



Месечно списание за

Култура, Образование, Стопанство, Наука, Общество, Семейство

<http://www.kosnos.com>

проф. дхн Михаил Арnaudов

ОСНОВИ НА ЛИНЕЙНО-ДИХРОИЧЕН ИЧ-СПЕКТРАЛЕН АНАЛИЗ

Съдържание

- I.1. Теоретични предпоставки
- I.2. Симетриен анализ на нормалните трептения и породените от тях диполни моменти на прехода
- I.3. Ориентиране на пробите
- I.4. Фотометриране и обработване на линейно-поляризираните ИЧ-спектри.
Диференциално-редуцираща процедура

ОСНОВИ НА ЛИНЕЙНО-ДИХРОИЧЕН

ИЧ-СПЕКТРАЛЕН АНАЛИЗ

В класическо за ИЧ-спектроскопията приближение [1-4], селективната абсорбция на ИЧ-светлина се обяснява с преразпределение на електричните заряди при хармонично трептене, съответстващо на енергетичната разлика между две стационарни вибрационни състояния на облъчената молекула. Породеният осцилиращ дипол взаимодейства с ИЧ-лъчение със същата честота (дължина на вълната), което води до появата на съответна ивица в ИЧ-спектъра.

При предпоставката, че амплитудите на молекулните трептения са несъизмеримо малки спрямо дължините на химичните връзки и равновесните стойности на валентните ъгли, диполният момент на N-атомна молекула се представя чрез първите две слагаеми (т.н. хармонично приближение) от степения ред

$$\mu = \mu_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_{r_0} Q_i, \dots, \quad (1)$$

където μ_0 е диполният момент на равновесната молекулна конфигурация; а Q_i

е нормалната координата, описваща формата на i-трептенето:

$$Q_i = a_i \cos 2\pi\nu_i t, \quad (2)$$

с амплитуда (максималното отклонение от равновесното положение) a_i .

От (1) и (2) следва:

$$\mu = \mu_0 + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_{r_0} a_i \cos 2\pi\nu_i t \quad (3)$$

Съгласно (3), активни (IR_a) в ИЧ-спектъра ще бъдат тези трептения, при които $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right) \neq 0$, т.е се наслага ($\mu_0 \neq 0$) или се поражда ($\mu_0 = 0$) осцилиращ с ν_i - честота

диполен момент. В обратния случай ($\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q}\right)=0$), те са ИЧ-неактивни (IR_{ia}), както например при хомоядрените двуатомни молекули.

Дефинирано по този начин основното подборно правило не разглежда пространствения аспект за вероятността на ИЧ-спектралните преходи. Изразен чрез абсорбцията A_i , интензитетът на i -ивицата е пропорционален на квадрата от амплитудата при промяна на диполния момент:

$$A_i \sim \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q} \right)_{r_0} \right]^2 = M_i^2. \quad (4)$$

С вектора \vec{M}_i се означава т. нар. *момент на прехода*, който показва, че промяната на диполния момент при i - трептенето е определена не само по стойност, но и по направление. Следователно A_i ще зависи от ориентацията на \vec{M}_i спрямо осцилиращия с ν_i -честота вектор \vec{E}_i , който характеризира електричния компонент на взаимодействащата с молекулата монохроматична ИЧ-светлина и лежи в перпендикулярна на нейната траектория равнина (вижте фиг. 5). Другояче казано, интензитетът A_i ще бъде пропорционален на квадрата от скаларното произведение:

$$A_i \sim \left(\vec{M}_i \cdot \vec{E}_i \right)^2 = M_i^2 \cdot E_i^2 \cos^2 \theta, \quad (5)$$

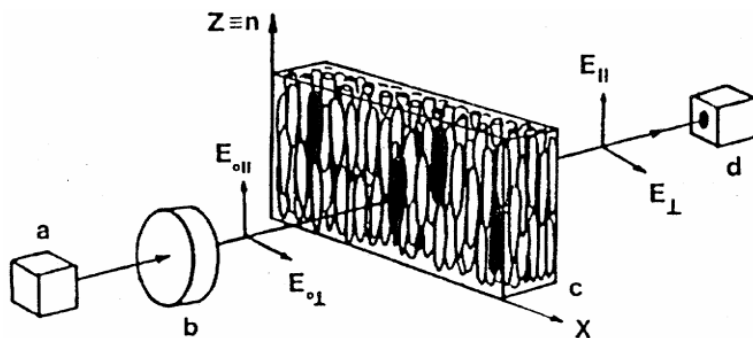
където θ е ъгълът, определен от проекцията на \vec{M}_i върху дефинираната от \vec{E}_i равнина.

A_i ще има максимална стойност при паралелна ориентация на двата вектора ($\theta = 0^\circ$, $\cos^2 \theta = 1$) и се нулира при перпендикулярното им разположение ($\theta = 90^\circ$, $\cos^2 \theta = 0$).

Емитираното от източниците на ИЧ-спектрометъра лъчение е не само полихроматично, но и *неполяризирано*. Това означава, че представен като плоска вълна с дължина λ_i , i -тият монохроматичен лъч се разпространява във всички възможни,

пресичащи се в неговата траектория, равнини. По този начин той формира цилиндричен оптичен канал, с диаметър равен на амплитудата на светлинната вълна (вижте фиг. 5а). При стандартните техники за анализ (капилярен слой, разтвор, суспензия в нуйол и т.н.), молекулите на пробата са хаотично разпределени и за голяма част от тях \vec{M}_i ще бъде ефективно ориентиран спрямо някоя от равнините на λ_i (ν_i)–оптичния канал. За всяко ИЧ-активно трептене съответната ивица ще се регистрира в ИЧ-спектъра.

Линейно-поляризирано, разпространяващо се в една равнина ИЧ-лъчение се получава с помощта на подходящи поляризатори, монтирани непосредствено след светлинния източник на спектрометъра (фиг. 1). Ако изследваната проба е също фиксирана в определено направление, интензитетът на ИЧ-спектралните ивици ще зависи от ъгъла на завъртане на поляризатора спрямо директора на ориентацията \mathbf{n} . Съответните ИЧ-спектри се дефинират като *линейно-поляризирани* или *линейно-дихроични (ИЧ-ЛД)*. По правило те се регистрират като спектрални криви (или разлика от тях), получени при две различни ориентации на поляризираното лъчение, най-често успоредно (IR_p) и перпендикулярно (IR_s) спрямо макроскопския директор \mathbf{n} (фиг. 1). Символите ‘p’ и ‘s’ (нем. *parallel* и *senrecht*, М. Born, Optik [5]) са еквивалентни на означенията ‘||’ и ‘⊥’ и са възприети в настоящето изложение.



Фигура 1. Оптична схема за измерване на ЛД-спектри: **a)** източник на лъчение; **b)** поляризатор; **c)** ориентирана проба; **d)** детектор

I.1. Теоретични предпоставки [6]

В класическото приближение M_i – моментът на прехода се формира като векторна сума от амплитудите на отклонение на включените в i -трептенето атоми. Така той е определен по отношение на свързана с молекулата координатна система. За множеството от ориентирани молекули на изследваното съединение обаче, направлението на M_i се дефинира спрямо директора \mathbf{n} , породен от макроскопската ориентация на молекулния ансамбъл.

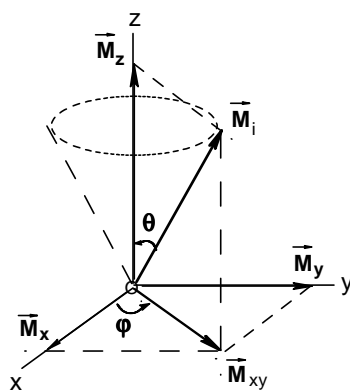


Схема 1

Схема 1 разглежда идеализирания случай, при който съвпадат молекулната и макроскопската (лабораторната) декартови координатни системи. Равнината на линейно-поляризираното инфрачервено (ИЧ-ЛД) лъчение и директорът \mathbf{n} са успоредни на Z -оста. Ориентираните молекули са едноосни, което предполага, че равновесната им геометрия е с цилиндрична (аксиална) симетрия. Такива са CO_2 , $\text{H-C}\equiv\text{N}$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$, които имат неразличима конфигурация при ротация около образуващата ги ос. Много от реалните силно издължени (анизотрични) молекули, напр. нематичните течни кристали от бициклохексолов тип (виж по-долу), могат да се разглеждат като едноосни. Съгласно приетия по-горе модел, конфигурационното разпределение на такива, с

пространствена структура анизотрични молекули е осреднено спрямо равнина, перпендикулярна на директора \mathbf{n} , формиран от ориентацията на дългата им ос.

Въз основа на горните предпоставки, в декартови координати \vec{M}_i - моментът на прехода се характеризира с компонентите \vec{M}_x , \vec{M}_y и \vec{M}_z (схема 1).

При преход в сферични координати:

$$\vec{M}_z = \vec{M}_i \cdot \cos \theta \quad (6)$$

$$\vec{M}_x = \vec{M}_i \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \quad (7)$$

$$\vec{M}_y = \vec{M}_i \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi \quad (8)$$

Съответно:

$$M_z^2 = M_i^2 \cdot \cos^2 \theta \quad (9)$$

$$M_x^2 = M_i^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi \quad (10)$$

$$M_y^2 = M_i^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi \quad (11)$$

Тъй като формиращите макроориентация молекули са произволно завъртани спрямо дългата си, съвпадаща с директора \mathbf{n} ос, от зависимост (9) следва, че сумарно \vec{M}_i - моментите на прехода образуват конична повърхност с параметри (\vec{M}_i , θ) и с еднаква стойност на \vec{M}_z - компонента. Основата на този конус проектира върху четирите квадранта на XY – равнината окръжност с център в началото на лабораторната координатна система и радиус \vec{M}_{xy} (схема 1).

