

07,11,12,13

Конформационная чувствительность прогрессий полос поглощения трикозана к полиморфным превращениям

© С.А. Гурьева¹, В.А. Марихин¹, А.К. Борисов¹, Е.Н. Власова²

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 30 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2025 г.

Принята к публикации 16 октября 2025 г.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии исследованы полиморфные превращения монодисперсного трикозана $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ при нагревании. Выявлено нарушение регулярности цепей в сердцевинах ламелей на основании температурных изменений прогрессий маятниковых колебаний групп CH_2 и валентных (скелетных) колебаний связей С—С. Обнаружена термическая активация различных типов конформационных дефектов, располагающихся преимущественно на концах цепей. Установлено, что растущее число конформационных дефектов способствует процессам перестройки кристаллической структуры при нагревании, в том числе и при переходах между промежуточными ротационными фазами (R_V , R_I , R_{II}).

Ключевые слова: н-алканы, ИК-спектроскопия, фазовые переходы, ротационно-кристаллические фазы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61977.263-25

1. Введение

Начиная с середины XX в., и по настоящее время неуклонно растет количество исследований, посвященных выявлению полиморфных превращений в различных гомологах длинноцепочечных н-алканов под воздействием температуры [1–8]. Однако до сих пор не удалось установить единого для всех гомологов механизма структурных перестроений при переходе из твердого состояния в жидкое и обратно в циклах нагревание–охлаждение. Эта неопределенность обусловлена богатым разнообразием возникающих полиморфных модификаций в зависимости от длин цепей гомологов, что затрудняет выявление общих закономерностей. В связи с этим особое значение приобретает проведение подобных исследований на коммерчески доступных длинноцепочечных н-алканах $C_n\text{H}_{2n+2}$ с высокой степенью чистоты ($\geq 95\%$) и монодисперсности при различных длинах цепей ($16 \leq n \leq 60$ с точностью до одного атома углерода в скелете молекулы).

У большинства гомологов н-алканов в процессах нагревания/охлаждения появляется одна дополнительная, а зачастую и целый ряд промежуточных твердых фаз. Некоторые из этих промежуточных фаз получили название ротационных (rotator phase, R) [9], поскольку характеризуются наличием позиционного порядка при отсутствии дальнего ориентационного порядка. Ротационные (или ротационно-кристаллические) R-фазы являются промежуточными между полностью упорядоченным кристаллическим состоянием и изотропной жидкостью в длинноцепочечных н-алканах. Основное их отличие от

чисто кристаллических фаз состоит в наличии дискретного вращения молекул вокруг своих осей, при этом для каждой из R-фаз характерно определенное число равновероятных ориентаций молекул в элементарных ячейках.

Важно отметить, что н-алканы относятся к классу длинноцепочечных молекулярных кристаллов, при кристаллизации которых выпрямленные метиленовые транс-последовательности укладываются в ламели — пластиначатые образования, сопоставимые по толщине с длиной молекулы гомолога (единицы nm) [10]. В ламеллярных кристаллах н-алканов выделяют два типа элементарных ячеек: основную ячейку (main cell), характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга в стопках, и субъячейку (subcell), описывающую характер укладки метиленовых транс-последовательностей внутри кристаллических сердечников ламелей.

Для длинноцепочечных н-алканов характерно подразделение гомологов на четные и нечетные в зависимости от числа атомов углерода в цепи, поскольку явно прослеживаются две отдельные закономерности в развитии структуры кристаллов [10], а также физических свойств, при увеличении длин цепей в двух сериях гомологов [8]. Источником происхождения эффекта четности является симметрия индивидуальной молекулы н-алкана с концевыми метильными группами, расположеными либо по одну сторону от оси транс-зигзага — цис-форма молекулы, либо по разные — транс-форма. Вследствие чего даже для ближайших гомологов различается характер расположения регулярных транс-

зигзагов в кристаллических сердечниках ламелей относительно базовых плоскостей из концевых метильных групп CH_3 . Таким образом, структура упорядоченной кристаллической фазы гомолога н-алканов определяется транс- или цис-симметрией молекулы и характеризуется либо вертикальным расположением цепей в ламелях для нечетных гомологов (орторомбическая основная ячейка), либо наклонным расположением цепей (моноклинная/триклинная основная ячейка) для четных гомологов. Симметрии основной ячейки и субъячейки могут отличаться. Появление при нагревании той или иной промежуточной R-фазы, вероятно, обусловлено симметрией предшествующей кристаллической фазы.

При использовании методов синхротронной рентгено-новской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии [11] нам впервые удалось выявить кинетику развития полной последовательности фазовых переходов различной природы при нагревании в нечетном н-алкане — трикозане $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$, а именно, установлены переходы между следующими фазами: низкотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_i \rightarrow$ высокотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_{dc1} \rightarrow$ моноклинная ротационная фаза $R_V \Rightarrow$ орторомбическая ротационная фаза $R_I \rightarrow$ ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза $R_{II} \rightarrow$ жидкость. Дополнительную информацию о структурных перестройках кристаллического сердечника ламелей при полиморфных превращениях трикозана между ротационными фазами нам удалось получить на основе метода ИК-Фурье-спектроскопии при исследовании температурных изменений маятниковых и ножничных колебаний групп CH_2 [12]. Однако маловероятно, что на основании проведенных исследований можно достоверно выявить переход между кристаллическими орторомбическими фазами O_i и O_{dc1} . Тем не менее, в литературе [13] именно с помощью метода ИК-спектроскопии переход $O_i \rightarrow O_{dc1}$ был впервые обнаружен по эффекту возрастания числа конформационных дефектов в более длинных гомологах н-алканов.

На текущий момент достаточно надежно установлено, что при нагревании трикозана характерно появление трех ротационных фаз: R_V , R_I и R_{II} , структуры которых описаны в [4]. Фазы R_V и R_I характеризуются орторомбическими субъячейками, при этом в фазе R_I основные ячейки являются гранецентрированными орторомбическими, тогда как в фазе R_V — моноклинными. Для обеих фаз характерна двухслойная последовательность укладки ламелей (ABA...), как и для низкотемпературной орторомбической фазы. Высокотемпературная фаза R_{II} описывается ромбоэдрическими основными ячейками, гексагональными субъячейками и трехслойной ламеллярной укладкой (ABC...). При этом полученные нами ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о значительной устойчивости твердой гексагональной фазы вплоть до температуры плавления образца [12].

Отметим, что в R-фазах сохраняется кристаллическая ламеллярная структура (дальний порядок в расположе-

нии центров макромолекул), однако при переходе из одной R-фазы в другую при нагревании увеличивается число возможных равновероятных ориентаций молекул в субъячейках (вследствие дискретного вращения молекул в ламелях). Считается, что в высокотемпературной гексагональной фазе (R_{II}) возникает полный ориентационный беспорядок плоскостей транс-зигзагов в субъячейках.

Мы полагаем, что подобный сложный механизм полиморфных превращений одних ротационно-кристаллических фаз в другие 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 $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ с исходной триклинической симметрией элементарных ячеек [14].

Для веществ, кристаллические сердцевины ламелей которых образованы из протяженных метиленовых транс-последовательностей, характерно возникновение прогрессий различных колебательных мод в ИК-спектрах. Нарушение регулярности метиленовых транс-последовательностей, в частности, при нагревании должно сказываться на числе полос в прогрессиях и их интенсивности. В этой связи настоящая работа посвящена анализу температурных изменений ИК-спектров в области наиболее интенсивных прогрессий полос поглощения, характерных для н-алканов, с целью выявления взаимосвязи структурных трансформаций, происходящих на молекулярном уровне, с полиморфными превращениями н-алканов при нагревании, на примере трикозана.

Подробный анализ наблюдаемых в ИК-спектре трикозана прогрессий маятниковых и скелетных колебаний при комнатной температуре был проведен в предыдущей нашей статье [15]. В настоящей работе будут исследованы изменения полос в области рассматриваемых прогрессий, вызванные полиморфными превращениями при нагревании н-алкана.

