, T. Miyazawa. Mol. Spectr. **9**, 261 (1962).

[16] M. Tasumi, S. Krimm. J. Chem. Phys. **46**, *2*, 755 (1967).

[17] J. Barnes, B. Fanconi. J. Phys. Chem. Ref. Data **7**, *4*, 1309 (1978).

[18] G. Zerbi, R. Magni, M. Gussoni, K.H. Moritz, A. Bigotto, S. Dirlikov. J. Chem. Phys. **75**, *7*, 3175 (1981).

[19] M. Wojdyr. J. Appl. Crystallogr. **43**, *5*, 1126 (2010).

[20] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider. Spectrochim. Acta **19**, 85 (1963).

[21] R.G. Snyder. J. Chem. Phys. **47**, *4*, 1316 (1967).

[22] R.G. Snyder. Mol. Spectr. **4**, 411 (1960).

[23] R.G. Snyder. Mol. Spectr. **7**, 116 (1961).

[24] G. Ungar, N. Masic. J. Chem. Phys. **89**, *6*, 1036 (1985).

[25] А.С. Давыдов. УФН **82**, *3*, 393 (1964). [A.S. Davydov. Sov. Phys. Usp. **7**, *2*, 145 (1964)].

[26] M. Harrand. J. Chem. Phys. **79**, *11*, 5639 (1983).

[27] C.Y. Liang, S. Krimm, G.B.B.M. Sutherland. J. Chem. Phys. **25**, *3*, 543 (1956).

[28] M.E. Wieser, T.B. Coplen. Pure Appl. Chem. **83**, *2*, 359 (2011).

[29] C.O. Ahonen. J. Chem. Phys. **14**, *10*, 625 (1946).

[30] J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder. Spectrochim. Acta **19**, 117 (1963).

[31] F. Tuinstra, J.L. Koenig. J. Chem. Phys. **53**, *3*, 1126 (1970).

[32] A.L. Aljibury, R.G. Snyder, H.L. Strauss, K. Raghavachari. J. Chem. Phys. **84**, *12*, 6872 (1986).

[33] D. Inomata, N. Kurita, S. Suzuki, K. Nakao. Phys. Rev. B **51**, *7*, 4533 (1995).

[34] J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder. J. Polym. Sci. C Polym. Symp. **7**, *1*, 99 (1964).

[35] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, А.К. Борисов, Е.Н. Власова. ФТТ **67**, *10*, 1960 (2025).

Редактор Т.Н. Василевская