Следователно:

$$(M_x)^2 + (M_y)^2 = (M_{xy})^2 \quad (12),$$

а в сферични координати (вж. (10) и (11)):

$$(M_{XY})^2 = M_i^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi + M_i^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi,$$

$$(M_{XY})^2 = M_i^2 \cdot \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi)$$

Тъй като $\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi = 1$:

$$(M_{XY})^2 = M_i^2 \cdot \sin^2 \theta \quad (13)$$

или:

$$\frac{(M_Z)^2}{(M_{XY})^2} = \frac{M_i^2 \cdot \cos^2 \theta}{M_i^2 \cdot \sin^2 \theta} = \operatorname{ctg}^2 \theta \quad (14).$$

При предпоставката, че равнината на линейно-поляризираното лъчение е ориентирана по Z-оста, $(M_Z)^2$ и $(M_{XY})^2$ са пропорционални на абсорбциите за i-ивицата в успоредния (A_p^i)- и перпендикулярния (A_s^i) спектър.

Експериментално определяемата стойност:

$$D_i = \frac{A_p^i}{A_s^i} \quad (15)$$

се нарича *дихроично отношение*. От зависимост (14) следва, че D_i се определя единствено от ъгъла θ , което означава, че *всички трептения с моменти на прехода, сключващи фиксиран ъгъл с ориентационния директор \mathbf{n} имат еднакво дихроично отношение*. Както е показано в раздел I.4 този извод е от принципно значение за приложението на ИЧ-ЛД-спектроскопията при структурния анализ.

Съгласно уравнение (14), взаимна ориентация на \vec{M}_i и директора \mathbf{n} от 45° отговаря на дихроично отношение $D_i = 1$, което означава, че интензитетът на i-ивицата трябва да бъде еднакъв в успоредния и перпендикулярния ИЧ-ЛД спектър. Този извод е обаче неверен - A_p и A_s се изравняват при така наречения “магически ъгъл”, които има стойност от 54.7° .

Дискутираното несъответствие се обяснява с приетото по-горе моделно приближение, което постулира перфектно ориентиране на молекулите по оста $Z \equiv \mathbf{n}$. Но дори и при такава идеализирана макроориентация, тяхната термична флуктуация трябва да поражда осреднена по Z -направлението ос. Ефектът се отчита чрез *въвеждането на параметър на порядък* S ($0 < S < 1$), виж [7-10].

Схема 2 разглежда \vec{M}_i - момент на прехода, сключващ ъгъл θ с оста z' на координатна система, по която е ориентирана дългата молекулна ос. Ако директорът \mathbf{n} съвпада с оста Z на лабораторната координатна система (X, Y, Z), в сила са следните, получени с помощта на ойлеровите ъгли ψ и ϕ трансформации (схема 2):

ψ – ъгъл на прецесия между Z – осите (oz' и OZ) на двете координатни системи ($0 \leq \psi \leq \pi$).

ϕ – ъгъл на свободна ротация, ограничен от оста OY и проекцията на OZ' върху равнината XY .

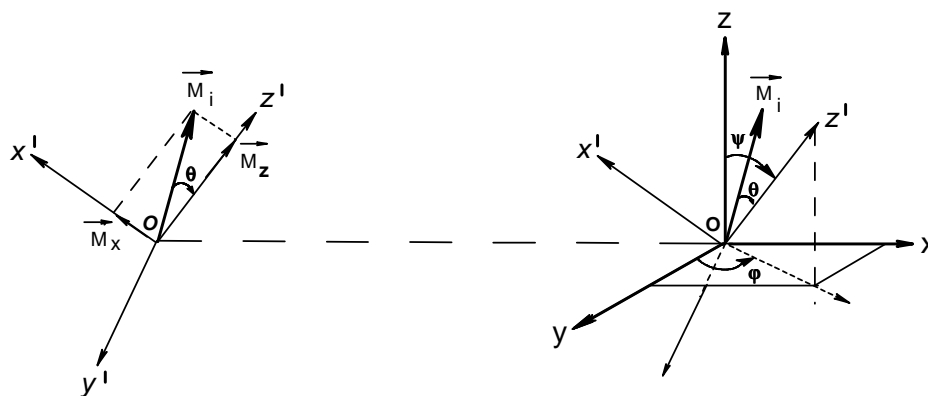


Схема 2

По отношение на молекулната координатна система са в сила уравнения ((6) – (8)) :

$$\left(M_{z'} \right)^2 = M_i^2 \cdot \cos^2 \theta \quad (16)$$

$$\left(\vec{M}_{x'} \right)^2 = \vec{M}_i^2 \cdot \sin^2 \theta \quad (17),$$

като уравнение (17) описва проекцията на $M_{x'}$ върху оста x' (у-ние (7) и схема 1).

Трансформацията $M_{z'} \rightarrow M_Z$ ($Z \equiv \mathbf{n}$) се получава от израза:

$$\left(\vec{M}_Z \right)^2 = \vec{M}_i^2 \left(\sin^2 \theta \cdot \sin^2 \psi \cdot \sin^2 \varphi + \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \psi \right) \quad (18)$$

Предвид цилиндричната симетрия на ориентираните молекули и равномерното им разпределение спрямо ориентиращата OZ-ос ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$), осреднената стойност за $\sin^2 \varphi$ е:

$$\overline{\sin^2 \varphi} = \frac{1}{2} \quad (19)$$

От своя страна осреднените стойности $\overline{\sin^2 \psi}$ и $\overline{\cos^2 \psi}$ са свързани с параметъра на порядъка S чрез следните релации:

$$\overline{\sin^2 \psi} = \frac{2}{3}(1-S); \quad \overline{\cos^2 \psi} = \frac{1}{3}(2S+1) \quad (20)$$

Като се използва зависимостта: $\cos^2 \theta = 1 - \sin^2 \theta$, от (18) и (20) следва:

$$\left(\vec{M}_Z \right)^2 = \frac{1}{3} M_i^2 \left[2S \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) + 1 \right] \quad (21)$$

Отчитайки наново равномерното разпределение на ориентираните едноосни молекули спрямо $Z \equiv \mathbf{n}$, може да се приеме, че \vec{M}_x и \vec{M}_y имат еднакъв принос в перпендикулярната поляризация. Тъй като:

$$\left(\vec{M}_x \right)^2 + \left(\vec{M}_y \right)^2 + \left(\vec{M}_z \right)^2 = \vec{M}_i^2,$$

следва:

$$\left(\vec{M}_x\right)^2 = \frac{1}{2} \left[M_i^2 - \left(\vec{M}_z\right)^2 \right] \quad (22)$$

Според приетия модел успоредният (IR_p)- и перпендикулярният (IR_s) –линейно-дихроичен спектър отговарят на ориентация на поляризираното лъчение по оста $Z \equiv \mathbf{n}$, съответно по оста X. За дихроичното отношение $D = 1$:

$$A_p = A_s \sim \left(\vec{M}_z\right)^2 = \left(\vec{M}_x\right)^2 ,$$

което, съгласно (21) и (22), означава:

$$2S \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) = 0$$

или

$$\frac{3}{2} \sin^2 \theta = 1 \rightarrow \sin^2 \theta = \frac{2}{3} .$$

Съответстващият ъгъл θ е равен на “магическия” 54.7° .

Вложеният в параметъра на порядъка S физически смисъл е по-универсален отколкото участието му в разглежданите по-горе релации и извеждането на стойността на магическия ъгъл. Той отразява факта, че поляризационни измервания са възможни при наличието на проба с определена степен на ориентация ($S \neq 0$). По-високата му стойност обуславя по-качествени ИЧ-ЛД спектри, с което се повишава достоверността на получените резултати (виж по-долу). При нематичните течни кристали, които се използват като ориентираща среда в настоящото изследване (раздел I.3), за стайна температура S варира между 0.3 и 0.5, като при съединения с нискотемпературна долна граница на мезоморфния интервал се достига до стойност ~ 0.8 [11].

Разглежданите по-горе елементи от теорията на линейния ИЧ–дихроизм могат да се обобщят по следния начин:

Ако чрез подходяща методика се фиксира статистически едноосна макроконфигурация на молекулите от изследваното съединение, поляризацията на неговите ИЧ–спектрални ивици ще зависи от ориентацията (ъгъл θ_i) на съответните \vec{M}_i - моменти на прехода спрямо макроскопския директор \mathbf{n} (за основните трептения $i \in \{1, 3N - 6\}$). Транслацията до началото на молекулната координатна система на подмножеството от \vec{M}_j -вектори ($j < i$) с $\theta_j = \text{const.}$, центрира конична повърхност от втори род (двоен конус), тъй като ориентиращата ос \mathbf{n} определя *направление, а не посока*. На лежащите върху тази повърхност \vec{M}_j -моменти, независимо от тяхната стойност отговарят ИЧ-ЛД-ивици с еднакво дихроично отношение.

Колинеарно ориентирани спрямо директора \mathbf{n} моменти на прехода, на които съответстват ивици с еднакво дихроично отношение, а оттук и с еднаква реакция при поляризационното измерване, се пораждат от еднотипни по симетрия трептения. Ето защо успешното приложение на ИЧ-ЛД спектроскопията за стереоструктурно охарактеризиране съществено се повишава чрез предварителен анализ на формата на молекулните трептения и групирането им по идентична симетрийна принадлежност. От практическа гледна точка ефективността на метода зависи още от резултантното ориентиране на пробата и от начина на обработка на получените ИЧ-ЛД спектрални данни.

I.2. Симетриен анализ на нормалните трептения

и породените от тях диполни моменти на прехода [12-14]

При симетрийния анализ на молекулната (точковата) симетрия на дадено съединение се въвеждат следните основни понятия:

Елементи и операции на симетрия

Това са спрегнати понятия – определена операция на симетрия се прилага върху също така конкретен симетриен елемент, при което се фиксира молекулна конфигурация, неразличима от началната. При наличието на:

Ротационна ос на симетрия (C_n) – изходната конфигурация се регенерира след завъртане на ъгъл $2\pi/n$ (операция на симетрия) около преминаваща през молекулата права (елемент на симетрия). Линеините молекули автоматично пораждат C_∞ -ос на симетрия.

Пресичаща молекулата равнина на симетрия (σ). При отражение от нея (операция на симетрия) се реализира обмен на местата на еквивалентни атоми. Ако молекулата е плоска, самата тя създава равнина на симетрия.

Център на симетрия (i) – изходната конфигурация се осъществява при отражение от включен в молекулната геометрия център.