Таким образом, настоящая работа направлена на установление роли термической активации конформационных дефектов на конкретных этапах структурных перестроек нечетного длинноцепочечного н-алкана трикозана при нагревании, что позволит сравнить новые результаты с полученными ранее для тетракозана [14]. Кроме того, в настоящей работе мы проследим за изменениями концентрации конформеров, не только представленных в предыдущей работе для тетракозана, но и тех, которые в литературе однозначно не отнесены к определенному типу дефектов. Это позволит с большей чувствительностью следить за структурными трансформациями трикозана.

Проведенные исследования позволяют предложить обобщенную модель протекания твердофазных переходов в гомологах длинноцепочечных н-алканов.

2. Экспериментальная часть

В работе исследуются особенности кинетики полиморфного превращения кристаллических фаз нечетного н-алкана трикозана *n*-C₂₃H₄₈ (с цис-симметрией индивидуальной молекулы), монодисперсные образцы которого (с чистотой 99%) 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 проводилась в области $\nu = 400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-88 с разрешением 2 cm^{-1} , числом сканов 50. Для устранения возможного искажения спектров проводилось вычитание спектров атмосферной влаги и CO₂ с помощью встроенного ПО фирмы Bruker.

Запись спектров поглощения проводилась в интервале от T_{room} до температуры плавления образца ($T_m = 47.2\text{--}47.8\text{ }^\circ\text{C}$) при ступенчатом повышении на $\Delta T = 2\text{--}3\text{ }^\circ\text{C}$, за исключением области температур твердофазных переходов, измерения в которых проводились более детально, с шагом $\Delta T = 0.1\text{--}0.3\text{ }^\circ\text{C}$, для выявления кинетики полиморфных превращений. Кроме того, образцы на каждом шаге выдерживались при определенной температуре в течение 10 min для достижения равновесного состояния. Измерение температуры осуществлялось с точностью $\Delta T = \pm 0.05\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью специально изготовленной дифференциальной термопары хромель-копель (с диаметром проводов 0.1 mm), один конец которой помещался в непосредственной близости от образца, а другой — в жидкий азот, с целью стабилизации разницы температур и повышения чувствительности термопары.

Разделение налагающихся полос поглощения в экспериментально полученных ИК-спектрах на индивидуальные компоненты и последующий их анализ проводились с помощью программы Fityk 1.3.1 [16] при использовании функции Pearson VII. Для сопоставления интегральных интенсивностей полос в прогрессиях и корректности учета фоновых вкладов при изменении спектров базовая линия вычиталась единообразно во всем спектральном диапазоне $\nu = 670\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ каждого спектра при нагревании. Проведенная работа по одновременному анализу ~ 100 полос каждого спектра позволяет нам с большой достоверностью сопоставлять полосы прогрессий как друг с другом при одной температуре, так и их трансформации на каждом температурном шаге.

3. Анализ прогрессий в ИК-спектре трикозана C₂₃H₄₈

Для изучения трансформации структуры транс-зигзага молекулы нечетного н-алкана трикозана в процессе нагревания выбрана область ИК-спектра, содержащая две наиболее интенсивные прогрессии колебаний метиленовых транс-последовательностей. Прогрессия полос, обусловленная маятниковыми колебаниями групп CH₂ в н-алканах, проявляется в области $\nu = 700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ и обозначена Снайдером как P_k [17]. Высокочастотный край этой области перекрывается другой прогрессией, обусловленной валентными (скелетными) колебаниями связей C—C и занимающей частотный диапазон $\nu = 950\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$. Для этой прогрессии принято обозначение R_k [17]. Нужно отметить, что сильное влияние на обе прогрессии оказывает достаточно интенсивная полоса вблизи 890 cm^{-1} , принадлежащая локализованному маятниковому in-plane-колебанию концевой метильной группы CH₃ и обозначаемая β (или P_{CH_3}) [17].

Спектр трикозана представлен на рис. 1, отнесение полос проводилось в соответствии с работами [17,18].

Большинство выделенных частот колебаний в спектре трикозана при комнатной температуре (рис. 1) немного сдвинуто в сторону меньших значений, чем наблюдаемые для той же молекулы в ее вытянутой конформации (при $T = -180\text{ }^\circ\text{C}$) [18]. Такое спектральное поведение обусловлено более низкой концентрацией транс-конформеров [19], что свидетельствует о наличии нерегулярных конформеров уже в низкотемпературном упорядоченном кристаллическом состоянии. Тем не менее, наличие всех ожидаемых членов прогрессии маятниковых колебаний CH₂ групп (P_k) позволяет утверждать, что большинство молекул в ламелях полностью находятся в транс-конформации без каких-либо конформационных дефектов, и лишь единичные молекулы, вероятно, имеют один концевой гош-дефект [14].

Подробный анализ и соотнесение полос в исследуемых прогрессиях P_k и R_k в низкотемпературной ортотромбической модификации трикозана проведены в работе [15] на основании модели линейной цепи связанных осцилляторов [20].

Хорошо известно [21], что в области деформационных колебаний ИК-спектра трикозана наблюдаются интенсивные дублеты характеристических полос, в том числе для маятниковых колебаний: $\nu(P_1) = 719.4/729.1\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1). Такое расщепление полос называют фактор-групповым. Дублет возникает в результате синфазных и противофазных колебаний двух неэквивалентно расположенных молекул в субъячейке [20,22]. Степень расщепления таких полос зависит от межмолекулярного взаимодействия [21], которое изменяется с температурой [12]. Таким образом, появление дублетов полос деформационных колебаний в ИК-спектрах свидетельствует об образовании субъячеек ортотромбической симметрии [21], включающих две молекулы на ячейку. Более общее рассмотрение этого вопроса было представлено

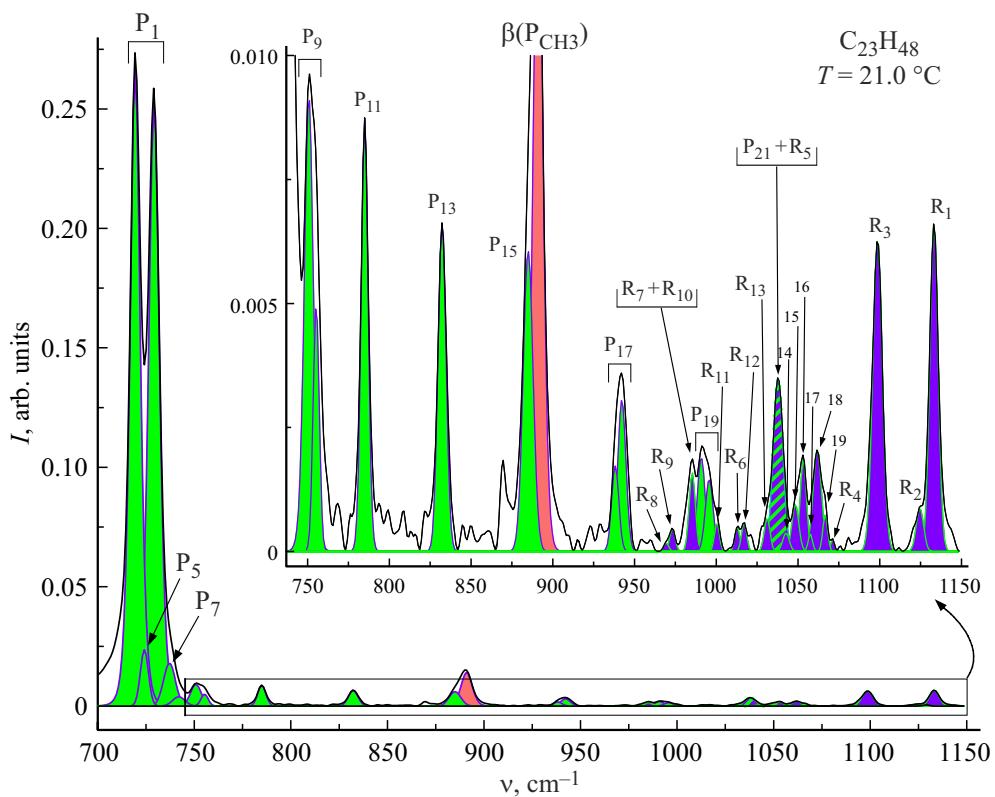


Рис. 1. ИК-спектр трикозана $C_{23}H_{48}$ при $T = 21^\circ\text{C}$. Отмечены полосы поглощения, отнесенные к прогрессиям маятниковых колебаний групп CH_2 (P_k) (зеленые полосы) и валентных колебаний связей $\text{C}-\text{C}$ (R_k) (фиолетовые полосы), а также выделено характеристическое маятниковое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

Давыдовым [23], 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.

