

УДК: 353.343.2

Довбешко Г. І., Гридякіна О. В., Кишнякіна С. І., Романюк В. Р.

ДІЕЛЕКТРИЧНА ФУНКЦІЯ МОНОКРИСТАЛА β -Ala: РОЛЬ НИЗЬКОЧАСТОТНИХ МОД

Формування діелектричної функції монокристала β -аланіну досліджується експериментальними та розрахунковими методами в області довжин хвиль 2-100 мкм для площини кристала [010]. Експеримент включав дослідження поляризованих, інфрачервоних спектрів поглинання та відбивання. Діелектричну проникність визначено зі спектрів відбивання методом класичного дисперсійного аналізу й описано багатоосциляторною моделлю невзаємодіючих осциляторів. Було показано, що найбільший збіг величини низькочастотної діелектричної проникності ϵ_0 , отриманої з оптичних вимірів та з вимірів методом резонаторних втрат у мікрохвильовій області, котрі також дають значну анізотропію цього параметра, можливий тільки при врахуванні внесення в діелектричну проникність низькочастотних мод. Ці низькочастотні моди формуються коливаннями, зумовленими водневими зв'язками тратки молекулярного кристала.

Вступ

Вивчення діелектричних характеристик молекулярних кристалів, до яких належать кристали всіх амінокислот та інших біологічних молекул, є цікавим не тільки для фундаментальної, а й для прикладної науки. Амінокислоти, як основні структурні елементи різних білків, вивчені досить добре. Але більшість дослідників вивчають їх у газовій формі або в розчині. Відомо, що амінокислоти є нейтральними в газовій формі, а в розчині та твердому тілі вони є цвіттеріонами.

Незважаючи на те, що монокристали є строгими модельними системами, їм приділяється набагато менше уваги, ніж розчинам. Амінокислота β -Ala не належить до 20 стандартних амінокислот, з яких складаються білки живих організмів, тому традиційно їй приділялося менше уваги. Але вона бере активну участь у метаболізмі клітини, входить до складу коферментів, на її основі виробляються фармацевтичні препарати, що регулюють процеси метаболізму клітини. Вивченню оптичних (коливальних) та діелектричних властивостей β -Ala - природного ізомеру L-Ala, присвячено лише кілька наукових робіт [1-5]. Раніше нами були вивчені коливальні та електронні спектри монокристала β -Ala [6-8], було розраховано потенціал протона в біфуркованому водневому зв'язку фрагмента кристала β -Ala [9] і на наших кристалах були виміряні низькочастотні діелектричні сталі з урахуванням анізотропії кристала [10]. Ці виміри діелектричної проникності ϵ_0 на мікрохвильових частотах дали значення 5,3 та 4,0 для двох різних напрямів у кристалі. Але зі спектрів відбивання, шляхом розрахунку, нам не вдалося отримати значення статичної діелектричної сталої $\epsilon_0 = 5,3$, використовуючи параметри коливань у частотному інтервалі 380-5300 см⁻¹. Значення відрізнялися майже вдвічі, хоча більшість коливальних мод, що дають внесок у ϵ_0 , перебували саме в діапазоні, який досліджувався. У зв'язку з цим у даній роботі ми, виходячи з поляризованих спектрів відбивання монокристала, а також спектрів пропускання монокристалів та порошку, провели детальний аналіз внеску в ЕО усіх коливальних мод у діапазоні 100-5300 см⁻¹ і розраховували оптичні сталі монокристала β -Ala з урахуванням анізотропії в ширшому спектральному діапазоні, ніж це було відомо до цього часу [10].

Модель для розрахунку діелектричної функції

Молекула β -Ala складається з 13 атомів, є витягнутою вздовж остова C-C-C-N і не має

жодного елемента симетрії, окрім одиничного [11]. На її кінцях розміщено групи COO⁻ та NH₃⁺.