Огледално-ротационна ос на симетрия (S_n) – завъртане около молекулна C_n -ос на ъгъл $2\pi/n$ и следващо отражение в перпендикулярна на тази ос равнина (съставна операция на симетрия).

Симетрийна класификация на основните (нормалните) трептения.

Симетрийните операции променят по определен начин формата на нормалните трептения в молекулата. В този смисъл се използва следната класификация, която ги характеризира по симетриен тип спрямо конкретна операция, съответно елемент на симетрия.

Нормално трептене, което не променя формата си при някоя от операциите на симетрия се дефинира като симетрично (s). Ако операцията изменя противоположно по знак (-1) определящите формата координати, то е от антисиметричен тип (as). Третата възможност е да се предизвика преход в нова форма, такива трептения са изродени (e).

За пълното охарактеризиране на симетриятния тип на молекулните трептения е въведена допълнителна, макар и не напълно унифицирана символика. С главни букви A и B се означават неизродение трептения, симетрични (A) и антисиметрични (B) спрямо ротационна C_n -ос. Буквите E и F отговарят на двукратно (E) и трикратно (F) изродено по форма трептене при завъртане по тази ос. Долни индекси ($_1$) и ($_2$) са указание за симетричност, съответно антисиметричност по отношение на равнина, включваща ротационна ос на симетрия; с малки букви (g) и (ug) се определя типа спрямо център на симетрия – ($g \equiv s$ и $ug \equiv as$). Горни щрихи се използват за индикация на симетричност (един щрих) и антисиметричност (два щриха) спрямо равнина, перпендикулярна на дадена ос на симетрия.

Фиг. 2 и таблица.1 разглеждат елементите, операциите и класификацията по симетриен тип за елементарния случай на нелинеен XY_2 фрагмент. При органичните съединения такава геометрия притежават заместители или функционални групи като $>CH_2$, $-NH_2$, $-COO^-$ и др. Разглеждайки остатъка от молекулата като ефективен тежък атом, може да се приеме, че те имат $4 \cdot 3 - 6 = 12 - 6 = 6$ локализирани и различни по форма трептения, на които отговарят характеристични ивици в ИЧ-спектър (фиг.2 и фиг.3).

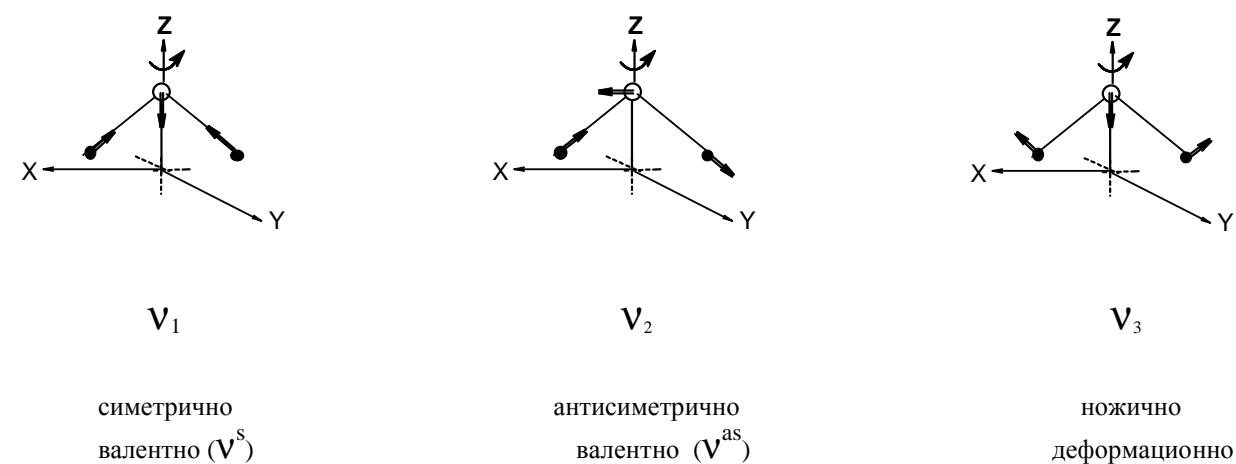
Ако се ограничим само с анализа на трите основни трептения от фиг.2 с които се изчерпват възможните форми при нелинейните XY_2 молекули като H_2O , налице са следните елементи, операции и типове на симетрия.

XY_2 -нелинейните молекули (по-общо XY_2 -структурните фрагменти) притежават три елемента на симетрия:

C_2 - ротационна ос, ориентирана по Z оста на молекулната координатна система.

σ_{XZ} - равнина, формирана от равновесната конфигурация на XY_2 -атомите;

- σ_{YZ} -равнина, перпендикулярна на σ_{XZ} и разполовяваща молекулата. И двете равнини включват C_2^Z -оста, по-точно тя се образува от тяхната пресечница.



(д)

Фигура 2. Нормални трептения при нелинейна XY_2 -молекула

Операциите пряко тези три елемента на симетрия преобразуват по следния начин формата на трите трептения:

ν_1 - Валентното трептене (фиг.2), при което двете XY връзки се удължават или свиват във фаза, не променя формата си както при ротация на 180° около C_2^Z -оста, така и при отражение в σ_{YZ} -равнината. И в двата случая настъпва обмен на местата на еквивалентните Y -атоми, а X - атомът остава да лежи върху Z оста. Макар и формално третата операция - отражение в σ_{XZ} има същият резултат. Тя съвпада с т. нар. операция на идентичност (I), която не предизвиква никакви преобразувания. Обобщаването на горните резултати показва, че формата на ν_1 е от A_1 симетриен тип.

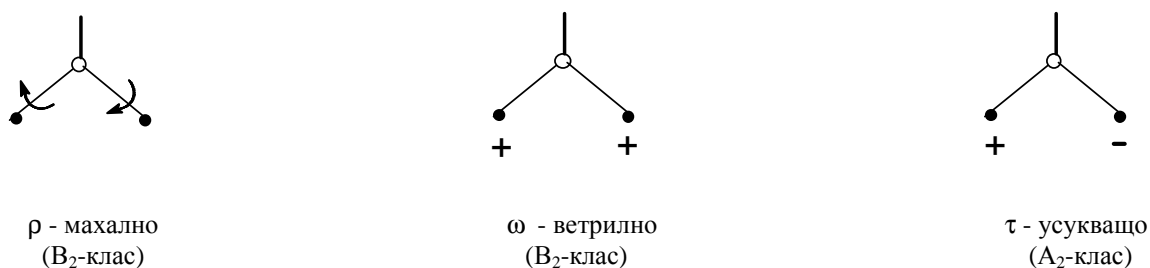
При ν_2 -валентното трептене формираните от амплитудите на Y -атомите вектори имат обратен знак – когато едната връзка се удължава, другата се свива (фиг. 2). Неговата форма не се изменя само при тривиалното отражение от собствената σ_{XZ} равнина. Другите две операции – ротация около C_2^Z и отражение от σ_{YZ} – променят

противоположно (-1) координатите на двата Y-атома, както и на X-атома в направление, перпендикулярно на C_2^Z . Съгласно описаната по-горе номенклатура, формата на това трептене е от B_2 тип – антисиметрично спрямо ос и съдържащата я равнина на симетрия.

ν_3 - Равнинното (ножично) деформационно трептене (по правило се означава с δ), се реализира в σ_{XZ} равнината (фиг. 2). Реакцията на неговата форма по отношение на трите операции на симетрия е същата, както при ν_1 -валентното трептене, следователно то е също от A_1 симетриен тип.

Изложените по-горе резултати са систематизирани в табл. 1. В първата и последната ѝ колона са обозначени съответните трептения и симетриятния им тип. Символите (+1) и (-1) отговарят на симетрично, съотв. антисиметрично преобразуване и показват, че посочената операция изменя (или не изменя) знака, но не и амплитудата на определящите дадена форма векторни отклонения.

Табл.1 отговаря на подгрупа от C_{2v} -точкова група на симетрия. Тя може да бъде разширена със симетриятните типове на останалите три нормални трептения при по-общия случай на XY_2 -структурен фрагмент. Съответните форми са дадени на фиг. 3.



Фиг. 3

Допълнителни деформационни трептения при XY_2 -структурен фрагмент

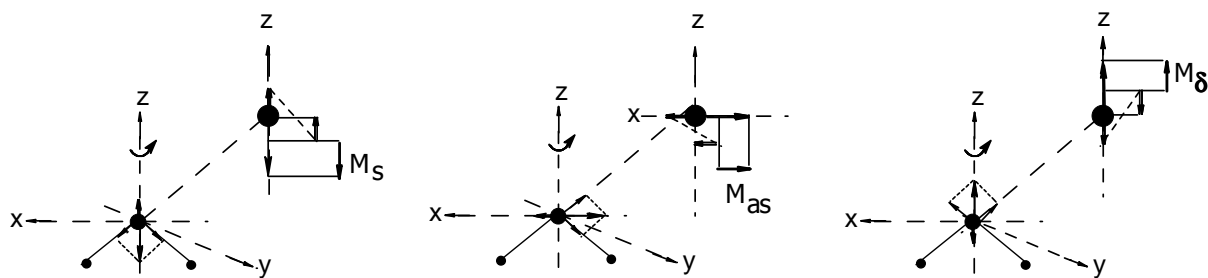
Таблица1. Симетриен тип на основните трептения при XY₂-фрагмент

Нормално трептене	Елемент на симетрия			Симетриен тип
	C_2^Z	$\sigma_{V(yz)}$	$\sigma_{V(xz)}$	
V^s	+	+	+	A ₁
V^{as}	-	-	+	B ₂
δ	+	+	+	A ₁

Трептения, които се преобразуват по еднакъв тип на симетрия принадлежат към общ симетриен клас. В конкретния случай от A₁-клас са V^s и δ , V^{as} отговаря на B₂-клас, за разширения вариант на XY₂ – структурен фрагмент към него се числят още махалното (ρ) и извънравнинното ветрилно (ω) трептене. Усукващото (τ) трептене образува самостоятелен A₂-клас (фиг. 3).