Наблюдаемые нами прогрессии ИК-полос поглощения маятниковых (P_k) и скелетных (R_k) колебаний (рис. 1) характерны для молекул, полностью находящихся в транс-конформации без каких-либо конформационных дефектов в самой низкотемпературной полиморфной модификации трикозана (в фазе O_i). Однако значительный интерес представляют возможные конформационные изменения н-алканов, вызванные различными полиморфными превращениями, происходящими при нагревании вплоть до температур их плавления T_m . Такие превращения мы наблюдали в [12].

На рис. 2 представлены спектры трикозана в области $735-1150\text{ cm}^{-1}$ при температурах, соответствующих различным фазам, выделенных нами в предыдущей работе [12]. Можно заключить, что прогрессии полос P_k и R_k остаются четко выраженным в исходной орторомбической фазе (вплоть до $T < 40.3^\circ\text{C}$), а также в ротационных фазах R_V ($\Delta T = 40.3-40.6^\circ\text{C}$)

и R_I ($\Delta T = 40.6-41.2^\circ\text{C}$), но с уже уменьшенными интенсивностями. В высокотемпературной гексагональной R_{II} -фазе ($\Delta T = 43.7-46.6^\circ\text{C}$) интенсивность всех полос в прогрессиях значительно падает; при этом, однако, все полосы все еще оказываются различимы, т.е. большинство молекул сохраняют регулярную транс-конформацию. В спектре расплава (при $T = 47.2-47.8^\circ\text{C}$) число полос в прогрессиях существенно сокращается, и вместо них остается несколько широких максимумов, обусловленных суперпозицией полос большого числа различных конформеров, локализованных в определенных частях цепей. Отметим, что полоса локализованной моды β (вблизи 890 cm^{-1}) хорошо различима в расплаве.

На рис. 2 отмечено также возникновение при нагревании полос постоянной частоты, связанных с локализованными модами колебаний. Согласно литературным данным [24], отмеченные полосы должны быть связаны с конформерами, локализованными на концах цепей, а именно, с концевыми гош-дефектами gt_m . В этой конформации предпоследняя связь цепи находится в положении гош (g или g^*), тогда как остальные m связей — в положении транс (t). При этом m обозначает степень локализации дефекта, его удаление от других гош-связей. Можно заключить, что в спектрах трикозана наблюдаются полосы поглощения нескольки-

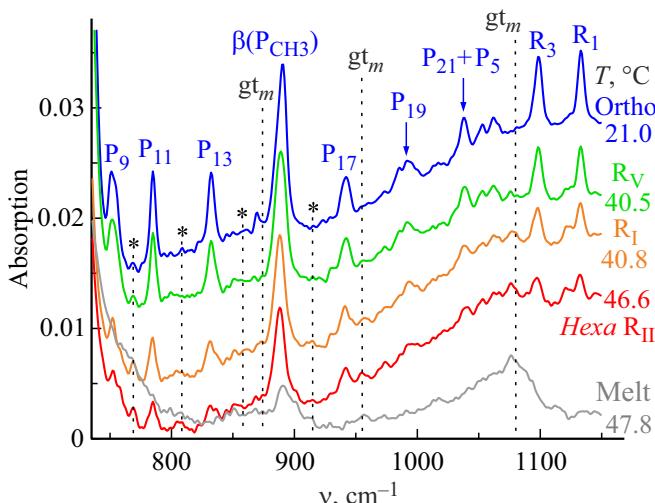


Рис. 2. ИК-спектры в области прогрессий P_k и R_k различных фазовых состояний трикозана при нагревании. Звездочки указывают на появление полос P_{even} , а также отмечено возникновение полос постоянной частоты gt_m , связанных с локализованными на концах цепей модами колебаний.

ких типов концевых гош-дефектов gt_m , отличающихся степенью локализации в транс-цепи и, соответственно, связанной с ними частотой колебания: $\nu = 873.6 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 5$), $\nu = 956.2 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 8$) и $\nu = 1080.8 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 1$), что полностью согласуется с литературными данными [13,24].

Помимо полос, связанных с конформерами, в спектрах трикозана при нагревании также возникают слабые полосы, расположенные примерно посередине между k -нечетными полосами маятниковой моды (P_k). Их появление отмечено звездочками на рис. 2. Можно предположить, что эти полосы связаны с нелокализованными модами колебаний и относятся к k -четным маятниковым модам (P_{even}). Поскольку эти моды в соответствии с правилами отбора должны быть ИК-неактивны для полностью транс-цепи, то их появление может свидетельствовать о возникновении неплоских конформаций. Однако одновременное существование четных и нечетных членов прогрессии с наблюдаемым соотношением интенсивностей указывает на незначительное отклонение структуры цепей от полностью транс-конформации, поэтому можно предположить, что многие из концевых дефектов возникают в остальном в плоских цепях (< 1 дефекта на молекулу). К аналогичным выводам пришли и авторы работ [13,24–27] при исследовании других гомологов н-алканов. Более того, полосы P_{even} имеют измеримую интенсивность даже в исходной орторомбической структуре ($\nu(P_{10}) = 768.0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(P_{12}) = 805.0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(P_{14}) = 856.8 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(P_{16}) = 915.3 \text{ cm}^{-1}$), т.е. небольшая часть молекул оказывается неплоской даже в самой низкотемпературной твердой фазе трикозана при комнатной температуре.

Как уже отмечалось ранее, при переходе от исходной орторомбической фазы к высокотемпературной гексагональной R_{II} происходит уменьшение интенсивности полос P_{odd} , которые характерны для полностью транс-цепи (рис. 3). Можно утверждать, что полностью транс-молекулы по-прежнему являются основными и в фазе R_{II} , хотя явно присутствуют и неплоские молекулы. Однако уменьшенная интенсивность полос P_{odd} не является достоверным количественным показателем доли молекул, которые остаются плоскими в высокотемпературной фазе, поскольку наблюдаемой потере интенсивности этих полос при переходе $R_I \rightarrow R_{II}$ способствуют и другие факторы, помимо изменения концентрации конформеров.

На рис. 3, *a*, *c* и *e* представлены температурные зависимости положения максимумов полос P_{odd} прогрессии маятниковых колебаний трикозана, за некоторым исключением. Анализ температурного изменения (частоты и интенсивности) полосы P_7 затруднен, поскольку полоса скрыта интенсивным дублетом P_1 . Также не представлен график зависимости для частоты полосы P_{19} , т.к. она остается почти постоянной при нагревании (аналогично полосе P_{11}). На основании наблюдаемых температурных изменений можно заключить, что большинство полос P_{odd} в интервале $\Delta T = 40.3–40.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (фаза R_V) резко смещается в сторону меньших частот на $\Delta\nu = 1–2 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 3, *a*, *c* и *e*). Смещения частот колебаний связаны с небольшими изменениями межмолекулярных взаимодействий при трансформации параметров кристаллических ячеек. Отметим, что величина давыдовского расщепления полос P_9 и P_{17} слабо зависит от температуры, однако интенсивность одной из полос в этих дублетах при нагревании падает в большей степени, чем у другой (рис. 3, *d* и *f*).

На рис. 3, *b*, *d* и *f* представлены температурные зависимости интегральных интенсивностей для анализируемых полос прогрессии (P_{odd}). Необходимо отметить, что при нагревании дублет полос P_1 ($\nu = 719.4/729.1 \text{ cm}^{-1}$), соответствующий исходной орторомбической субъячейке, перетекает в полосу P'_1 ($\nu = 721.3 \text{ cm}^{-1}$), соответствующую уже гексагональной субъячейке (фаза R_{II}), (рис. 3, *a* и *b*). При этом полоса P'_1 возникает в очень узком интервале $\Delta T = 40.3–40.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (фаза R_V) в виде одиночной полосы асимметричной формы $\nu = 720.4 \text{ cm}^{-1}$ с выраженным перегибом при $\nu = 726.3 \text{ cm}^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры $\Delta T = 40.6–41.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (фаза R_I) полоса P'_1 продолжает приближаться по частоте к своему значению в фазе R_{II} , становясь все более симметричной. Описанное поведение полосы P'_1 в ходе структурных перестроений мы связываем с появлением специфического дублета (некоторого давыдовского расщепления полос) от несколько искаженных орторомбических субъячейек в фазах R_V и R_I с его ослаблением, обусловленным вращением молекул в ротационных фазах [12].