Кристал β -аланіну належить до просторової групи симетрії $P_{bca} (D_{2h}^{15})$ і містить 8 молекул в елементарній комірці (тобто $13 \times 8 = 104$ атоми) [11]. Група P_{bca} включає в себе 8 елементів симетрії. Кристал β -Ala має центр інверсії, тому різні коливання є активними в спектрах комбінаційного розсіювання світла (КРС) та спектрах інфрачервоного (ІЧ) поглинання або відбивання. Кількість коливальних станів для β -Ala становить $3nZ = 3 \times 8 \times 13 = 312$, де n – число молекул в елементарній комірці, Z – число атомів у молекулі, 3 – число ступенів вільності для кожного атома. Отже, оскільки молекул в елементарній комірці 8, а коливальних станів понад 300, отримуємо велику кількість восьмиразово вироджених молекулярних та міжмолекулярних коливань, що мають близькі частоти в спектрах КРС та ІЧ поглинання/відбивання [6].

Згідно з правилами відбору, повна кількість оптичних коливань, що реєструються в спектрах, дорівнює 270 (коливання симетрії A_{11} неактивні в 14 спектрах, так звані мовчазні моди) [12]. З цієї загальної кількості оптично активних коливань 231 належить до внутрішніх (або молекулярних) коливань та 39 – до коливань кристалічної ґратки. З 39 ґраткових коливань 24 є активними в КРС та 15 – в 14. З 231 внутрішньомолекулярних коливань 132 є активними в КРС та 99 – в 14. Таким чином, відповідно до теоретико-групового аналізу в 14 спектрах монокристала β -Ala може спостерігатися 114 коливань, причому всі смуги коливань вільної молекули можуть розщеплюватися в кристалі на 8 компонент.

Задача моделювання спектрів багатоатомних молекул має деякі труднощі (відсутність даних про константи зв'язків, необхідність урахування багатьох перекривань електронних станів тощо) [13]. Тому, як правило, відповідність експериментальних та розрахованих спектрів не завжди є точною, а задача при цьому виявляється досить трудомісткою. Використання підходу, представленого в цій роботі, не вимагає цих даних і дає змогу доволі просто розв'язати задачу про екстракцію оптичних характеристик кристала й параметрів конкретних осциляторів з коливальних спектрів. Отримавши точні чисельні параметри осциляторів, можна кількісно оцінити зміну параметрів коливань при зовнішніх впливах на кристал β -Ala, наприклад при опроміненні кристала мікрохвильовим випромінюванням, коли спостерігається суттєва зміна інтенсивності смуг у деяких ділянках спектра [14].

Для отримання спектра діелектричної проникності кристалів переважно застосовують метод Крамерса-Кроніґа або класичний дисперсійний аналіз (КДА) з відповідними моделями діелектричної функції. Загальновідомою вимогою методу Крамерса-Кроніґа є те, що для отримання надійних результатів необхідні прецизійні виміри спектра відбивання в усьому оптичному діапазоні, особливо на низьких частотах. Крім того, його застосування передбачає, що ми маємо справу з кристалом досить товстим, щоб спектр відбивання можна було інтерпретувати як відбивання на межі двох півнескінчених середовищ. Метод КДА не має обмежень, пов'язаних з наявністю кількох шарів або скінченністю товщини кристала.

Для опису (параметризації) діелектричної функції кристалічних твердих тіл, що мають дипольно-активні коливання, розвинуто кілька феноменологічних моделей.

Модель невзаємодіючих гармонічних осциляторів [15] (адитивна модель) для параметризації діелектричної функції використовує значення високочастотної діелектричної проникності ϵ_∞ та 3 параметри кожного ІЧ-активного коливання: ω_j , S_j , Γ_j - частоту коливань, силу та загасання j -го осцилятора, відповідно:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{Tj}^2 S_j}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j}. \quad (1)$$

Чотирипараметрична напівквантова (факторизована) модель [16–18] для врахування внеску кожного осцилятора використовує значення частот його поперечних та поздовжніх оптичних коливань ω_{Tj} , ω_{Lj} та їхні загасання Γ_{Tj} , Γ_{Lj} , чим враховується, що час життя поперечного та поздовжнього оптичних фононів може бути істотно різним:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{Lj}}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{Tj}}. \quad (2)$$

При $\Gamma_{Tj} = \Gamma_{Lj}$ ця модель еквівалентна моделі гармонічних осциляторів, а зв'язок між ω_{Tj} та ω_{Lj} може бути описаний співвідношенням Ліддена-Сакса-Теллера. Застосування цієї моделі виправдане, якщо величини ТО-ЛО розщеплення більші за величини Γ_{Tj} , Γ_{Lj} і частоти ω_{Tj} , ω_{Lj} можуть бути визначені експериментально (наприклад, за спектрами КРС або ІЧ пропускання/відбивання).

