

09,14

ИК-Фурье спектроскопическое исследование кинетики фазового перехода I рода в тридекановой кислоте $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

© В.А. Марихин¹, Л.П. Мясникова¹, Е.И. Радованова¹, Б.З. Волчек², Д.А. Медведева²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2016 г.)

Методом ИК-Фурье спектроскопии изучены структурные изменения в кристаллических сердечниках ламелей тридекановой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ при нагревании от $T_1 = 13.5^\circ\text{C}$ до $T_2 > T_m = 41.6^\circ\text{C}$. Анализировалось поведение полос маятниковых (область 720 cm^{-1}) и деформационных (область 1470 cm^{-1}) колебаний CH_2 -групп в метиленовых отрезках тридекановой кислоты. Показано, что в области фазового перехода I рода ($T_{s-s} \sim 36^\circ\text{C}$) в узком температурном интервале ($\Delta T_1 \leq 1\text{ K}$) происходит постепенная трансформация исходной триклинной субъячейки в гексагональную субъячейку. Рассмотрен механизм этого перехода с позиции теории диффузионных фазовых переходов I рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 16-03-00493).

DOI: 10.21883/FIT.2017.02.44056.285

1. Введение

Известно [1–2], что в циклах нагревание-охлаждение различных длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) (n-алканы, n-алканоспирты, α , ω -алканодиолы, моно- и дикарбоновые алканокислоты и др.) наблюдается 2 типа фазовых переходов:

1) твердофазный (структурный) переход I рода (ФП-1) при температурах, заметно ниже температуры плавления T_m , и

2) переход II рода (ФП-2) типа порядок–беспорядок, связанный с плавлением кристаллов при T_m .

Методом ДСК показано [2–4], что в ДМК фазовый переход ФП-1 происходит в достаточно узких температурных интервалах ΔT , но отличных от нуля, как это должно быть в случае идеальных монокристаллов [5]. Подобные переходы с $\Delta T \geq 1\text{ K}$ получили название размытых фазовых переходов I рода и обозначаются как Λ -переходы [6–8].

Для описания размытых фазовых переходов предложена теория самосогласованного поля [7], в рамках которой структурный переход ФП-1 рассматривается как флуктуационное возникновение наноразмерных зародышей новой фазы в объеме исходной с последующим ростом зародышей за короткие промежутки времени. В результате новая фаза распространяется на весь объем предыдущей при изменении температуры в узком интервале $\Delta T \geq 1\text{ K}$.

С целью доказательства справедливости данного подхода при изучении ДМК в работе методом ИК-Фурье-спектроскопии исследовались структурные перестроения в области ФП-1 при нагревании молекуляр-

ных кристаллов монокарбоновой тридекановой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$.

2. Эксперимент

Исследовали коммерческие продукты тридекановой кислоты без дополнительной очистки. Тонкие пленки для ИК-измерений получали путем высушивания 5% раствора тридекановой кислоты в хлороформе на поверхности пластинок КВг при комнатной температуре. Далее пленки в зазоре между двумя пластинками КВг помещались в термоювету и нагревались до температуры выше температуры плавления (для наших образцов кислоты $T_m = 314.6\text{ K}$ [3]) и затем медленно охлаждались до комнатной температуры. Толщина образцов составляла 10–20 μm . Запись ИК-Фурье спектров в области частот 400–5000 cm^{-1} осуществлялась на спектрометре Bruker IFS-88 фирмы Bruker, Германия, при ступенчатом повышении температуры с шагом 0.2 K до подхода к области ФП-1 и с шагом 0.1 K в области самого ФП-1. Температура измерялась дифференциальной ТХК с точностью 0.05 K.

Перед записью спектра образец выдерживался 10 min при выбранной температуре для достижения теплового равновесия. Число накоплений сигнала составляло 50.