Снижение интегральных интенсивностей полос прогрессии P_{odd} от P_9 до P_{21} (точнее, до комбина-

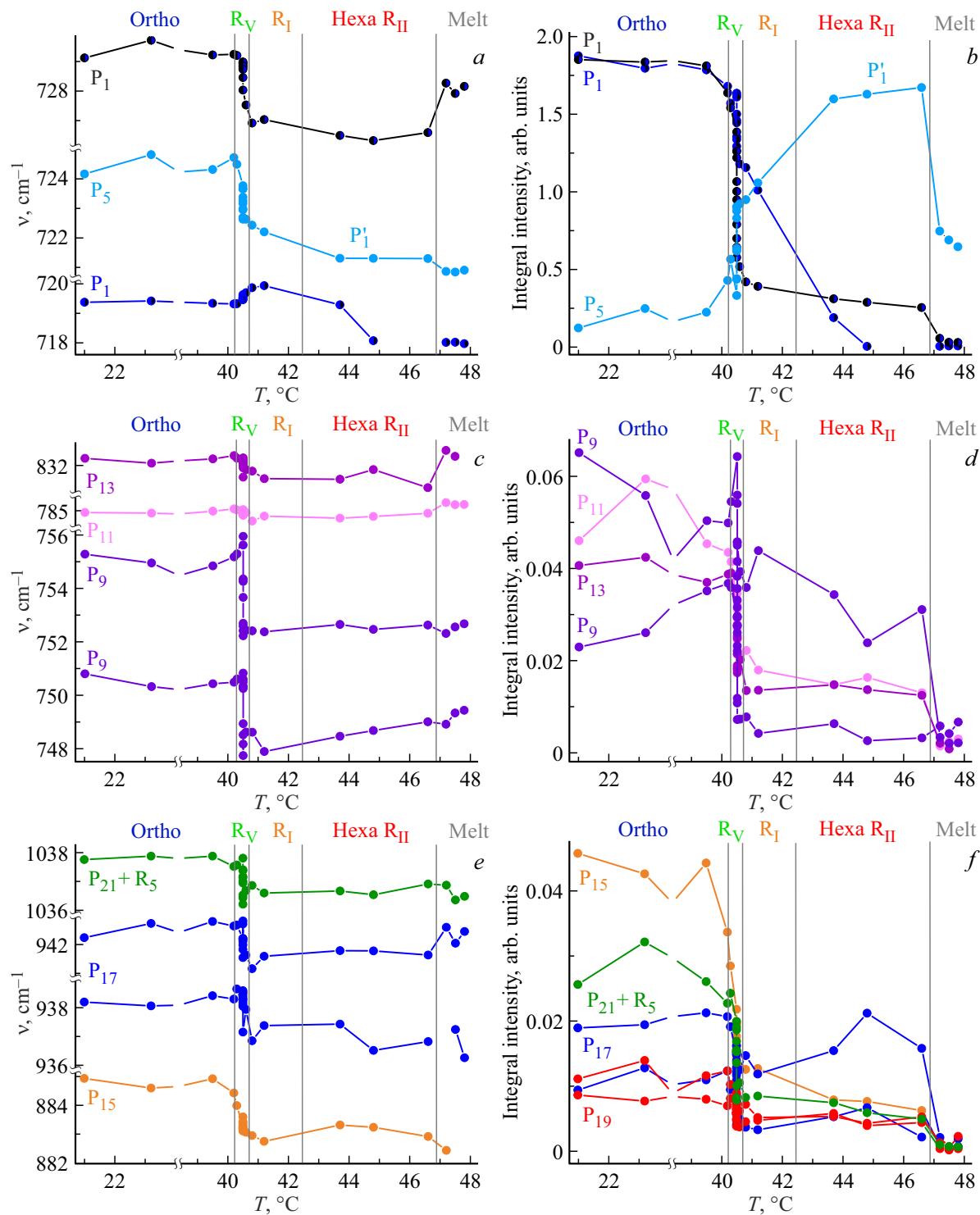


Рис. 3. Температурные изменения ИК-спектров трикозана в области прогрессии маятниковых колебаний (P_k): *a, c и e*) температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии; *b, d и f*) температурные зависимости интегральных интенсивностей полос прогрессии. Температурные интервалы указанных фазовых состояний выбраны в соответствии с [12] (аналогичные обозначения используются и на последующих рисунках).

ции полос $P_{21} + R_5$, эти полосы однозначно разделяются при $T \geq 40.5^\circ\text{C}$) при нагревании представлено на рис. 3, *d* и *f*. При этом наиболее резкое уменьшение интенсивностей происходит в очень узком темпера-

турном интервале $\Delta T = 40.5 - 40.6^\circ\text{C}$, вблизи перехода $R_V \rightarrow R_I$. При переходе $R_I \rightarrow R_{II}$ прогрессия полос P_{odd} вновь ослабевает, однако в значительно меньшей степени. Хотелось бы отметить, что для четного н-алкана