Симетриен анализ на диполните моменти на прехода

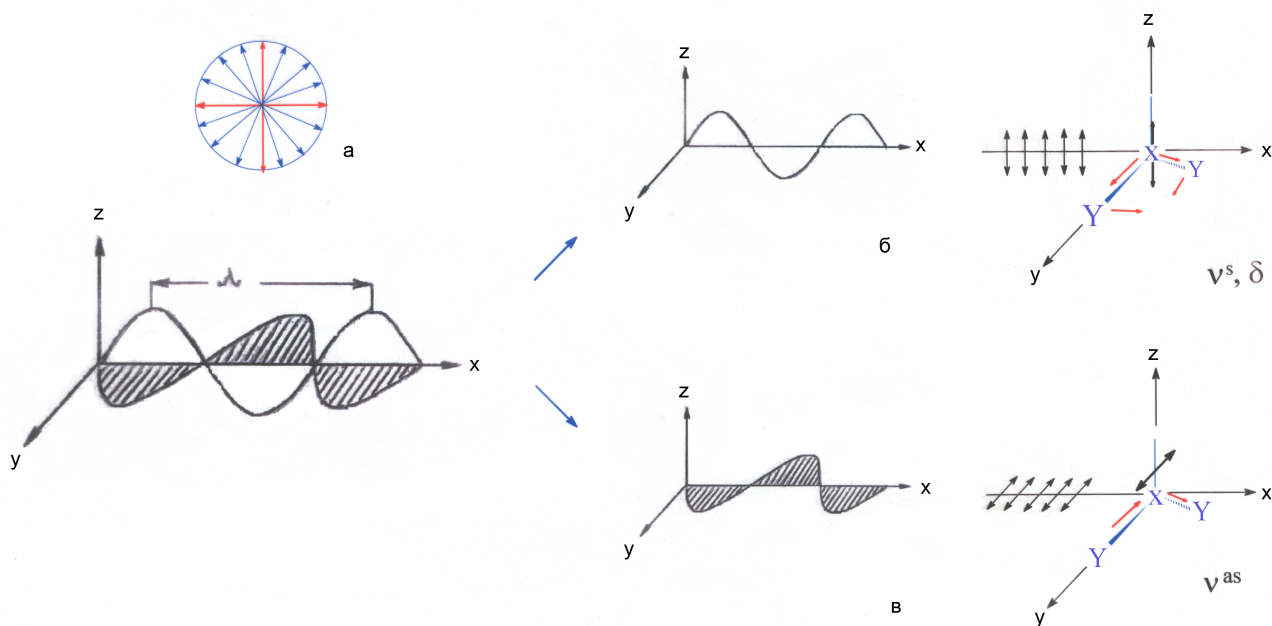
Дискутираните по-горе операции на симетрия са приложими и по отношение на моментите на прехода, породени от нормалните трептения на XY₂-фрагмента. Съответният симетриен анализ за V^s -, V^{as} -валентните и δ - деформационното трептене е показан на фиг. 5, като получените резултати могат да се обобщят и за молекули с по-сложна точкова симетрия. Направлението на трите момента на прехода е получено по традиционния начин чрез сумиране на векторните отклонения на атомите. Нулевата точка отговаря на центъра на масите (начало на молекулната координатна система), който в случая практически съвпада с равновесната координата на тежкия X-атом и е разположен по Z оста. Встрани са изведени (преекспонирани по стойност) резултантните моменти на прехода.



Фигура 4. Направление на диполния момент на прехода при v^s -, v^{as} - валентните и δ -деформационното трептене

Както се вижда от фиг. 4, съответстващите на v^s - валентното и δ - деформационното трептене моменти са ориентирани по оста Z. Това означава, че те са инвариантни (+1) спрямо трите операции на симетрия и следователно принадлежат към A_1 симетриен клас. Породеният от v^{as} момент на прехода лежи в σ_{xz} -равнината и е перпендикулярно насочен спрямо Z-оста. Такава ориентация отговаря на B_2 симетричен клас, тъй като неговата координата променя знака си (-1) при ротация на 180° около Z-оста и отражение от σ_{yz} -равнината.

Изложеният по-горе анализ илюстрира частен случай на фундаментално за ИЧ-спектроскопията правило: *диполният момент на прехода има еднаква симетрична принадлежност с нормалното трептене, което го поражда* (вж. [12]). Това означава, че колинеарни моменти на прехода, съответно ивици с еднакво дихроично отношение ще имат трептенията, които принадлежат към еднакъв симетриен клас. Изводът има принципно значение за приложението на ИЧ-ЛД-спектроскопията при идентифицирането на ИЧ-спектралните ивици. Следният пример илюстрира горното твърдение.



Фигура 5. Анализ на поляризацията на основните ивици при XY_2 -молекулен фрагмент. (а) - неполяризирано ИЧ-лъчение; (б) - успоредна поляризация; (в) перпендикулярна поляризация

Фиг. 5 наново разглежда опростения случай на XY_2 – молекулен фрагмент, който обаче принадлежи към ориентирана молекула, като оста Z съвпада както с директора на макроориентацията \mathbf{n} , така и с ъглополовящата на $Y-X-Y$ ъгъла. При тези предпоставки, ν^s – и δ –ивиците ще имат максимален интензитет ако поляризираното лъчение се разпространява в XZ – равнината, тъй като пораждащите ги моменти на прехода съвпадат с \vec{E}_i – вектора на светлинната вълна. (фиг. 5, б). ν^{as} – ивицата, съответстваща на перпендикулярно ориентиран спрямо тази равнина момент на прехода, изобщо няма да се регистрира. Ефектът ще бъде обратен ако поляризираното лъчение е ограничено в XY –равнината (фиг.5, в). Тогава ще изчезнат двете ивици за симетричното валентно- и деформационното XY_2 – трептения и това, което е от особено значение – *те ще се елиминират едновременно.*

В раздел I.4 е показано, че едновременното елиминиране на ивици, принадлежащи към общ симетриен клас (еднакво дихроично отношение), се постига чрез т. нар. *диференциална редукция*. С помощта на тази методика, разгледаните при XY_2 фрагмента закономерности бяха използвани за доказване на характеристикната $\delta(\text{NH}_2)$ -ивица ($\text{XY}_2 \equiv \text{NH}_2$) при 2-аминопиридини и техни комплекси [15]. В ИЧ-спектрите на тези съединения изолираните между $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ валентни NH_2 -трептения могат да бъдат относително лесно отнесени, $\delta(\text{NH}_2)$ – абсорбционният максимум обаче съвпада по положение с ивиците за скелетните и комбинационните трептения на ароматното ядро в интервала $1650 - 1570 \text{ cm}^{-1}$. В конкретния случай беше необходимо да се установи дали NH_2 -групата участва в комплексообразуване, което от своя страна би трябвало да предизвика високо- или нискочестотно отместване на $\delta(\text{NH}_2)$ -абсорбционния максимум. Идентифицирането на $\delta(\text{NH}_2)$ и изобщо на NH_2 -трептенията може да бъде доказано (това беше направено при нашите изследвания [16]), чрез деутериране на аминогрупата. Методиката е обаче невинаги резултатна, особено при изолиране на деутеро-производното в твърдо състояние. Тъй като се получиха много добре ориентирани проби, $\delta(\text{NH}_2)$ -ивицата между $1640 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ беше еднозначно отнесена чрез ИЧ-ЛД спектрален анализ. В редуцирано-диференциалния спектър тя се елиминира едновременно с $\nu^s(\text{NH}_2)$ -абсорбционния дублет в интервала $3400 - 3150 \text{ cm}^{-1}$ [15].

I.3. Ориентиране на пробите [17]

Разглежданият в раздел I.1 теоретичен модел на ИЧ-линейния дихроизъм предполага *едноосна ориентация* на молекулен ансамбъл с *аксиална (цилиндрична)* симетрия. Това означава, че молекулите са насочени по индуциращото анизотропия направление (директорът \mathbf{n}) с най-дългата си ос, но страничните групи са произволно фиксирани (“ротират”) по нейната дължина. При тези предпоставки, предизвиканите от

нормалните трептения диполни моменти на прехода създават конични повърхнини спрямо директора \mathbf{n} (схема 1).

Макроструктурата на *монокристал* с директор, определен по една от кристалографските оси е идеалният случай на ориентирана система, при която аксиалната симетрия е заменена с транслационна. ИЧ-ЛД-спекталните изследвания на монокристални проби са исторически най-рано застъпени и са използвани интензивно за структурно и стереоструктурно охарактеризиране. Независимо от широкото си разпространение обаче, методът се характеризира с редица усложнения. В много от случаите технически проблем е получаването на образец с подходящо качество и размер. Детайлният анализ на ИЧ-ЛД-спектралните данни е също комплициран, тъй като по правило елементарната клетка съдържа повече от една молекули, които участват в образуването на регулярни, но неколинеарно разположени една спрямо друга вериги от кристалната решетка. Това води до наличието на силно припокриващи се ивици с еднакъв произход, които се елиминират при различно дихроично отношение (вж. напр. [18]). Допълнително разцепване на абсорбционните максимуми е възможно и поради статични или динамични ефекти на кристалното поле [19].

Получаването и изследването на *ориентирани поликристални слоеве* заобикаля трудностите при получаване на монокристали. Методът се базира на изкристализиране на филм от стопилка между пропускливи в средната ИЧ-област плочки (най-често КВг). При спазване на определен температурен градиент (в много от случаите е достатъчно бавно охлаждане на пробата), се постига добра *парциална* ориентация (вж. напр. [20, 21]). И при тази методика са налице редица ограничения. Освен, че интерпретацията на получените ИЧ-ЛД спектри е усложнена както при монокристални образци, получаването на ориентирани слоеве е възможно за обекти с т.т под 160-170°C до която издържат плочките от КВг. По тази причина не могат да се

ориентират повечето неорганични и координационни съединения, а също и органични соли, които се разлагат при стапяне.

Много широко разпространено направление на ИЧ-ЛД-спекралния анализ е изследването на ориентирани чрез разтягане в определено направление полимерни филми, при което се получава съществена информация относно структурата и преди всичко за стереоструктурата на съответното високомолекулно съединение [22, 23].