3. Результаты и их обсуждение

С помощью оптической и электронной микроскопии установлено [9,10], что макроскопические длинноцепочечные молекулярные кристаллы, в том числе и монокарбоновых кислот, состоят из стопок наложенных

друг на друга тонких ламелярных (пластинчатых) кристаллов, толщина которых (единицы nm) сопоставима с длиной молекулы кислоты. Трехмерно-упорядоченные кристаллические сердечники отдельной ламели образуются из метиленовых последовательностей. Чередующиеся прослойки между кристаллическими сердечниками в стопках состоят либо из двух контактирующих концевых метиленовых групп соседних ламелей, объединенных ван-дер-ваальсовыми силами, либо из циклических димеров, возникающих за счет образования водородных связей между концевыми карбоксильными группами молекул в соседних ламелях [11]. Рентгенодифракционные исследования в области малых и больших углов дифракции позволяют выявить особенности укладки ламелей друг относительно друга, типы взаимного расположения молекул друг относительно друга, а также типы взаимного расположения молекул в кристаллических сердечниках отдельных ламелей.

В молекулярных кристаллах рассматривают 2 типа кристаллических ячеек:

1) основную ячейку (main cell), характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга [12];

2) субъячейку (sub-cell), описывающую характер укладки молекул относительно друг друга в кристаллическом сердечнике индивидуальной ламели [13].

Как основные, так и субъячейки могут быть орторомбическими, моноклинными или триклинными, при этом не обязательно одной и той же сингонии одновременно, поскольку во всех длинноцепочечных молекулярных кристаллах, содержащих нечетное число атомов углерода в цепи, молекулы в сердечнике расположены под некоторым углом по отношению к поверхности ламелей.

Сведения о типе основной ячейки обычно получают при сопоставлении больше- и малоугловых рентгенодифракционных данных с учетом геометрических размеров молекул [1,2]. Экспериментальные данные о типе субъячеек можно получить не только на основании большеугловых рентгенодифракционных данных, но также и при анализе ИК-спектров поглощения, соответствующих разным типам колебательных мод от протяженных метиленовых последовательностей в кристаллических сердечниках ламелей [14–16]. Кроме того, важные сведения о строении межламелярных прослоек могут быть получены при анализе специфических ИК-полос поглощения, соответствующих колебательным модам от концевых CH_3 -групп и различным модам колебаний карбоксильных групп, объединенных в циклические димеры.

Таким образом, анализ поведения ИК-полос поглощения при варьировании температуры позволит проследить за трансформациями ламелярной структуры, в том числе при ФП-1, происходящими как в сердечниках ламелей, так и в их поверхностных слоях.

В данной статье мы рассматриваем изменения в кристаллической части ламелей тридекановой кислоты при нагревании образцов от температуры 13.5°C до температуры плавления. Структурные изменения, происходящие в поверхностных слоях, будут рассмотрены в последующих статьях.

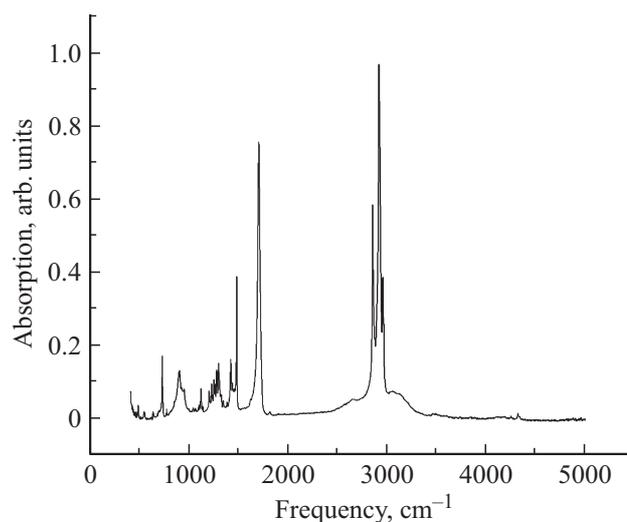


Рис. 1. ИК-спектр поглощения тридекановой кислоты при комнатной температуре во всем исследованном частотном диапазоне ($400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$).