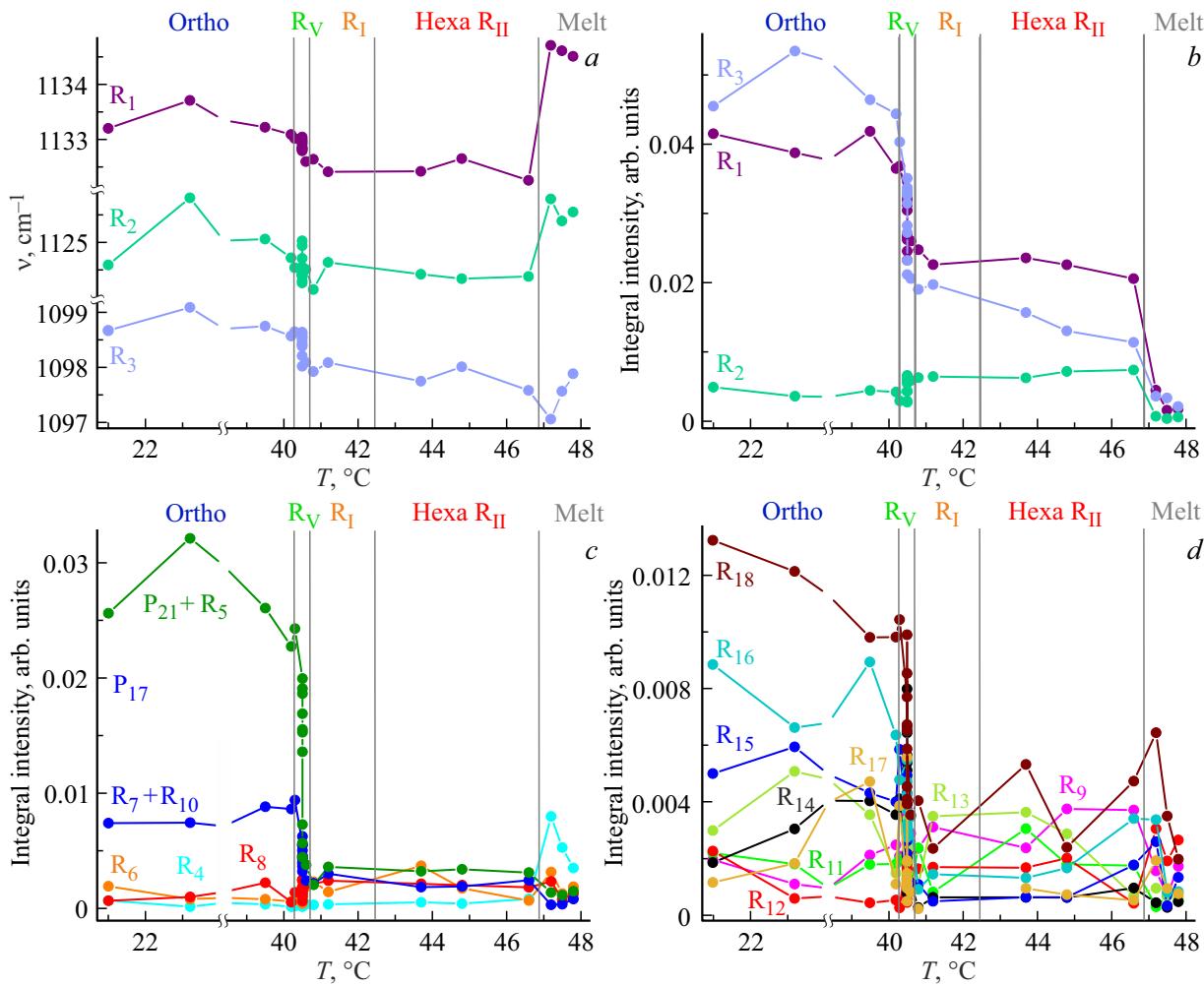


Рис. 4. Температурные изменения ИК-спектров трикозана в области прогрессии скелетных колебаний (R_k): *a*) температурные зависимости положения максимумов высокочастотных членов прогрессии (R_1, R_2, R_3); *b, c* и *d*) температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех полос прогрессии.

тетракозана аналогичное уменьшение интенсивности полос в прогрессиях наблюдалось именно при переходе в высокотемпературную гексагональную фазу [14], чем подчеркивается отличие структурных трансформаций молекул разной симметрии при одних и тех же полиморфных превращениях [12]. При переходе вещества в расплав вследствие нарушения регулярности транс-зигзагов интенсивность всех членов прогрессии значительно падает, оставляя лишь едва различимые полосы на фоне, обусловленном суперпозицией большого числа различных конформеров.

Аналогичный анализ температурных изменений в области прогрессии скелетных колебаний (R_k) представлен на рис. 4. На рис. 4, *a* представлены температурные зависимости положения максимумов высокочастотных членов прогрессии R_1, R_2 и R_3 , а на рис. 4, *b* — изменение их интегральных интенсивностей при нагревании трикозана. Наиболее сильные члены прогрессии R_1 и R_3 демонстрируют небольшое уменьшение частот на $\Delta\nu \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ вновь при температуре

$T = 40.5\text{--}40.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, что сопровождается резким падением интенсивности этих полос вдвое. Частота полосы R_2 меняется не столь однозначно при повышении температуры, особенно при переходах между ротационными фазами. Однако необходимо отметить, что интенсивность этой полосы несколько возросла при переходе в фазу R_I и далее почти не изменилась на протяжении всей фазы R_{II} . Вероятно, такое усиление полосы может быть обусловлено появлением некоего конформационного дефекта, который не наблюдается в расплаве, а следовательно, является достаточно локализованным. Аналогично, на спектрах ротационных фаз R_I и R_{II} тетракозана наблюдаются новые полосы $\nu \approx 1099$ и 1131 cm^{-1} [14], соответствующие появлению членов R_3 и R_1 , не характерных для четных гомологов и указывающих на возникновение концевых гош-дефектов.

На рис. 4, *c* и *d* представлены температурные зависимости интегральных интенсивностей для остальных полос прогрессии R_k (от R_4 до R_{18}), которые также резко уменьшаются по интенсивности в очень узком интервале

$\Delta T = 40.5-40.6^\circ\text{C}$, однако остаются различимыми даже в спектре фазы R_{II} .

Таким образом, уменьшение интенсивности полос P_{odd} и R_k наблюдается при каждом изменении фазового состояния н-алкана, в том числе и при промежуточных переходах между ротационными фазами, что отчетливо видно на рис. 2. Более того, резкое уменьшение интенсивности прогрессий происходит именно вблизи перехода $R_V \rightarrow R_I$ (рис. 3 и 4), что указывает на наиболее существенные нарушения структуры транс-зигзага молекул именно на этой стадии структурных превращений в трикозане. Отметим, что о термической активации конформационных дефектов на этом переходе также свидетельствует некоторое возрастание интенсивности полос, отнесенных к модам P_{even} неплоских молекул, реагирующих также и на переход в фазу R_{II} (рис. 5). С ростом температуры в ИК-спектрах наблюдаются прерывистые изменения, соответствующие резким скачкам концентрации неплоских конформеров при переходе $R_V \rightarrow R_I$ и в гексагональной фазе R_{II} .

Одними из наиболее простых и низкоэнергетических нерегулярных конформеров являются концевые гош-дефекты. На рис. 6 представлены изменения интегральных интенсивностей полос (концентрации) обнаруженных в исследуемой области спектра концевых гош-дефектов gt_m при нагревании трикозана. Как уже упоминалось ранее, даже в исходной орторомбической фазе присутствует небольшое число молекул с концевыми дефектами. В частности, имеются незначительные концентрации низкоэнергетических дефектов gt_m на частотах $\nu = 873.6 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 5$), $\nu = 956.2 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 8$) и $\nu = 1080.8 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 1$), тем не менее, первых дефектов в несколько раз больше, на основании данных об интегральных интенсивностях соответствующих полос поглощения. С повышением температуры концентрации всех дефектов постепенно возрастают, испытывая значительные скачки при переходах между ротационными фазами (рис. 6). Так, при переходе в фазу R_V количество концевых гош-дефектов с $\nu = 873.6 \text{ cm}^{-1}$ подскакивает в 2 раза, с $\nu = 1080.8 \text{ cm}^{-1}$ — в 9 раз, затем на протяжении фазы R_I максимальные значения этих дефектов сохраняются. Концентрации дефектов с $\nu = 956.2 \text{ cm}^{-1}$ подскакивают в 11 раз при переходе в фазу R_V , однако в фазе R_I их число только в 2 раза превышает исходное. При дальнейшем нагревании концентрации дефектов с $\nu = 1080.8 \text{ cm}^{-1}$ на протяжении всей фазы R_{II} практически не меняются, тогда как с $\nu = 873.6 \text{ cm}^{-1}$ подскакивают в 2 раза, с $\nu = 956.2 \text{ cm}^{-1}$ — в 5 раз. В спектре расплава концентрации сильно локализованных дефектов уменьшаются, а возрастает в 10 раз число конформеров с $\nu = 1080.8 \text{ cm}^{-1}$.

Можно заключить, что в твердых фазах трикозана преобладают концевые дефекты с наибольшей степенью локализации ($m > 8$), что подчеркивает сохранение большинством молекул регулярных транс-конформаций в сердцевинах ламелей на протяжении всех полиморфных превращений. Переход в моноклинную фазу R_V

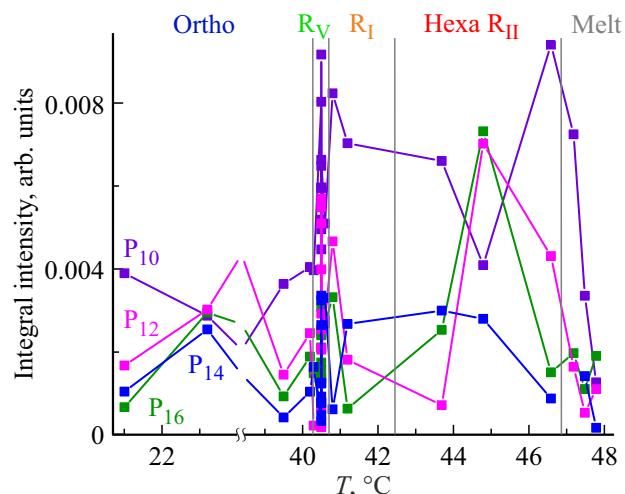


Рис. 5. Температурные зависимости интегральных интенсивностей обнаруженных полос P_{even} прогрессии маятниковых колебаний трикозана.