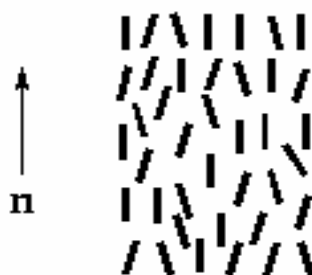
Трите разгледани по-горе метода осъществяват ориентация на макросистеми и както беше посочено по-горе съответните ИЧ-ЛД-спектри са усложнени от суперпозицията с данните за надмолекулната структура. Проблемът за интерпретацията на ИЧ-ЛД спектрите и извлеченото от тях структурно охарактеризиране на *индивидуалните молекули* е довело до създаването и развитието на две методики за ориентирание: (i) в полимерна матрица; (ii) в разтвор на течен кристал. Първата от тях се състои във внедряването на "гост-молекули" от изследваното съединение в полимерен филм, получен чрез разтваряне на смес от полиетилен и веществото в толуен или хлороформ. След изпаряване на разтворителя се получава и отделя тънък филм, който се подлага на стократно и повече разтягане. Предизвиканата по този начин ориентация на полимерните вериги индуцира ориентация и на гост-молекулите. Полиетиленът се използва като матрица по две причини. Той е инертен като среда и е прозрачен в средната ИЧ-област, с изключение на основните интервали на поглъщане за алкиловите групи: $3000-2800\text{ cm}^{-1}$; $1480-1440\text{ cm}^{-1}$ и $750-720\text{ cm}^{-1}$.

Въведена за изследване на поляризацията на електронните преходи [24], техниката за ориентирание в полимерна матрица е широко използвана за охарактеризиране на ИЧ-ЛД спектрите на органични съединения [25, 26-29]. Като недостатъци на метода могат да се посочат: (i) сравнително дългото време за приготвяне

на пробите; (ii) склонност към дифузия на внедреното съединение, при което концентрацията му в матрицата се мени с времето.

Ориентиране като разтвор в течен кристал

Като ориентираща среда при ИЧ-ЛД-спектралния анализ се използват *нематични течни кристали*, които са *термотропни* по характер [30]. Това означава, че течнокристалната фаза (мезофаза) се осъществява в определен интервал между температурата на стапяне и така наречената точка на избистряне. В тези температурни граници молекулите на течния кристал са насочени в определено направление, индуцирайки ориентационен, но не и позиционен порядък (фиг. 6). В *мезоморфния* си интервал нематичните течни кристали са с понижена течливост и прозрачност, както и с анизотропия на оптичните свойства (двойно лъчепречупване и дихроизм).



Фиг. 6

Схематично изображение на нематична фаза

Нематична фаза образуват молекули с издължена (анизометрична) форма, съставени от твърдо ядро (бифенилен, бензилиденанилинов, азо-, бициклохексилон радикал) и подвижна “опашка” (алкилови, алкокси, карбоксилсъдържащи и естерни групи). Полярните и дисперсионни сили на привличане между твърдите фрагменти на нематогенните молекули, балансирани от стеричните ефекти на подвижните опашки, предизвикват едноосната ориентация, като гъвкавите крайни групи осигуряват и

допълнителна течливост. Налице е ефект на термична флукутация, стремящ се да наруши съществуващата подредба на молекулите, който нараства с повишаване на температурата. В точката на избистряне индуцираната анизотропия се разрушава и системата се модифицира в изотропна течност.

Използвани като разтворители в мезоморфния си интервал, нематогенните молекули “увличат” и молекулите на разтвореното вещество, предизвиквайки по този начин тяхната парциална ориентация. Ефектът на разваряне се осъществява като сместа се загрява над точката на избистряне и охлаждането се извършва в самата кювета. Тя е с дебелина на слоя 0.002 – 0.004 см., като плочките от KBr са предварително набраздени в едно направление с помощта на подходяща тъкан или фин гласпапир (С800). В това направление се осъществява и индуцираната едноосна ориентация. Оптималната концентрация на разтвореното вещество е около 5%.

Независимо от голямото разнообразие на съединения с нематични свойства, използваните при ИЧ-ЛД-спектралния анализ разтворители са ограничени от изискването за оптимална пропускливост в средната ИЧ-област, за да не се замаскират ивиците на поглъщане на изследваното вещество. В това отношение най-подходящи са нематичите от бициклохексолов тип и особено 4-циано-4'-алкилбициклохексил евтектичната смес (ZLI-1695), производство на Мерк (схема 3).

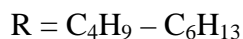
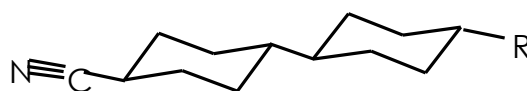
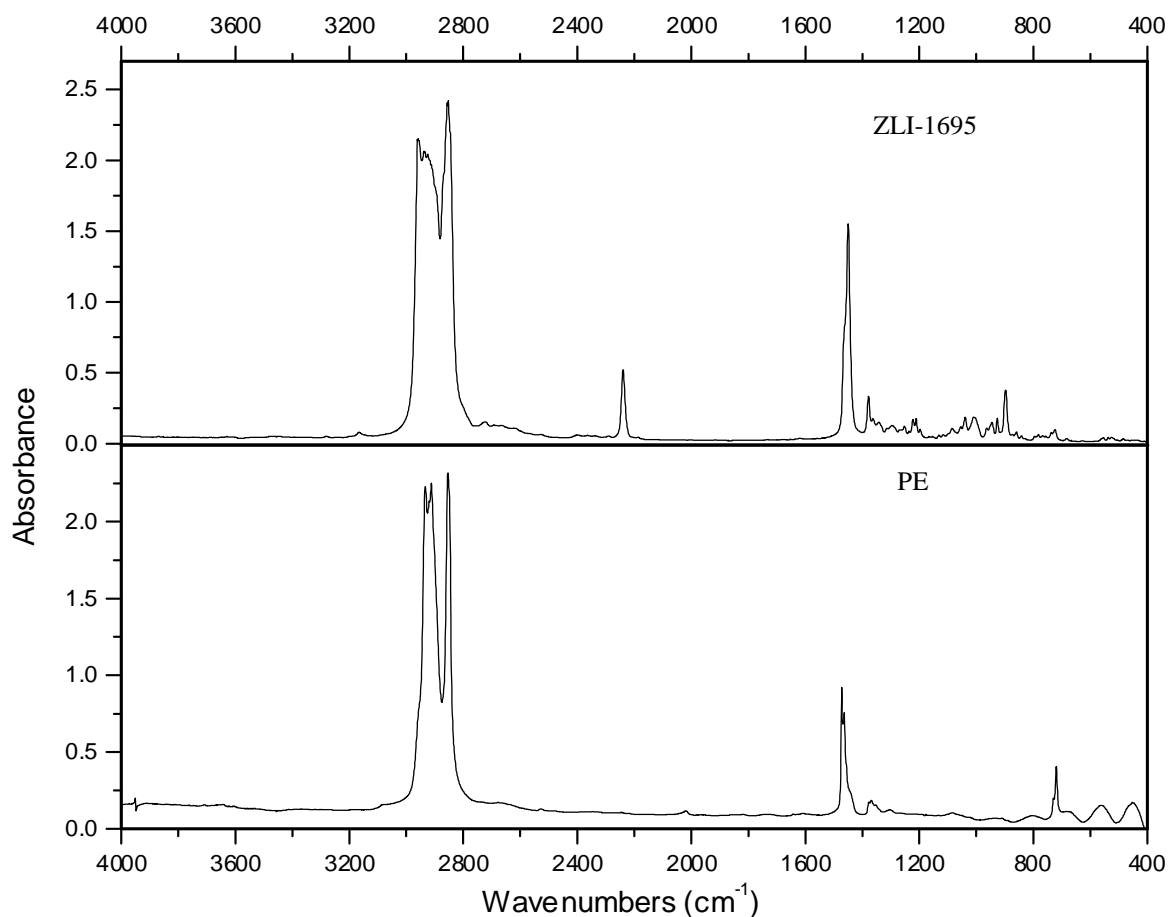


Схема 3

Течните кристали от 4-циано-4'-алкилбициклохексолов тип имат ИЧ-спектър, подобен на нуйола и полиетилена, като ивицата за махалните СН-трептания между 720-

750 cm^{-1} практически не се проявява (фиг. 7). Наличието на крайна циано група при 2235 cm^{-1} затруднява ИЧ-ЛД-спектралния анализ само при съединения с тройна връзка. От друга страна нейният интензитет в диференциалния спектър (раздел 4) е отличен индикатор за степента на ориентация на пробата (виж фиг.8). В сравнение с останалите течни кристали от този клас, нематикът ZLI-1695 има преимуществото, че притежава мезофаза в широк температурен интервал, включващ стайната температура ($6^{\circ} - 72^{\circ}$), така че не е необходимо да се използват допълнителни термостатиращи устройства.



Фиг. 7

ИЧ-спектър на полиетилен (PE) и течен кристал ZLI-1695,
дебелина на слоя 0.002 см [31]

Основно предимство на методиката за ориетниране в нематични разтворители спрямо матрично-изолационната техника в полиетилен е лесното и бързо приготвяне на пробите, както и тяхната стабилност. Използването на кювети с фиксирана дебелина на слоя дава възможност да се компенсират собствените ивици на течния кристал, освен в областта $2800-3000\text{ cm}^{-1}$. Тази манипулация е обаче невинаги успешна, тъй като разтворът и чистият нематик могат да имат различна степен на ориентация, при което в редуцираните спектри се наблюдава остатъчна абсорбция на разтворителя.

Недостатък на методиката за ориентиране в нематични разтворители е потенциалната възможност за взаимодействия между разтвореното вещество и разтворителя, която не съществува при инертния полиетилен. Този ефект е редуциран при сравнително неполярните циано-алкил-бициклохексилови разтворители, но беше показано, че ZLI-1695 повлиява стереоструктурата на съединението 4'-циано-фенилтиолбензоат [20]. Допълнителен недостатък на тези нематици, който се дължи именно на ниската полярност, е ограничената им солватационна способност спрямо полярни гост-съединения.

Ориентиране като суспензия в течен кристал

Тази елементарна по изпълнение техника е същата както при подготовката на пробите в нуйол, но като среда се използва мезоморфен при стайна температура нематик, какъвто е ZLI-1695. Пригответената слабо вискозна суспензия, съдържаща около 5 мг. вещество, се нанася между предварително набраздени по описания по-горе начин KBr-плочки, след което полученият тънък слой се разтвива допълнително чрез периодично движение по посока на набраздяването. Манипулацията води до задоволителна, а в определни случаи и до много добра ориентация на пробите.