На рис. 1 приведен ИК-Фурье-спектр тридекановой кислоты при комнатной температуре в исследованном частотном диапазоне $400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$. В спектре наблюдаются интенсивные характеристические полосы поглощения, соответствующие различным модам колебаний как метиленовых последовательностей, так и колебаниям концевых групп. Частоты наблюдаемых нами полос поглощения находятся в соответствии с литературными данными [17,19 и многочисленные ссылки в статьях].

В данной статье будет анализироваться температурное поведение только полос поглощения, соответствующих маятниковым (область $700\text{--}720\text{ cm}^{-1}$) и деформационным (область $1460\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$) колебаниям CH_2 -групп в метиленовых последовательностях в кристаллических сердечниках ламелей. Эти данные позволят проанализировать характер структурных трансформаций в субъячейках кристаллов тридекановой кислоты в процессе развития фазового перехода ФП-1, так как все полосы поглощения в обычно используемом диапазоне частот ($400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$) связаны только с локальными колебаниями в достаточно коротких метиленовых последовательностях [20].

На рис. 2–5 приведены температурные изменения ИК-спектра поглощения, соответствующие полосам маятниковых (рис. 2, 3) и деформационных (рис. 4, 5) колебаний CH_2 -групп в кристаллических сердечниках ламелей тридекановой кислоты.

Известно [14–20], что на основании анализа особенностей поведения полос поглощения в области маятниковых и деформационных колебаний CH_2 -групп можно делать вывод о характере взаимной укладки метиленовых отрезков, т.е. о типе симметрии кристаллических субъячеек и ее изменениях, как в процессе кристаллизации, так и при фазовых переходах ФП-1 и ФП-2 различных ДМК.

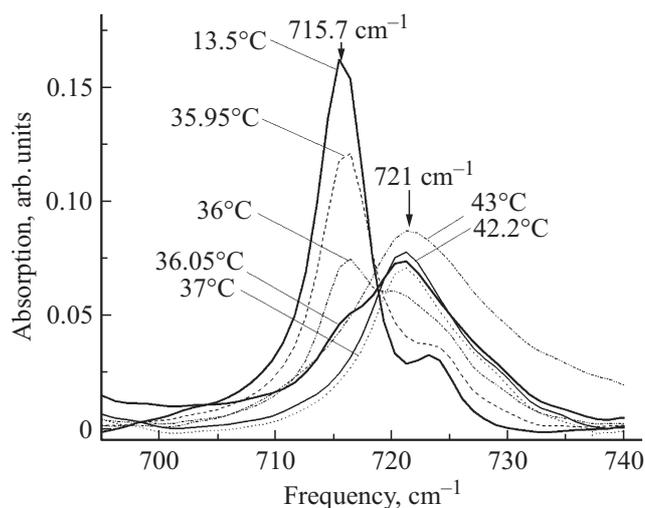


Рис. 2. Температурная зависимость спектра поглощения тридекановой кислоты в области маятниковых колебаний.

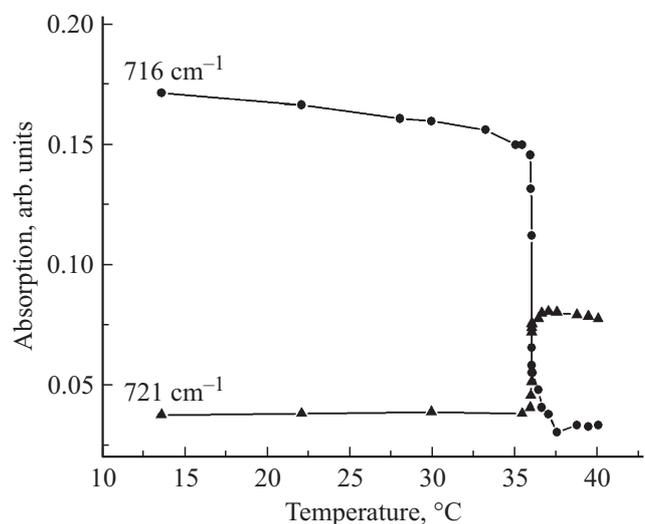


Рис. 3. Температурная зависимость оптической плотности в максимумах полос поглощения маятниковых колебаний.