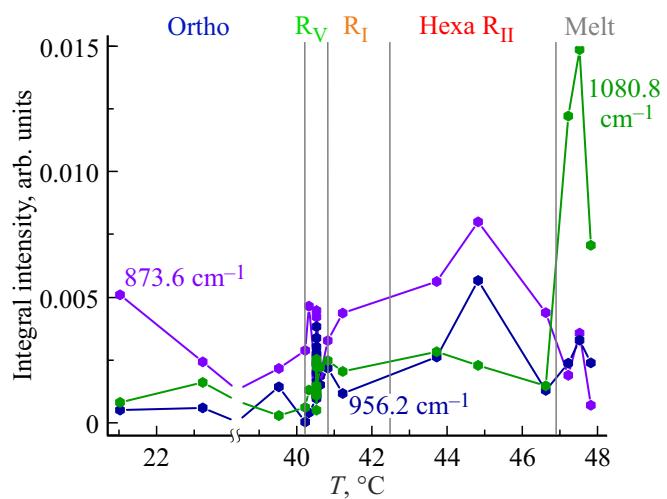


Рис. 6. Температурные зависимости интегральных интенсивностей ИК-полос трикозана, связанных с концевыми гош-дефектами gt_m , обнаруженными в области прогрессий P_k и R_k .

облегчается преимущественно за счет активации этих же конформеров. Дальнейшему переходу $R_V \rightarrow R_I$ способствуют все типы концевых дефектов, поэтому можно сделать вывод, что уже в фазе R_I появляются молекулы с более чем одним дефектом на цепь (вероятно, среди них появляются и кинки в сердцевинах ламелей). На переход в гексагональную фазу R_{II} в значительной степени реагируют лишь сильно локализованные дефекты, вероятно, тем самым увеличивая общее число дефектных молекул. И, наконец, в расплаве остаются в основном только дефекты с малой степенью локализации, что повышает вероятность образования нескольких конформеров в одной цепи.

Отметим, что проанализированные выше дефекты и соответствующие им полосы поглощения в литературе

ре определены однозначно [13,24]. Однако в исследуемой области спектра явно присутствуют и другие слабые полосы (рис. 2), вероятно, соответствующие другим типам конформеров. Так, например, полосы при $\nu = 805.0$ и 856.8 cm^{-1} , отнесенные нами к четным членам прогрессии маятниковых колебаний P_{12} и P_{14} , могут, согласно [19], также соответствовать термической активации высокоэнергетических дефектов, значительно искажающих регулярную структуру цепи, $-t_m g t_n - (m, n > 3)$ и $-t g_m t - (m > 1)$ соответственно. Выявленная нами полоса P_{10} при $\nu = 768.0 \text{ cm}^{-1}$ может быть также отнесена к концевому $g t_m$ [25]. Аналогично к концевому гош-дефекту может быть отнесена обнаруженная нами полоса $\nu = 776.0 \text{ cm}^{-1}$ [19]. Кроме того, в литературе имеются сведения и о других концевых дефектах в н-алканах при нагревании, которые возникают в остальном в плоских цепях [28]. Среди них, кроме концевого $g t_m$, наблюдаемого по нашим данным при $\nu = 873.6 \text{ cm}^{-1}$ [19,25,28], выделяют также концевые $t g -$ и $g g -$, которые мы обнаруживаем на частотах $\nu = 845.0$ [19,25,28,29] и 869.3 cm^{-1} [19,28] соответственно. Такие дефекты также приводят к значительным загибам концов цепей, а следовательно, являются более энергозатратными.

Изменения концентрации обнаруженных в исследуемой области спектра концевых дефектов трех перечисленных типов при нагревании трикозана представлены на рис. 7. Как видно, число дефектов $t g -$ на частоте $\nu = 845.0 \text{ cm}^{-1}$ практически постоянно при нагревании трикозана. Концентрация $g t_m$ при $\nu = 776.0 \text{ cm}^{-1}$ несколько снижается при переходе в ротационные фазы, что может свидетельствовать о высокой степени локализации дефекта. Число концевых двойных гош-дефектов $g g -$ при $\nu = 869.3 \text{ cm}^{-1}$ заметно реагирует на полиморфные превращения, подскакивая в 5–8 раз при переходах между ротационными фазами, при этом концентрация данных дефектов в самой низкотемпературной твердой фазе трикозана мало отличается от их концентрации в высокотемпературной гексагональной фазе.

Несмотря на большое количество имеющейся литературы о возможных конформационных дефектах в н-алканах, нам не удалось найти какой-либо информации о дефектах, соответствующих полосам поглощения при $\nu = 1075.8$ и 1120.4 cm^{-1} , хотя для этих полос характерно четкое увеличение интегральных интенсивностей при переходе в ротационные фазы (рис. 8). При этом первая полоса ведет себя аналогично полосе, обусловленной концевым дефектом $g t_m$ на частоте $\nu = 1080.8 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 1$), что позволяет предположить связь этой полосы с неким слабо локализованным дефектом. Вторая полоса, как уже было отмечено ранее, близка по частоте с R_2 и оказывает на нее значительное влияние. Вероятно, эта полоса обусловлена появлением некоего сильно локализованного конформационного дефекта.

Как упоминалось ранее, в спектрах нормальных углеводородов отчетливо выражены достаточно интенсивные

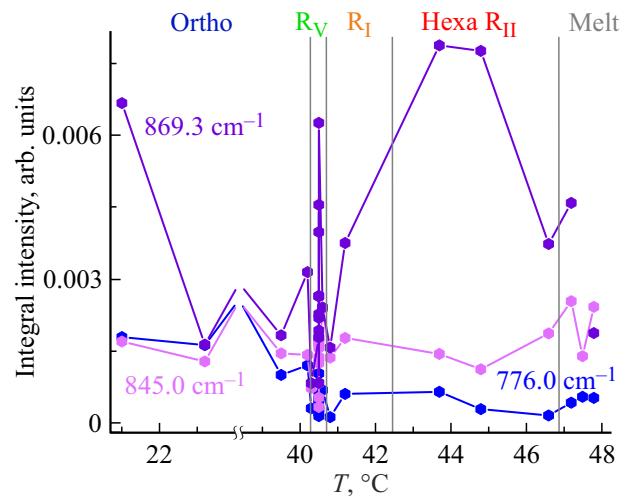


Рис. 7. Температурные зависимости интегральных интенсивностей ИК-полос трикозана, связанных с различными концевыми дефектами, обнаруженными в области прогрессий P_k и R_k .

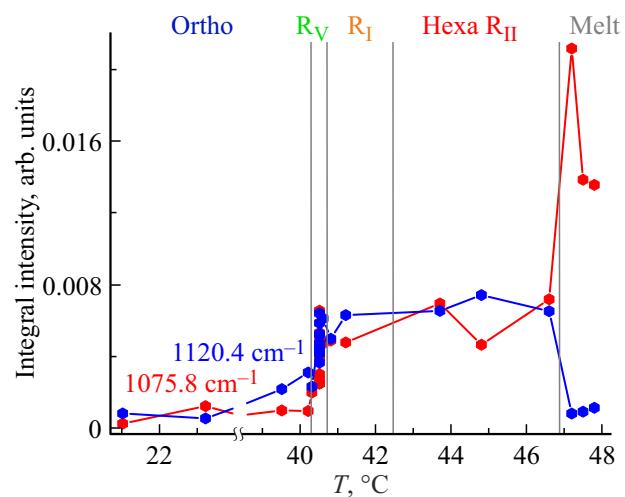


Рис. 8. Температурные зависимости интегральных интенсивностей ИК-полос трикозана, связанных с некоторыми неопознанными конформационными дефектами.

полосы поглощения, отнесенные к маятниковым колебаниям концевых метильных групп CH_3 . Полоса почти постоянной частоты вблизи 890 cm^{-1} (β) принадлежит к смешанным скелетным колебаниям и маятниковым in-plane-колебаниям метильной группы, и эти колебания локализованы на концах молекулы [17,30]. В спектре трикозана при $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ можно выделить сильную полосу поглощения маятникового in-plane-колебания CH_3 групп на частоте $\nu = 891.0 \text{ cm}^{-1}$, причем эта мода относится к колебаниям концов цепи в противофазе. В спектре тетракозана [14] нам удавалось выделить слабое низкочастотное плечо у этой полосы, связанное с колебаниями групп CH_3 в фазе, однако в данном случае для трикозана в этой области проявляется член прогрессии маятниковых колебаний P_{15} на частоте $\nu = 884.9 \text{ cm}^{-1}$.