Независимо, че при тази методика остава проблемът за усложнената интерпретация на ИЧ-спектрите в твърдо състояние, тя има две съществени предимства. Образците за анализ се приготвят много лесно без предварително третиране, освен финото стриване на изследваното съединение. Подготовката се извършва при стайна температура, затова по този начин могат да бъдат ориентирани вещества, независимо от точката им на топене, разлагане при високи температури и кристализационна способност. Като суспензия в течен кристал са изследвани ИЧ-ЛД спектрите и са получени структурни и стереоструктурни данни за органични съединения, техни соли и комплекси [18, 20, 21, 32-36], включително и на вещества с доказана или потенциална биологична активност [37-39], за тавтомерни равновесия [40] и полиморфизъм [41-43]. Влиянието на течнокристалната среда върху ИЧ-спектралните параметри е разгледано в [44-46]. Относно приложението на метода за ИЧ-ЛД-спектрален анализ на пептидни системи вж. раздел III.2

I.4. Фотометриране и обработване на линейно-поляризираните ИЧ-спектри.

Диференциално-редуцираща процедура [6]

В раздел I.1 беше отбелязано, че линейно-поляризиращите изследвания се осъществяват чрез измерване и сравняване на интензитета на ИЧ-спектралните ивици при различен ъгъл на поляризация, най-често успоредно (IR_p) и перпендикулярно (IR_s) спрямо ориентирания директор (\mathbf{n}). Посоченият качествен подход е характерен за интерпретацията на данните при ранните работи по ИЧ-ЛД-спектрален анализ. Това се дължи преди всичко на факта, че ИЧ-спектрометрите от тогавашното поколение регистрират погълнатото лъчение в % пропускливост и количествено сравняване е възможно само по метода на базисната линия, който е

неточен, а при припокриващи се ивици не винаги приложим. Количествената интерпретация е обаче от принципино значение. Тя предлага радикално различен подход, тъй като логаритим от отношението на интензитетите на i - ивицата в двете поляризационни състояния е равна на разликата в съответните абсорбции:

$$\lg \frac{I_S}{I_P} = \lg \frac{I_0}{I_P} - \lg \frac{I_0}{I_S} = \lg \frac{I_S}{I_0} - \lg \frac{I_P}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I_P} - \lg \frac{I_0}{I_S} = A_P - A_S$$

Този начин на регистриране се нарича *диференциална* поляризационна спектроскопия. При дисперсивните ИЧ-спектрометри той се осъществява чрез поставяне на пробата в общия оптичен ход, където поляризираните на 90° (с помощта на два поляризатора) измервателен и сравнителен лъч се събират след модулирането на сигнала. При тази постановка директният ИЧ-ЛД-спектър на изследваното съединение се получава като отношение на интензитетите $\frac{I_p^v}{I_s^v}$, а при възможност за преизчисляване на абсорбциите - като $(A_p^v - A_s^v)$.

Методът е публикуван за първи път от Zbinden [22] въз основа на частно съобщение на Tink и Marrinan за ИЧ-ЛД-анализ на разтегнати полимери. Негова модификация за кръгов дихроизъм е развита от Korte [47]. Под наименованието ИЧ-спектроскопия на общия ход (common beam spectroscopy - CBS), дискутираната методика е обобщена от Б. Йорданов и Д. Цанков за измерване на четирите варианта на инфрачервения дихроизъм (линейна и кръгова поляризация, линейно и кръгово лъчепречупване) [48-51].

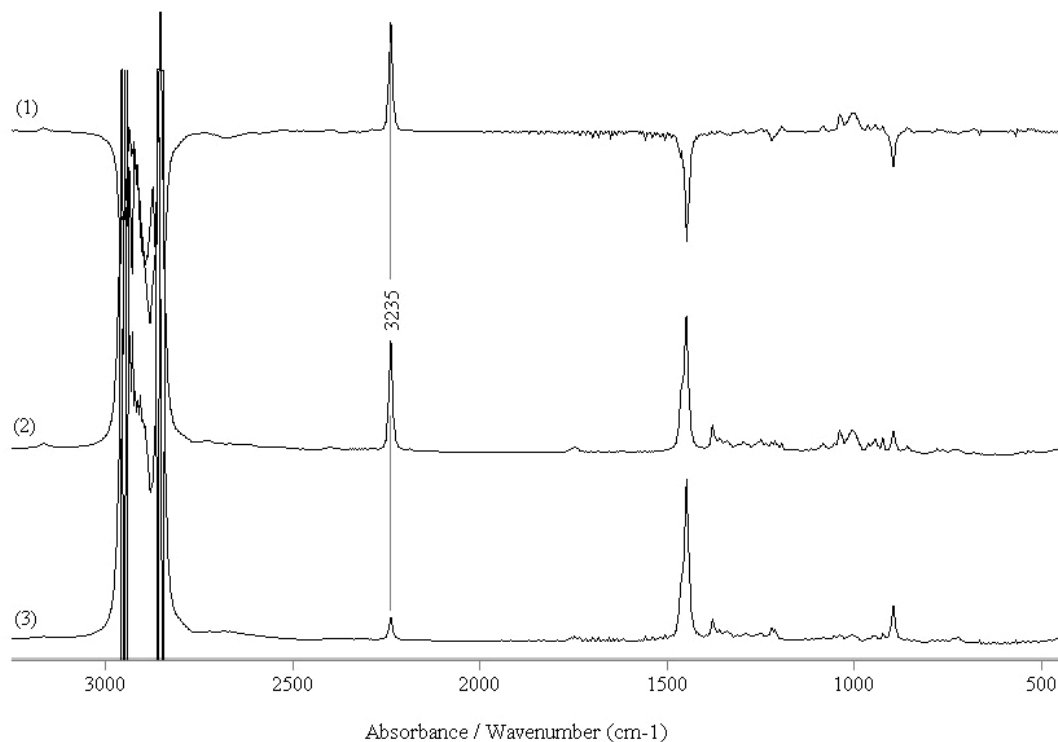
Масовото навлизане в научните изследвания на апаратите с Фурие-преобазуване лиши от смисъл приложението на методиката на общия ход. При ФТ-ИЧ-анализите линейно-поляризационните измервания се провеждат чрез последователното

фотометриране на пробата при двете положения на поляризатора. Линейният дихроизъм се регистрира диференциално чрез изваждане на двата спектъра, което се осъществява бързо и лесно при автоматизираните и задължително компютеризирани ФТ-ИЧ-спектрометри.

Диференциалният спектър, получен чрез изваждането на перпендикулярния (I_{R_s}) от успоредния (I_{R_p}) спектър, се състои от положителни (+), отрицателни (-) пикове. Те отговарят на ивици, които са по-интензивни при паралелна (+), съответно перпендикулярна (-) поляризация. Определящ е ъгълът θ , сключен между съответните моменти на прехода и ориентационния директор \mathbf{n} (раздел 1.1). Аналитичният израз на тази зависимост е [52]:

$$A_p^i - A_s^i = \frac{1}{2} S A_i (3 \cos^2 \theta_i - 1) \quad (23),$$

където S е параметърът на порядъка; A_i - абсорбцията на i - ивицата в неполяризирания спектър; θ_i е ъгълът между момента на прехода на i -трептенето и директора \mathbf{n} . За $0^\circ \leq \theta_i < 54.7^\circ \rightarrow (A_p - A_s) > 0$, неравенството мени знака си при $54.7^\circ < \theta_i \leq 90^\circ$. Стойността на магическия ъгъл $\theta_i = 54.7^\circ$ отговаря на $3 \cos^2 \theta_i = 1$ и нулира уравнение (23). Ивицата се елиминира в диференциалния ИЧ-ЛД-спектър.



Фиг. 8

Диференциален (1), успореден (2) и перпендикулярен (3) спектър на течен кристал ZLI-1695

Горните закономерности са илюстрирани на фиг. 8, където са дадени успоредният (фиг. 8.2), перпендикулярният (фиг. 8.3) и диференциалният (фиг. 8.1) спектри на течния кристал ZLI-1695. Както беше подчертано в раздел I.3, силно изразената анизотрична форма на молекулите от бициклохексолов тип обуславя много добрата им ориентация по дългата молекулна ос, а оттук и високата стойност на параметъра на порядъка S . При такава анизотропна макроструктура, насоченият по дължината на нитрилната група момент на прехода на $C\equiv N$ -валентното трептене почти съвпада с ориентационното направление \mathbf{n} (Схема 4). Съответната ивица (2235 cm^{-1}) е силно интензивна в успоредния (фиг. 8.2), слаба в паралелния (фиг. 8.3) и положителна (+) в диференциалния спектър (фиг. 8.1). При валентното (ν^s) и ножичното деформационно (δ)-трептене на метиленовите групи от циклохексилните ядра,

моментите на прехода са насочени по ъглополовящата на Н-С-Н-ъгъла. Те “пробождат” формирания с ъгъл $\theta = 54.7^{\circ}$ двоен конус (Схема 4), поради което ивиците между 3000-2800 cm^{-1} и при 1450 cm^{-1} са с отрицателен (-) знак (фиг 8.1).