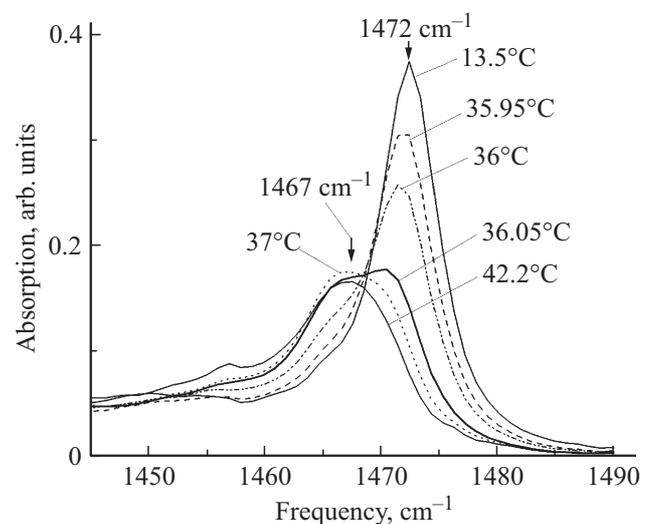


Рис. 4. Температурная зависимость спектра поглощения в области деформационных колебаний.

Наличие при комнатной температуре интенсивных одиночных полос поглощения при $\nu = 715.7 \text{ cm}^{-1}$ (маятниковые колебания CH_2 -групп, рис. 2) и $\nu = 1472 \text{ cm}^{-1}$ (деформационные колебания CH_2 -групп, рис. 4) позволяет предполагать, что в наших образцах, полученных при охлаждении расплава тридекановой кислоты до комнатной температуры, образовались ламели, в кристаллических сердечниках которых метиленовые последовательности образуют субъединицы триклинной симметрии.

В работе [21] на основании рентгенографических исследований показано, что при кристаллизации тридекановой кислоты как из расплава, так и из растворов в различных растворителях, в отличие от многих гомологов монокарбоновых кислот, всегда образуются кристаллы типа A' (по классификации [22]), в которых как основная, так и субъединица имеют триклинную симметрию.

В триклинных субъединицах оси и плоскости метиленовых транс-зигзагов всех молекул параллельны друг другу. Поскольку в триклинной примитивной ячейке содержится одна эффективная centrosymmetric молекула, включающая две метиленовые группы, то симметрия ИК-колебаний в таком случае будет приблизительно такой же, как и для индивидуальной выпрямленной молекулы с симметрией C_{2h} . Следовательно, для каждого фундаментального колебания, в том числе для маятниковых и деформационных, должна присутствовать только одна компонента (отсутствует дэвидовское расщепление, наблюдаемое в орторомбической субъединице [20]).

В литературе отсутствуют ИК-спектроскопические данные для тридекановой кислоты в области деформационных и маятниковых колебаний CH_2 -групп. В работе [18] исследовалась лишь область спектра, в которой расположены полосы поглощения от карбоксильных групп, объединенных в димерные кольца.

При исследовании других гомологов n -монокарбоновых кислот ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ [23] и $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2$ [24]), а также