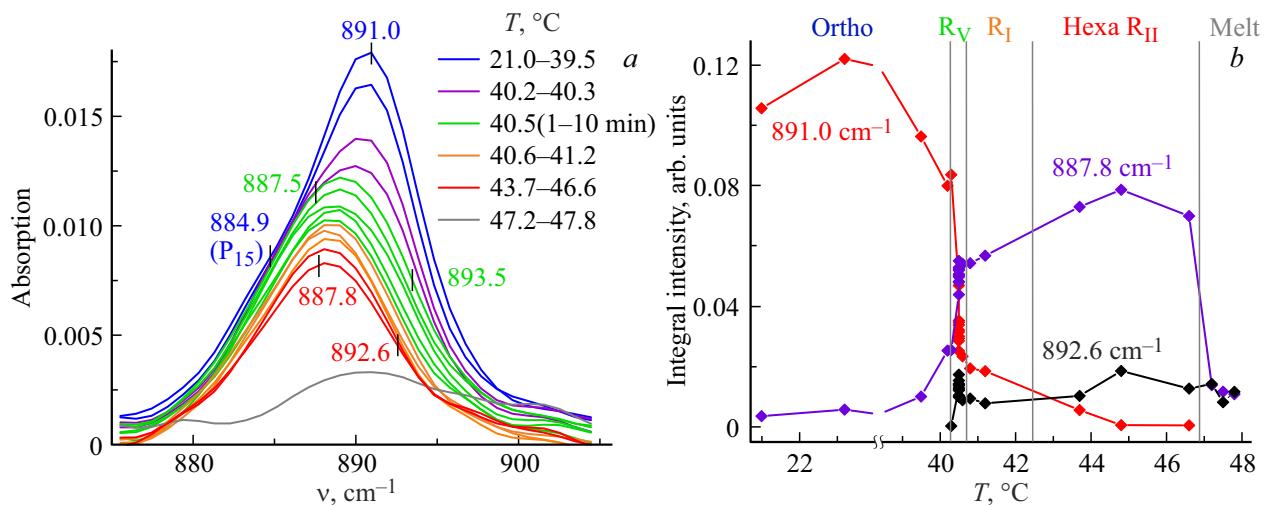


Рис. 9. a) Температурные изменения в спектре трикозана в области 890 cm^{-1} , b) температурные зависимости интегральных интенсивностей для полос, соответствующих маятниковым in-plane-колебаниям метильных групп CH_3 .

(рис. 9, a), что существенно затрудняет анализ изменений этих налагающихся полос при нагревании.

Тем не менее, удалось установить, что частоты этих локализованных мод вовсе не остаются постоянными в исследуемом температурном диапазоне, а также испытывают частотные сдвиги при температурах, соответствующих переходам между ротационными фазами (рис. 9, a). Более того, число полос в этой области при нагревании трикозана явно увеличивается. Итак, в исходной орторомбической фазе трикозана колебание β наблюдается на частоте $\nu = 891.0\text{ cm}^{-1}$, однако уже при $\Delta T = 40.2\text{--}40.3\text{ }^\circ\text{C}$ у этой полосы на фоне существенного уменьшения интенсивности появляется значительное низкотемпературное плечо при $\nu = 887.5\text{ cm}^{-1}$ (рис. 9, a). Подчеркнем, что колебание β считается удивительно конформационно-зависимым [25], а потому отражает изменения конформации концов цепи. На основании наблюдаемых эффектов можно заключить, что первоначальные структурные изменения при нагревании трикозана возникают именно в приповерхностных слоях ламелей, содержащих концевые метильные группы, тогда как в сердцевинах ламелей все еще сохраняется упорядоченная орторомбическая укладка молекул. К аналогичным выводам мы пришли при сравнении температурных изменений различных мод валентных колебаний связей $\text{C}\text{--}\text{H}$ в трикозане [31].

При дальнейшем нагревании в очень узком интервале температур $\Delta T = 40.3\text{--}40.5\text{ }^\circ\text{C}$ при переходе в ротационную фазу R_V две рассматриваемые полосы сначала сравниваются по интенсивности, затем полоса с $\nu = 887.5\text{ cm}^{-1}$ становится основной, а полоса при $\nu = 890.5\text{ cm}^{-1}$ оказывается в роли высокочастотного плеча (рис. 9, a и b). Кроме того, усиление полосы $\nu = 887.5\text{ cm}^{-1}$ сопровождается появлением другого высокочастотного плеча при $\nu = 893.5\text{ cm}^{-1}$. При дальнейшем переходе в фазу R_I три анализируемые полосы

сохраняют свои интенсивности, за исключением члена прогрессии P_{15} , влияние которого значительно ослабевает. При переходе в гексагональную фазу R_{II} исходная полоса β полностью пропадает, и остаются две полосы $\nu = 887.8$ и 892.6 cm^{-1} .

При исследовании области спектра тетракозана вблизи 890 cm^{-1} (β) [14] нами были получены аналогичные результаты. Было установлено, что при переходе $\text{R}_V \rightarrow \text{R}_I$ происходит смещение частоты β от значения $\nu = 891.5\text{ cm}^{-1}$ к $\nu = 888.7\text{ cm}^{-1}$. Поскольку подобный сдвиг частоты β при твердофазном переходе наблюдался также и в [25], было выдвинуто предположение, что эта полоса для всех н-алканов смещается в сторону более низких частот в результате увеличения конформационного беспорядка.

В работах Снайдера [17,18,21] были определены частоты маятниковых колебаний β метильной группы для гомологической серии н-алканов, на основании анализа которых было выявлено отличие частоты β в зависимости от типа симметрии кристаллической решетки гомолога: для триклинической структуры характерна одиночная полоса вблизи 893 cm^{-1} , тогда как для моноклинной и орторомбической структур — дублеты $888/893$ и $891/894\text{ cm}^{-1}$ соответственно. Представленные частоты были определены при $T = -180\text{ }^\circ\text{C}$, поэтому различия с полученными нами результатами при комнатной температуре не удивительны. Тем не менее, выявленные нами частоты полос в фазах R_V и R_I трикозана схожи с дублетами, описанными Снайдером. Поскольку частоты β зависят от определенного типа взаимодействия концевых метильных групп в соседних ламелях, т.е. именно от структуры поверхности ламелей, а не строения их сердцевин [26], то, вероятно, наклон молекул в ламелях оказывает некоторое влияние на значение частоты β .

Можно утверждать, что существенные трансформации частот и интенсивностей полос в области β колеба-

ний в случае трикозана с исходной орторомбической симметрией субъячеек связаны именно с увеличением межламеллярного пространства при переходе в ротационные фазы (R_V и R_I) и возможностью некоторого поворота концевых групп CH_3 относительно остальной цепи. Аналогичные результаты для тетракозана с исходными триклиническими субъячееками были получены при переходе именно в высокотемпературную фазу R_{II} [14], что подчеркивает различия кинетики полиморфных превращений в гомологах разной четности [12].

В завершение, хотелось бы обратить внимание на существенное уменьшение интенсивности всех полос поглощения при переходе из твердой фазы в жидкую. Наблюдаемый эффект объясняется изменением электрооптических межмолекулярных взаимодействий при переходе от упорядоченного состояния к „случайному“ [25].

4. Заключение

Проведен детальный анализ конформационных изменений, возникающих при полиморфных превращениях трикозана $n\text{-}C_{23}H_{48}$ при нагревании, на основании наблюдаемых температурных изменений ИК-Фурьеспектров в области $\nu = 700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, содержащей прогрессии маятниковых колебаний групп CH_2 (P_k) и валентных (скелетных) колебаний связей C–C (R_k), а также маятниковое *in-plane*-колебание групп CH_3 (β).

Поскольку прогрессии полос (P_k и R_k) обусловлены наличием регулярных транс-последовательностей в сердцевинах ламелей n -алканов, то их температурные изменения позволяют однозначно охарактеризовать, какие конформационные трансформации происходят с транс-молекулами в процессе нагревания. Эти результаты дополняются при анализе температурных изменений полос локализованных мод колебаний, обусловленных колебаниями концевых метильных CH_3 групп или нерегулярными конформерами. Поведение данных полос отражает изменение структуры определенного локального участка цепи при нагревании n -алкана.