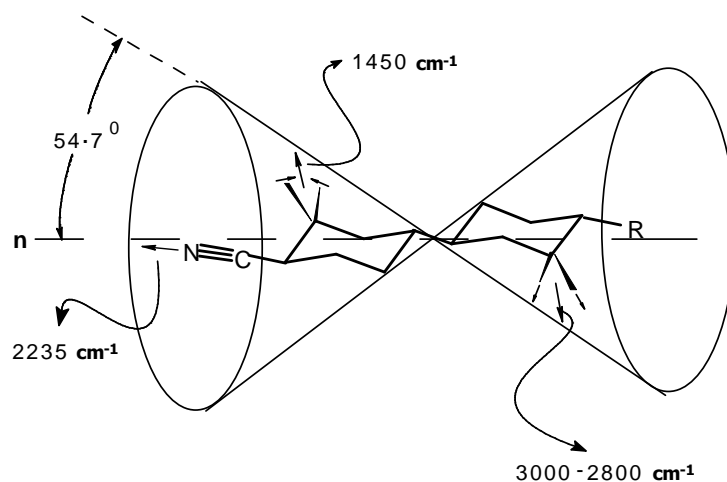


Схема 4

Диференциалният подход значително улеснява интерпретацията на ИЧ-ЛД-спектралните данни, тъй като дава възможност за охарактеризиране на ивиците по симетриен произход, а оттук и тяхното идентифициране. Като пример в това отношение по-долу е даден фрагмент от ИЧ-ЛД-анализа на S-фенил-4'-цианотиолбензоат [20]. Анизометричната геометрия на това съединение (Схема 5), предоставя отлична възможност за ориентиране както в разтвор, така и в твърдо състояние. Диференциалният ИЧ-ЛД-спектър на негов поликристален филм е показан на фиг. 9. Той съдържа положителна ивица за $\text{C}\equiv\text{N}$ -валентното трептене при 2229 cm^{-1} , което предполага значителна степен на ориентация по дългата молекулна ос (Схема 5). При тази предпоставка ивиците за p-субституираното бензолно ядро с моменти на прехода, съвпадащи с определената от двата заместени въглеродни-атома молекулна ос (A_1 -трептения, вж. раздел I.2), трябва да имат положителен знак, а перпендикулярните спрямо директора **n** и равнината на ароматния пръстен B_1 -трептения (схема 5), ще бъдат

отрицателно насочени. Към първия тип спадат валентното Ar-H- и скелетното ($C=C^{Ar}$)-трептене за p-заместеното ядро, съответно при 3093 cm^{-1} и 1479 cm^{-1} . На намиращите се в нискочестотния интервал извънравнинни деформационни трептения (B_1) тип отговаря серията от отрицателни ивици между $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ и по-специално $\gamma\text{-CH}$ -абсорбционният максимум при 846 cm^{-1} , характерен за p-заместено бензолно ядро.

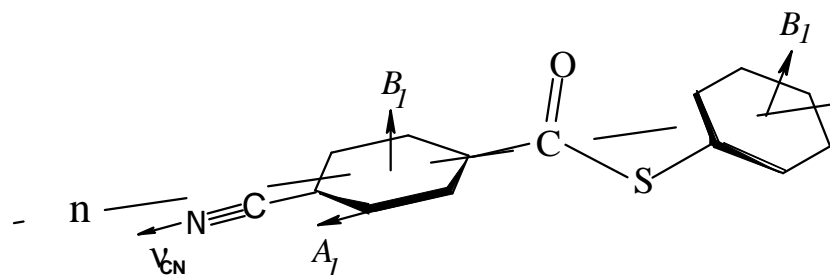
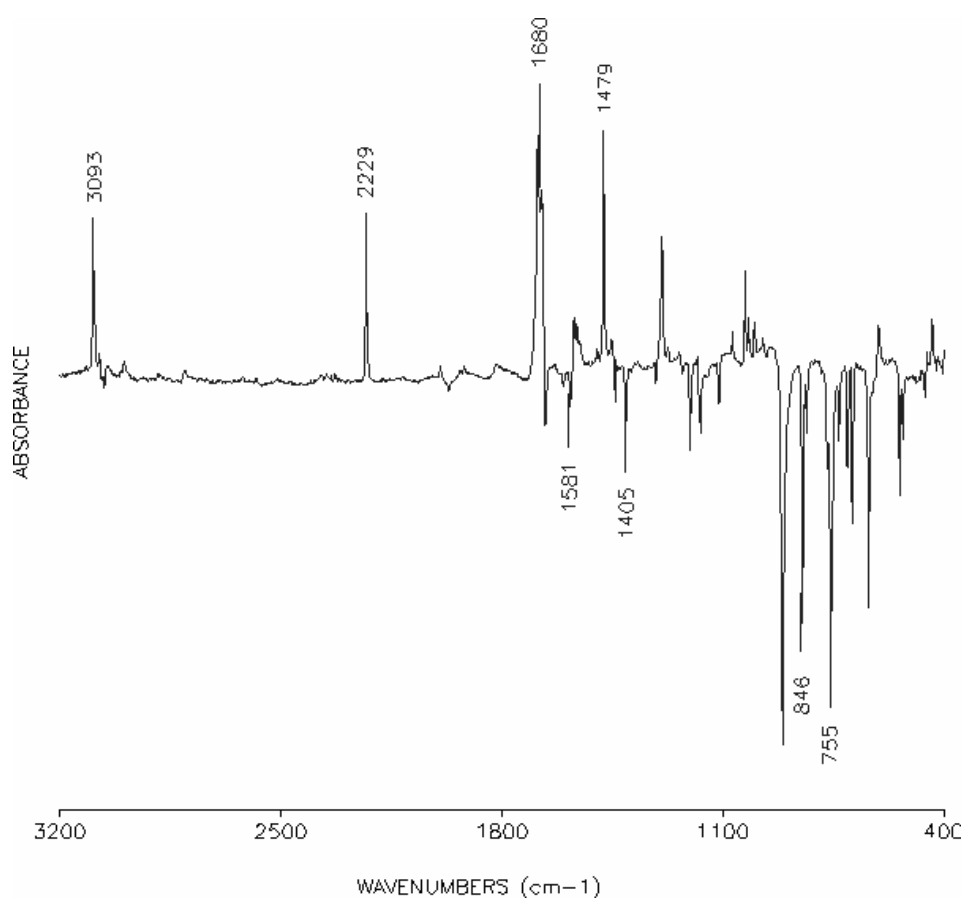


Схема 5

(съгласно данни от рентгеноструктурния анализ [53])



Фиг. 9

Дифернциален спектър на S-фенил-4'-цианотиолбензоат, поликристален филм

Под названието метод на стъпковата редукция (stepwise reduction), Thulstrup и Eggers [24] предлагат едно ефективно развитие на диференциалния подход. Първоначално той е използван за определяне поляризацията на електронни преходи, впоследствие е адаптиран от Michl и Radziszewski за обработване на ИЧ-ЛД-спектри на ориентирани в полиетиленова матрица съединения [54, 55]. Обобщен анализ на теорията и приложението на метода е дадено от Б. Йорданов [56, 57].

Същността на *диференциалната редукция* се състои в следното:

Автоматизираната процедура за получаване на диференциалния спектър се извършва чрез въвеждането на коефициент единица в обработващата програма “изваждане”. По този начин, под формата на положителни и отрицателни абсорбционни максимуми се регистрира директната разлика от спектралните криви при успоредна и перпендикулярна поляризация (вж. фиг. 9). Ако обаче интерактивната операция се локализира върху определена ивица, като на дисплея на компютъра се следи нейното нулиране, съответният коефициент $c \neq 1$ (частният случай $c = 1$ показва, че тази ивица отсъства в диференциалния спектър). В сила е равенството:

$$A_p^i - cA_s^i = 0$$

или

$$c = \frac{A_p^i}{A_s^i} \quad (24).$$

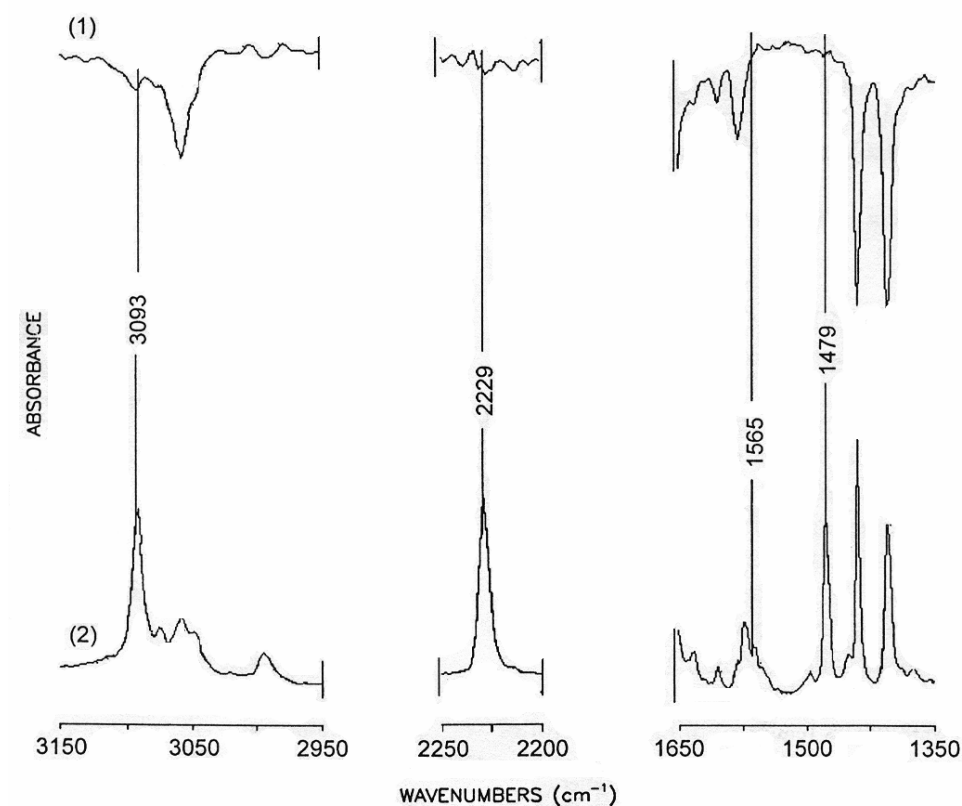
Уравнения (24) и (15) - раздел.І.1 са идентични, което означава, че в пункта на елиминирането *параметърът c съвпада с дихроичното отношение на i-*

ивицата. Оттук автоматично следва, че в получения *редуциран* ИЧ-ЛД-спектър ще отсъстват всички абсорбционни максимуми, породени от моменти на прехода, успоредни на този на i -трептенето (раздел I.1). Изводът е валиден преди всичко за трептенията от даден симетриен клас, но и при случайна колинеарност на моменти на прехода, предизвикана от молекулната или надмолекулната геометрия, (вж. по-долу).