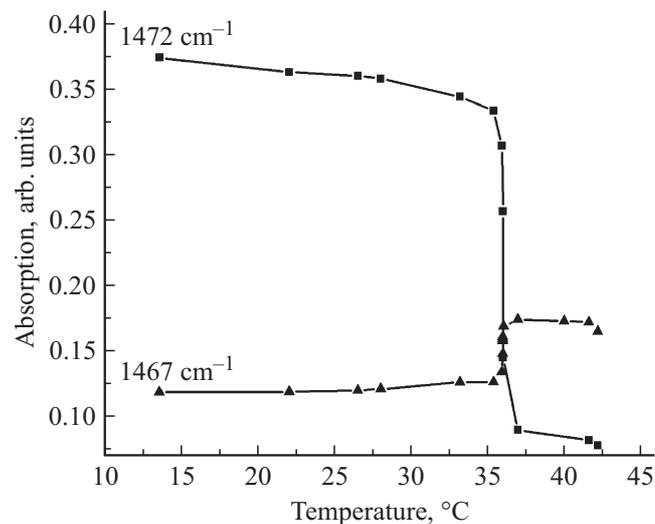


Рис. 5. Температурная зависимость оптической плотности в максимумах полос поглощения деформационных колебаний.

Значения частот маятниковых и деформационных колебаний в различных соединениях с триклинной (N 1–13) и гексагональной (N 14–19) субъядчейками

N	Соединение, химическая формула	Ссылки	ν CH ₂ -rock	ν CH ₂ -bend
Кислоты				
1	Тридекановая кислота CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH	[Данные авторов статьи]	715.7	1472
2	Октадекановая кислота CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	[23]	717	1468
3	Гептадекановая кислота CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	[24]	718	1468
4	Серия метил-разветвленных октадекановых кислот	[25,26]	720	—
5	Ненасыщенная транс-8-октадекановая кислота	[27]	719	1469
<i>n</i> -Алканы — твердые				
6	C ₁₆ H ₃₄ ;	[28]	715	—
7	C ₂₂ H ₄₆ ;			
8	C ₂₄ H ₅₀ ;			
9	C ₁₈ H ₃₈	[29]	718	1472
<i>n</i> -Алканы — расплав				
10	C ₂₁ H ₄₄ ;	[19]	720	—
11	C ₂₃ H ₄₈	[32]	721	
<i>n</i> -Алканы — низкая ММ, жидкие при T_{room}				
12	$n = 10-15$	[33], [9]	722	1467
<i>n</i> -Алканы — жидкости или растворы				
13	$n = 6-34$	[34], [10]	720	1467
<i>n</i> -Алканы — гексагональная субъядчейка				
14	C ₂₄ H ₅₀ ;	[35]	720	1466
15	C ₂₈ H ₅₈ ;			
16	C ₂₉ H ₆₀ ;			
17	C ₁₉ H ₄₀ ;			
18	C ₂₁ H ₄₄ ;			
19	C ₁₇ – C ₂₇	[36,37], [13,14], [19]	720–721	1468

ряда метил-разветвленных октадекановых кислот [25,26] и ненасыщенной транс-8-октадекановой кислоты [27], были обнаружены триклинные субъядчейки, для которых значения частот для одиночных пиков в области маятниковых и деформационных колебаний приведены в таблице. Здесь же приведены данные для частот маятниковых и деформационных колебаний для ряда четных *n*-алканов, кристаллизующихся с образованием триклинной субъядчейки из метиленовых последовательностей [28–31]. Обращает на себя внимание широкая вариация значений частот как маятниковых (715–722 см⁻¹), так и деформационных (1468–1475 см⁻¹) колебаний в различных соединениях, в которых метиленовые последовательности в закристаллизованном состоянии образуют триклинную субъядчейку.

В работах [19,20,28,32–34] отмечают, что имеется хорошая корреляция между положением полосы поглощения в области $\nu \sim 720$ см⁻¹ и типом субъядчейки, построенной из метиленовых последовательностей. Это определяется зависимостью потенциальной энергии мо-

лекул в равновесном поле кристалла, которая в ДМК обусловлена преимущественно силами межмолекулярного ван-дер-ваальсового притяжения в субъядчейках. Показано [12,21,34], что наиболее плотная упаковка характерна для триклинных субъядчечек, поскольку в этом случае возможно взаимное смещение молекул вдоль всех векторов субъядчейки, что и обеспечивает наиболее сильное ван-дер-ваальсовое взаимодействие.