Нужно отметить, что в ИК-спектре n -алкана в полностью регулярной транс-конформации активны только k -нечетные члены маятниковой моды (P_{odd}). Установлено, что под воздействием температуры правила отбора нарушаются, и в прогрессиях появляются полосы, соответствующие k -четным маятниковым модам (P_{even}). Такие полосы могут быть ИК-активны, только если некоторые цепи n -алканов содержат один гош-конформер. Более того, одновременное сосуществование четных и нечетных членов прогрессии (в такой пропорции, что четные члены существенно слабее нечетных) указывает на незначительное отклонение структуры цепей от полностью транс-конформации, что может быть связано только с наличием конформеров, локализованных на концах цепей. Как оказалось, даже в низкотемпературной орторомбической структуре O , небольшая часть молекул является неплоской (< 1 дефекта на молекулу).

Таким образом, термически активированные концевые гош-дефекты различных типов не нарушают остальную часть плоских выпрямленных цепей и, соответственно, не деформируют заметным образом кристаллическую структуру в сердцевинах ламелей, о чем свидетельствует сохранение прогрессий полос даже в высокотемпературной гексагональной фазе.

Наибольший интерес представляет возрастание степени конформационного беспорядка в процессе нагревания n -алкана. Установлено, что происходит уменьшение интенсивности полос P_{odd} и R_k при каждом переходе между ротационно-кристаллическими фазами ($R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II}$). Более того, наиболее резкое уменьшение интенсивности прогрессий происходит именно вблизи перехода $R_V \rightarrow R_I$, что указывает на существенные нарушения структуры транс-зигзага молекул именно на этой стадии структурных превращений в трикозане. Поскольку для четного n -алкана тетракозана аналогичное уменьшение интенсивности полос в прогрессиях выявлено именно при переходе $R_I \rightarrow R_{II}$ [14], то можно предположить, что наблюдаемые эффекты связаны с релаксацией метастабильной ротационной фазы к более энергетически выгодной (для $C_{23}H_{48}$ метастабильной фазой оказывается R_V , тогда как для $C_{24}H_{50} \rightarrow R_I$ [12]). Вероятно, процесс релаксации происходит за счет быстрого появления концевых дефектов различных типов именно в приповерхностных областях ламелей [31]. Отметим, что о термической активации конформационных дефектов при переходе $R_V \rightarrow R_I$ также свидетельствует некоторое возрастание интенсивности полос, отнесенных к модам P_{even} неплоских молекул, реагирующих также и на переход в фазу R_{II} .

Кроме этого, впервые установлено, что возникающие при полиморфных превращениях трикозана концевые гош-дефекты gt_m различаются по степени их локализации в цепи. При этом концентрации концевых гош-конформеров увеличиваются с повышением температуры, испытывая резкие скачки при переходах между ротационными фазами $R_V \rightarrow R_I$ и $R_I \rightarrow R_{II}$, однако явно термическая активация того или иного дефекта ограничена возможностями его локализации в цепи. Обнаружено, что в твердых фазах трикозана преобладают сильнолокализованные концевые гош-дефекты, расположенные в приповерхностных слоях ламелей, что подчеркивает сохранение большинством молекул регулярных транс-конформаций в сердцевинах ламелей на протяжении всех полиморфных превращений. Более того, можно предположить, что молекулы с более чем одним дефектом на цепь появляются в фазе R_I , а в гексагональной фазе R_{II} в значительной степени растет общее число дефектных молекул. В спектрах расплава, естественно, преобладают концевые дефекты с малой степенью локализации, что повышает вероятность образования нескольких конформеров в одной цепи.

Можно утверждать, что локальная конформация концевого гош-дефекта влияет также на маятниковое *in-plane*-колебание групп CH_3 (β), частота которого сме-

щается в сторону более низких частот при увеличении конформационного беспорядка. Установлено, что в случае триказана наиболее сильные изменения β колебания характерны для перехода именно в ротационную фазу R_V , что, вероятно, может быть связано с переходом в ротационные фазы с увеличенным межламеллярным пространством и возможностью некоторого поворота концевых групп CH_3 относительно остальной цепи.

На наш взгляд, именно конформационный беспорядок играет ключевую роль в процессах перестроения ротационно-кристаллических R -фаз.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.G. Broadhurst. J. Res. Nat. Bur. Stand. **66A**, 3, 241 (1962).
- [2] J. Doucet, I. Denicoló, A.F. Craievich, A. Collet. J. Chem. Phys. **75**, 10, 5125 (1981).
- [3] G. Ungar. J. Phys. Chem. **87**, 4, 689 (1983).
- [4] E.B. Sirota, H.E. King Jr, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys. **98**, 7, 5809 (1993).
- [5] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. J. Chem. Eng. Data **47**, 2, 115 (2002).
- [6] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. J. Chem. Eng. Data. **48**, 3, 497 (2003).
- [7] А.К. Борисов, В.А. Марихин, В.М. Егоров. ФТТ **66**, 5, 752 (2024). [A.K. Borisov, V.A. Marikhin, V.M. Egorov. Phys. Solid State **66**, 5, 726 (2024)].
- [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] A. Müller. Proc. Royal Soc. A **138**, 836, 514 (1932).
- [10] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.
- [11] С.А. Гурьева, А.К. Борисов, В.А. Марихин, М.В. Байдакова, Е.С. Кулникова, П.В. Дороватовский. ФТТ **67**, 4, 711 (2025). [S.A. Gureva, A.K. Borisov, V.A. Marikhin, M.V. Baidakova, E.S. Kulikova, P.V. Dorovatovskii. Phys. Solid State **67**, 4, 683 (2025)].
- [12] 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)].
- [13] R.G. Snyder, M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss. Sci. **214**, 4517, 188 (1981).
- [14] 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)].
- [15] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, А.К. Борисов, Е.Н. Власова. ФТТ — направлена в печать (2025).
- [16] M. Wojdyr. J. Appl. Crystallogr. **43**, 5, 1126 (2010).
- [17] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider. Spectrochimica Acta **19**, 1, 85 (1963).
- [18] R.G. Snyder. Mol. Spectr. **4**, 1–6, 411 (1960).
- [19] R.G. Snyder. J. Chem. Phys. **47**, 4, 1316 (1967).
- [20] Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. Мир, М. (1966). 355 с. [R. Zbinden. Infrared Spectroscopy of High Polymers. Academic Press, New York–London (1964)].
- [21] R.G. Snyder. Mol. Spectr. **7**, 116 (1961).
- [22] G. Ungar, N. Masic. J. Phys. Chem. **89**, 6, 1036 (1985).
- [23] А.С. Давыдов. УФН **82**, 3, 393 (1964). [A.S. Davydov. Sov. Phys. Usp. **7**, 2, 145 (1964)].
- [24] M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss, R.G. Snyder. J. Am. Chem. Soc. **104**, 23, 6237 (1982).
- [25] G. Zerbi, R. Magni, M. Gussoni, K.H. Moritz, A. Bigotto, S. Dirlikov. J. Chem. Phys. **75**, 7, 3175 (1981).
- [26] J.-P. Gorce, S.J. Spells, X.-B. Zeng, G. Ungar. J. Phys. Chem. B **108**, 10, 3130 (2004).
- [27] P.A.S.R. Wickramarachchi, S.J. Spells, D.S.M. de Silva. J. Phys. Chem. B **111**, 7, 1604 (2007).
- [28] Y. Kim, H.L. Strauss, R.G. Snyder. J. Phys. Chem. **93**, 1, 485 (1989).
- [29] M. Maissara, J. Devaure. J. Raman Spectrosc. **18**, 3, 181 (1987).
- [30] J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder. Spectrochimica Acta **19**, 1, 117 (1963).
- [31] S.A. Gureva, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, B.Z. Volchek, D.A. Medvedeva. J. Phys.: Conf. Ser. **1697**, 1, 012093 (2020).

Редактор Е.В. Толстякова