У деяких випадках для опису діелектричної функції частково розупорядкованих кристалічних твердих тіл може бути застосована модель, яка враховує статистичний розподіл (розмиття) деяких параметрів ансамблю осциляторів (див., напр., [19, 20]).

Відомо [21], що в молекулярних кристалах внутрішньомолекулярні взаємодії (зумовлені

переважно ковалентними зв'язками) набагато сильніші, ніж міжмолекулярні взаємодії, в основі яких лежать сили Ван дер Ваальса. Водночас окремі їх групи та молекули пов'язані одна з одною численними водневими зв'язками, частка водневих зв'язків у кристалі становить понад 60 % [22]). Водневі взаємодії в кристалі можуть значно перевищувати сили Ван дер Ваальса. Водневі зв'язки сильно іонні, але їхня енергія приблизно на порядок менша за енергію ковалентних зв'язків. Тому частоти коливань ґратки набагато нижчі за частоти внутрішньомолекулярних коливань. Крім того, як відомо з літератури (див., наприклад, [18] для кристала мета-нітроаніліну), в молекулярних кристалів величини ТО-ЛО розщеплення для більшості коливань становлять 0,1-3 см^{-1} , тоді як параметр загасання 5-15 см^{-1} . Тому, враховуючи також оптичну анізотропію кристала, для опису діелектричної функції β -Ala нами була застосована модель невзаємодіючих (гармонічних) осциляторів у вигляді

$$\epsilon^\alpha(\omega) = \epsilon_\infty^\alpha + \sum_j \frac{\omega_{Tj}^{\alpha 2} S_j^\alpha}{\omega_{Tj}^{\alpha 2} - \omega^2 - i\omega\Gamma_j^\alpha}, \quad (3)$$

де індекс $\alpha = a, b, c$ визначає напрям коливань вектора електричного поля падаючої електромагнітної хвилі відносно кристалографічних осей анізотропного кристала; ϵ_∞^α - високочастотна діелектрична проникність для відповідного напрямку в кристалі; ω_{Tj}^α , S_j^α , Γ_j^α - частота, сила та параметр загасання j -го осцилятора, активного в даній поляризації, відповідно.

У роботі [7] нами на основі теоретико-групового аналізу та кореляційних діаграм було проведено віднесення типів коливань β -Ala, що спостерігаються у спектрах КРС монокристалічного зразка та 14 пропускання порошку β -Ala в матриці KBr. У процесі такого віднесення можуть виникати певні труднощі. По-перше, у спектрах пропускання наявні смуги (особливо в області 2000-5300 см^{-1}), викликані збудженням обертонів та комбінованих смуг. По-друге, вимірювання спектра пропускання монокристала пов'язане з певними технічними труднощами отримання тонкої (порядку кількох мікронів) монокристалічної пластинки. Тому в таких випадках переважно звертаються до методу виготовлення таблеток, коли в прозору матрицю запресовують невелику кількість (порядку 1 %) подрібненого досліджуваного матеріалу. Але точне визначення частот коливань кристала за спектрами пропускання його порошку повинно враховувати збудження поверхневих мод (зокрема моди Фрьоліха) у мікрочастинках [23]. Це призводить до зсуву частоти, на якій спостері-

гається збудження, з частоти ω_T до частоти ω_S ($\omega_T < \omega_S < \omega_L$), для якої виконується умова $\epsilon_{\beta\text{-Ala}}(\omega_S) = -2\epsilon_{\text{matrix}}$ (тут ϵ_{matrix} – діелектрична проникність матеріалу матриці, оточуючого середовища) [24]. Крім того, треба враховувати, що молекулярні кристали, зокрема $\beta\text{-Ala}$, L-Ala , L-His , є анізотропними і їхні оптичні властивості характеризуються тензором діелектричної проникності. У суміші, з якої виготовлено таблетку, мікрочастинки орієнтовані хаотично, тому в спектрі пропускання одночасно проявлятимуться смуги, що відповідають різним можливим орієнтаціям кристала. При вимірюванні ж відбивання від монокристала спостерігаються збудження лише дипольно-активних коливань, без обертонів та комбінованих смуг, а завдяки поляризованому світлу фіксуються коливання, що поляризовані в певній площині. Тому можна очікувати, що вимірювання поляризованих спектрів відбивання анізотропного кристала та пропускання порошку цього матеріалу даватимуть взаємодоповнюючу інформацію про дипольно-активні коливання кристалічної ґратки цього кристала і дадуть змогу з достатньою точністю визначити діелектричну функцію кристала та провести віднесення типів коливань.