На возможность образования других полиморфных форм (орторомбической, моноклинной, гексагональной и т.д.) и полиморфных превращений, помимо ван-дер-ваальсового взаимодействия, влияет симметрия молекулы, тип укладки концевых групп, длины метиленовых последовательностей, наличие полярных групп, двойных связей, разветвлений; условия кристаллизации, внешние факторы (температура, давление) и т.д.

Усиление потенциала межмолекулярных взаимодействий в триклинных субъядчейках приводит к сдвигу полос фундаментальных маятниковых колебаний в сторону меньших значений частот. Этот эффект обычно наблю-

дается при переходах от расплава или растворов ДМК в триклинную кристаллическую фазу — в обоих случаях ИК спектр характеризуется одиночными полосами, но значения частот колебаний в максимумах этих полос заметно различаются (см. таблицу). Обычно в расплавах или растворах *n*-алканов $\nu_{\text{rock}}(\text{CH}_2) \cong 720\text{--}722\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{bend}}(\text{CH}_2) \cong 1467\text{ cm}^{-1}$. Наши исследования тридекановой кислоты дали следующие значения: $\nu_{\text{rock}}(\text{CH}_2) \cong 715.7\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{bend}}(\text{CH}_2) \cong 1472\text{ cm}^{-1}$, которые заметно отличаются (см. таблицу) от результатов [23,24] для *n*-монокарбоновых кислот с четным числом углеродных атомов.

Причинами расхождений данных, представленных в таблице, могут быть разные степени плотности упаковки метиленовых последовательностей в исследуемых образцах в зависимости от способов их получения, а также разрешающие способности ИК спектрометров, используемых авторами. Данные, приведенные в таблице, демонстрируют также, что, как и ожидалось, ослабление ван-дер-ваальсового взаимодействия в триклинных ячейках за счет метильных разветвлений [25,26] или при введении двойных связей [27] в метиленовые последовательности (что сопровождается понижением T_m в этих образцах) смещает частоту $\nu_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$ в сторону больших частот, в область $\nu_{\text{rock}}(\text{CH}_2) \cong 719\text{--}720\text{ cm}^{-1}$.

Анализ данных, представленных на рис. 2, показывает, что интенсивность в максимуме полосы $\nu = 715.7\text{ cm}^{-1}$ лишь немного уменьшается в процессе нагревания от температуры 13.5 до 35.95°C (рис. 2, 3), но уже при $T = 36.00^\circ\text{C}$, т.е. при изменении температуры всего лишь на $\Delta T = 0.05^\circ\text{C}$, происходит принципиально важное изменение формы полосы $\nu = 715.7\text{ cm}^{-1}$ — резкое падение интенсивности в максимуме полосы $\nu = 715.7\text{ cm}^{-1}$ и ее раздвоение, связанное с появлением выраженного дополнительного максимума при $\nu = 721\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, 3). При дальнейшем постепенном повышении температуры до $T = 37^\circ\text{C}$ полоса $\nu = 715.7\text{ cm}^{-1}$ полностью исчезает, а вместо нее появляется широкая полоса с максимумом $\nu = 721\text{ cm}^{-1}$.

В работах [19,20,35–37] показано, что для *n*-алканов в твердом состоянии одиночная полоса $\nu = 720\text{ cm}^{-1}$ (см. таблицу) характерна для субъячеек с гексагональной симметрией, впервые рассмотренных в [38].

В этом случае рассматривают плотную упаковку макромолекул, аппроксимируемых эффективными цилиндрическими стержнями, поскольку допускается вращение плоскостей цепей относительно их оси.

Вследствие некоррелированных осцилляций с ограниченной амплитудой относительно среднего положения с минимальным смещением осей молекул, возникает статистическая разориентация взаимного расположения плоскостей макромолекул в матрице кристаллической сердцевинки ламелей. При этом сохраняются ван-дер-ваальсовые контакты между соседями, что обеспечивает (в основном, за счет сил притяжения) сохранение образца в твердой фазе.