Диференциално-редуциращата процедура рязко повишава ефективността на ИЧ-ЛД-спектралния анализ и е неизменен подход при съвременното приложение на метода за структурно и стереоструктурно охарактеризиране на химичните съединения. Той е от съществено значение и за интерпретацията на самите ИЧ-спектри. Освен че дава директна информация за класификацията на трептенията по симетрична принадлежност, с помощта на редуциращата техника успешно се идентифицират получени при случайно израждане ивици [58] и Ферми-резонансни взаимодействия [15, 59].

Редуциращата методика притежава важното преимущество, че получените резултати не зависят от ориентационния директор (n) на пробата. Съгласно уравнение (24), нулирането на i -ивицата се осъществява при $A^i_P = A^i_S$, което съответствува на $\theta = 54.7^\circ$. Геометричният еквивалент на тази числова процедура е ротация на съответния (те) момент (и) на прехода до ъгъл, равен на магическия. Другояче казано, в зависимост от направлението на макроориентация, параметърът c (у-ние (24)) ще има различна стойност, но идентичен резултат по отношение елиминирането на ивици с еднакво дихроично отношение. Изводът има принципно значение за ИЧ-ЛД-спектралния анализ на проби в твърдо състояние, където макронаправлението на анизотропия се обуславя от приложената методика за ориентиране и от ефекта на ориентиращата среда. Съпоставянето на резултатите от ИЧ-ЛД-спектралния анализ на антипирин като

поликристален слой и като суспензия в течния кристал ZLI-1695 удачно илюстрира дискутирания проблем [60].



Фиг. 10

Фрагменти от редуцирания ИЧ-ЛД-спектър на *S*-фенил-4'-цианотиолбензоат след елинирането на ивицата при 2229 cm^{-1} (1); неполяризиран спектър (2)

Фиг. 10 демонстрира приложението на редуцирания подход към разгледания вече случай на *S*-фенил-4'-цианотиолбензоат. Както беше изтъкнато по-горе, ивиците при 2229 cm^{-1} ($\nu(\text{CN})$), 3093 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H}^{\text{Ar}})$) и 1479 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}^{\text{Ar}})$) са интензивни и с положителен знак в диференциалния спектър (фиг. 9). Оттук беше направено заключението, че директорът \mathbf{n} е насочен по дългата молекулна ос, която от своя страна съвпада с моментите на прехода на посочените трептения (схема 5). При тази предпоставка нулирането на който и да е от трите абсорбционни максимума трябва

да води до елиминирането на останалите два, което се наблюдава в действителност (фиг. 10). За $\nu(\text{C-H}^{\text{Ar}})$ - и $\nu(\text{C}=\text{C}^{\text{Ar}})$ -ивиците резултатът е автоматичен, тъй като отговарящите им трептения са от еднакъв (A_1)-симетриен клас. Паралелното елиминирание на $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -ивицата при 2229 cm^{-1} е обаче пример за съвпадение по колинеарност на моменти на прехода. В случая то е продиктувано от ефекта на $sp \rightarrow sp^2$ -спрежение между тройната връзка и бензеновото ядро, който предопределя ориентацията на цианогрупата по молекулната ос, дефинирана от срещуположните p-заместени въглеродни атоми (схема 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, Mc Graw Hill, New York, London, Toronto, (1955); russ. ed., ИЛ, М, (1960)
2. Л.Ц. Маянц, *Теория и расчет колебаний молекул*, АН СССР, М, (1960)
3. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*, Part 2.1. *Molecular vibrations*, ed. by B. Schrader, WCH, (1995)
4. J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Part 6. *Vibrational Spectroscopy*, 4 Ed, Wiley&Sons Ltd., (2004)
5. M. Born, E. Wolf, *Principle of Optics*, Pergamon, Oxford, (1980)
6. E.W. Thulstrup, J. Michl, *Elementary Polarization Spectroscopy*, Part.3. *Dichroic Absorption*, VCH, New York, (1989)
7. W. Svetkov, *Acta Physicochim.*, (URSS), **16** (1942) 132
8. W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **14a** (1959) 882
9. A. Saupe, W. Maier, *Z. Naturforsch.*, **16a**, (1961) 816
10. Д. Цанков, *Дисертация*, Гл. 2.2.1. *Линеен дихроизм на нематичните течни кристали*, ИОХЦФ-БАН, София, (1984)
11. W.H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach Sci., New York, London, Paris, (1980)
12. H.H. Jaffe, M. Orchin, *Symmetry in Chemistry*, J. Wiley Inc., New York, London, Sydney (1965).; russ. ed., Мир, (1967)
13. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 Ed., Wiley, (1997)
14. See ref. [4]. Part 4. *Molecular Symmetry*
15. M.G. Arnaudov, Sh. Dinkov, *J. Mol. Struct.*, **476** (1999) 235
16. Sh. Dinkov, M. Arnaudov, *Spectrosc. Lett.*, **31** (1998) 529

17. See ref. [6], Part 2. *Experimental Techniques*
18. B.B. Ivanova, M.G. Arnaudov, H. Mayer Figge, *Polyhedron*, **24** (2005) 1624
19. A.I. Fishman, A.A. Stolov, A.B. Remizov, *Spectrochim. Acta*, **49A** (R) (1993) 1435
20. M.G. Arnaudov, B.B. Ivanova, L. Prangova, *J. Mol. Structure*, **661** (2003) 219
21. M.G. Arnaudov, B.B. Ivanova, Sh.G. Dinkov, *Vibr. Spectrosc.*, **37** (2005) 145
22. R. Zbinden, *Infrared Spectroscopy of High Polymers*, Academic Press, N.Y., (1964)
23. H.W. Sisler, *Oriented Polymer Materials*, Part 4. *Characterization of Polymer Deformation by Vibrational Spectroscopy*, ed. by St. Fakirov, Huethling Werf., Verlag Zug., Heidelberg, Oxford CT, USA, (1966)
24. E.W. Thulstrup, J.H. Eggers, *Chem. Phys. Lett.*, **1** (1968) 690
25. F.W. Langkilde, M. Glsin, E.W. Thulstrup, J. Michl, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 2901
26. J. Spanget-Larsen, N. Fink, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8423
27. J. Spanget-Larsen, *Proc. SPIE*, **1575** (1992) 404
28. J.G. Radziszewski, J.W. Downing, M.S. Gudipati, V. Balaji, E.W. Thulstrup, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 10275
29. J.G. Radziszewski, J. Abilgaard, E.W. Thulstrup, *Spectrochim Acta*, **A53** (1997) 2095
30. G. Friedel, *Ann. Phys. Paris*, **18**, (1922) 273
31. Б. Йорданов, *Дисертация*, Част 3. *Приложение на линейния дихроизъм за анализ на вибрационните преходи*, ИОХЦФ-БАН, София, (2000)
32. B.B. Ivanova, M.G. Arnaudov, P.R. Bontchev, *Spectrochim. Acta*, **60A** (2004) 855
33. B.B. Ivanova, *Spectrochim. Acta*, **62A** (2005) 58
34. B.B. Ivanova, H. Mayer-Figge, *J. Coord. Chem.*, **58** (2005) 653
35. T. Kolev, B.B. Koleva, M. Emgenbroich, M. Spitteller, W.S. Sheldrick, H. Mayer-Figge, *Structural Chemistry*, **17** (2006) 637
36. B.B. Ivanova, L.I. Pindeva, *J. Mol. Structure*, **797** (2006) 144

37. B.B. Ivanova, *Spectroscopy Letters*, **38** (2005) 635
38. B.B. Ivanova, T. Kolev, R. Bakalska, *Spectrochim. Acta*, **67A** (2007) 196
39. R. Bakalska, B.B. Ivanova, Ts. Kolev, *Centrl. Europ. J. Chem.*, **4** (2006) 533
40. B.B. Ivanova, A. Chapkanov, M.G. Arnaudov, I.K. Petkov, *Structural Chemistry*, **16N1** (2005) 47
41. B.B. Ivanova, *J. Mol. Struct.*, **738** (2005) 233
42. B.B. Ivanova, *Centrl. Europ. J. Chem.*, **4** (2006) 111
43. B.B. Koleva, *J. Mol. Struct.*, **800** (2006) 23
44. M.G. Arnaudov, *Bulg. Chem. Commn.*, **37** (2005) 283
45. B.B. Ivanova, V.D. Simeonov, M.G. Arnaudov, D.L. Tsalev, *Spectrochim. Acta.*, **67A** (1) (2007) 66
46. B.B. Koleva, M.T. Kolev, V. Simeonov, T. Spasov, M. Spiteller, *J. Colloid Inter. Sci.*, (2007) in press.
47. E.H. Korte, B. Schrader, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy Part 4. A New Chiroptical Method: Infrared Rotatory Dispersion of Induced Cholesteric Solutions* (Clark, Hester eds.) Heyden, London, (1981)
48. B. Jordanov, D. Tsankov, *J. Mol. Struct.*, **79** (1982) 5
49. B. Jordanov, D. Tsankov, *J. Mol. Struct.*, **115** (1984) 457
50. B. Jordanov, D. Tsankov, *J. Mol. Struct.*, **117** (1984) 261
51. See Ref. [10], Част 3. *Измерване на ИЧ-ДОВ на разредени индуцирани холестерични разтвори*
52. E.H. Korte, see Ref. [3], Part 4.6. *Liquid Crystals – Orientational Order and Optical Anisotropy*
53. B.B. Ivanova, M.G. Arnaudov W.S. Sheldrick, H. Mayer-Figge, *Acta Cryst.*, **E62** (2006) 3
54. J.G. Radziszewski, J. Michl, *J. Chem. Phys.*, **85** (1981) 2934

55. J.G. Radziszewski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 3289
56. B. Jordanov, R. Nentchovska, B. Schrader, *J. Mol. Structure*, **297** (1993) 2922
57. B. Jordanov, B. Schrader, *J. Mol. Structure*, **347** (1995) 389
58. B. Jordanov, M. Rogojerov, B. Schrader, *J. Mol. Structure*, **408/409** (1997) 309
59. B. Jordanov, D. Tsankov, E.H. Korte, *J. Mol. Structure*, **651** (2003) 101
60. M.G. Arnaudov, B.B. Ivanova, *Bulg. Chem. Commn.*, **37** (2005) 282