Расположение цепей в примитивной гексагональной субъячейке таково, что (как и в триклинной субъячейке) имеется одна эффективная молекула, т.е. каждое фундаментальное колебание имеет только одну компоненту (нет давидовского расщепления полос колебаний). В гексагональной субъячейке межцепное ван-дер-ваальсовое взаимодействие существенно ослабляется вследствие увеличения межцепных расстояний за счет теплового расширения, что и приводит к смещению полос маятниковых колебаний к $\nu = 720\text{ cm}^{-1}$ и деформационных колебаний к $\nu = 1466\text{--}1468\text{ cm}^{-1}$.

Характерно, что (рис. 2) значения частоты в максимуме полосы $\nu = 720\text{ cm}^{-1}$, ее интенсивность и полуширина не претерпевают значительных трансформаций при дальнейшем нагревании образца вплоть до температуры плавления тридекановой кислоты ($T_m = 41.6^\circ\text{C}$), что обусловлено, по-видимому, сравнительно небольшими изменениями параметров гексагональной субъячейки в этом температурном интервале.

Анализ поведения полос деформационных колебаний CH_2 -групп в области $1450\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ (рис. 4, 5) показывает полностью аналогичный с маятниковыми колебаниями характер изменения ИК спектра в области фазового перехода 1 рода — при увеличении температуры полоса $\nu = 1472\text{ cm}^{-1}$, характерная для триклинной субъячейки, также постепенно трансформируется в полосу $\nu = 1467\text{ cm}^{-1}$, свидетельствующую о возникновении и постепенном увеличении числа зародышей с гексагональным типом упаковки метиленовых последовательностей в кристаллической сердцевинке ламелей. Этот переход также происходит достаточно резко в том же самом температурном интервале, как и в случае маятниковых колебаний (ср. рис. 5 и 3).

Вместе с тем при температурах заметно выше T_m , в частности при $T = 43^\circ\text{C}$ (рис. 2), наблюдается дальнейшая трансформация полосы $\nu = 720\text{ cm}^{-1}$. Эта одиночная полоса становится существенно более широкой, при этом максимум полосы остается примерно при тех же значениях. Существенное увеличение полуширины полос при $T > T_m$ обусловлено усилением вращательной способности молекул и возрастанием числа нерегулярных гош-дефектов различных типов. Однако межцепные расстояния в гексагональной ячейке и в жидком состоянии оказываются примерно одинаковыми [19].

В работах [32,39,40] показано, что в *n*-алканах с варьируемым числом CH_2 -групп, находящихся в различных фазовых состояниях (в жидком при малых $n = 6\text{--}15$; расплавах или растворах при n вплоть до $n = 34$), частоты маятниковых и деформационных колебаний во всех случаях оказались $\nu = 720\text{--}722\text{ cm}^{-1}$ и $\nu = 1467\text{ cm}^{-1}$ соответственно (см. таблицу). Это означает, что во всех рассматриваемых случаях ослабленный по сравнению с другими субъячейками эффективный потенциал межмолекулярных взаимодействий оказывается примерно одинаковым, что и обуславливает существенное постоянство частоты маятниковых колебаний $\nu = 720\text{ cm}^{-1}$, которая характерна для метиленовых транс-последовательностей с числом CH_2 -групп, начиная с $n \geq 4\text{--}5$ [14,39].

4. Заключение

Можно заключить, что методом ИК-спектроскопии в процессе нагрева образцов тридекановой кислоты удалось зарегистрировать динамику размытого структурного фазового перехода I рода, а именно постепенную трансформацию исходной триклинной субъядчейки в гексагональную субъядчейку в очень узком температурном интервале $\Delta T \leq 1$ К.

Сам факт перехода из одного типа субъядчейки в другой наблюдался ранее в многочисленных работах [1,18] для многих типов длинноцепных молекулярных кристаллов, начиная с ранних работ по рентгеновской дифракции [38].

В наших исследованиях с помощью ИК-спектроскопии обнаружен не описанный в литературе факт одновременного сосуществования в кристаллах тридекановой кислоты в узком температурном интервале двух типов субъядчечек — первоначальных триклинных и зарождающихся новых, гексагональных субъядчечек, а также возрастание количества последних за счет постепенного „сращения“ первоначальных триклинных субъядчечек, как это и рассматривается в теории размытых фазовых переходов I рода [7].

Список литературы

- [1] D.M. Small. The Physical Chemistry of Lipids. Plenum Press, N.Y.—London (1986). 665 p.
- [2] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолекуляр. соединения А **49**, 2182 (2007).
- [3] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолекуляр. соединения А **53**, 1722 (2011).
- [4] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. ФТТ **55**, 975 (2013).
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [6] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1973). 240 с.
- [7] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [8] Б.Н. Ролов, В. Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 350 с.
- [9] S. Amelinckx. Acta Cryst. **9**, 217 (1956).
- [10] I.M. Dawson. Brit. J. Appl. Phys. **4**, 177 (1956).
- [11] F. Francis, S.H. Piper, N. Mulkin. Proc. Roy. Soc. A **128**, 214 (1930).
- [12] А.И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд-во АН СССР. (1955). 558 с.
- [13] V. Vang. Acta Cryst. **4**, 104 (1951).
- [14] R.G. Snyder. J. Mol. Spectr. **7**, 116 (1961).
- [15] G. Zerby, R. Magni, M. Gussoni, K.H. Moritz, A. Bigotto, S. Dirlikov. J. Chem. Phys. **7**, 3175 (1981).
- [16] J.L. Koenig. Spectroscopy of polymers. American Chemical Society. (1992). 324 p.
- [17] R.F. Holland, J.R. Nielsen. J. Mol. Spectr. **9**, 436 (1962).
- [18] E. Sydov. Acta Chem. Scand. **7**, 1119 (1955).
- [19] D. Chapman. J. Chem. Soc. 4489 (1957).
- [20] P.C. Painter, M.M. Coleman, J.C. Koenig. The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Application to Polymeric Materials. John Wiley & Sons, N.Y. (1982). 580 p.
- [21] E. Sydov. Arkiv Kemi. **9**, 231 (1956).
- [22] S.N. Piper, T. Malkin, H.I. Austin. J. Chem. Soc. 2310 (1926).
- [23] R.F. Holland, J.R. Nielsen. J. Mol. Spectr. **9**, 436 (1962).
- [24] R.F. Holland, J.R. Nielsen. Acta Cryst. **16**, 902 (1963).
- [25] S. Abrahamson. Arkiv Kemi **14**, 65 (1959).
- [26] S. Abrahamson, J. Fischmeister. Arkiv Kemi **14**, 57 (1959).
- [27] A.S. Jahn, H. Susi. J. Phys. Chem. **64**, 953 (1960).
- [28] J.M. Martin, R.W.B. Jonsten, M.J. O'Neal. Spectr. Acta. **12**, 12 (1958).
- [29] R.F. Holland, J.R. Nielsen. J. Mol. Spectr. **8**, 383 (1962).
- [30] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider. Spectr. Acta. **19**, 85 (1963).
- [31] J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder. Spectr. Acta. **19**, 117 (1963).
- [32] G. Ungar, N. Masic. J. Phys. Chem. **89**, 1036 (1985).
- [33] Eds S. Abrahamson, I. Pascher. Structure of Biological Membranes. Plenum. Press, London. (1977). 580 p.
- [34] E. Segerman. Acta Cryst. **19**, 789 (1966).
- [35] J.R. Nielson, C.E. Hathaway. J. Mol. Spectr. **10**, 366 (1963).
- [36] H.L. Casal. Can. J. Chem. **61**, 1736 (1983).
- [37] H.L. Casal, H.H. Mantsch, D.G. Cameron. J. Chem. Phys. **77**, 2825 (1982).
- [38] A. Muller. Proc. Royal Soc. L. A **138**, 5 (1932).
- [39] R.G. Snyder. J. Chem. Phys. **47**, 1316 (1967).
- [40] R.N. Jones. Spectr. Acta. **9**, 235 (1957).