Підготовка зразків і техніка експерименту

Монокристали $\beta\text{-Ala}$ вирощували триразовою перекристалізацією з насиченого водного розчину хімічно чистого порошкоподібного $\beta\text{-Ala}$. У подальшому їх висушували у вакуумованому термостаті при температурі 340 К. Для дослідження спектрів відбивання використано монокристали $\beta\text{-Ala}$ завтовшки 2-5 мм, а для спектрів пропускання – порошок $\beta\text{-Ala}$, запресований у матрицю KBr або CsI . $\beta\text{-Ala}$, KBr та CsI подрібнювались в агатовій ступці, змішувались у пропорції 0,7 мг $\beta\text{-Ala}$ та 500 мг матеріалу матриці й пресувались у кільці діаметром 20 мм.

Орієнтація кристалів при вимірюванні спектрів відбивання фіксувалась, як зображено на рис. 1. Спектри відбивання вимірювались від

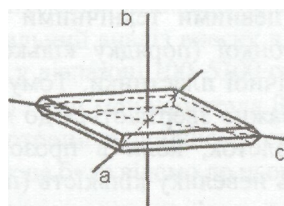


Рис. 1. Зовнішній вигляд кристала $\beta\text{-Ala}$. Кристалографічні осі позначені літерами a , b , c . Стала кристалічної ґратки вздовж відповідних осей становить: $a = 0,887$ нм, $b = 1,381$ нм, $c = 0,607$ нм. Вектор падаючого поля E в експерименті був паралельний або до осі a , або до осі c .

отриманої сколюванням площини слоїстості кристала ([010] відповідно до даних [11]). Поляризація падаючої хвилі була такою, що напрям коливань електричного вектора поля був паралельним до великої (c) або малої (a) діагоналі кристала.

14 спектри відбивання та пропускання в діапазоні $380\text{--}5300$ cm^{-1} були отримані на фур'є-спектрометрі IFS-48 (Bruker) з роздільною здатністю $0,2$ cm^{-1} та з точністю визначення хвильового числа $0,01$ cm^{-1} . У діапазоні $100\text{--}500$ cm^{-1} вимірювання проводились на ґратковому спектрометрі КСДИ-82 (ЛОМО), обладнаному оптико-акустичним фотоприймачем. В експерименті був використаний плівковий поліетиленовий поляризатор. Кут падіння світла в стандартній приставці на відбивання ИПО-22 (ЛОМО) був близьким до нормального і становив $16,5^\circ$. Усі виміри проводились при кімнатній температурі.

Результати та обговорення

На рис. 2 та рис. 3 наведено експериментальні виміряні спектри відбивання від монокристала $\beta\text{-Ala}$ в поляризованому світлі та спектри пропускання порошку цього матеріалу в прозорих для даного спектрального діапазону матрицях і відповідні розрахункові спектри. Розрахунок спектрів відбивання та пропускання проводився матричним методом [24] з урахуванням відбивання від задньої грані, а діелектрична проникність кристала розраховувалася за формулою (3). Розрахунок спектра пропускання таблетки враховував композитну мікроструктуру середовища згідно з симетричним наближенням ефективного середовища Бругемана (див., напр., [26]):

$$f_1 \frac{\epsilon_{\beta\text{-Ala}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\beta\text{-Ala}} + 2\epsilon_{\text{eff}}} + f_2 \frac{\epsilon_{\text{matrix}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{matrix}} + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0. \quad (4)$$

Тут ϵ_{eff} – ефективна діелектрична проникність композитного середовища, яке утворене компонентами з діелектричними проникностями $\epsilon_{\beta\text{-Ala}}$ та ϵ_{matrix} і об'ємний вміст яких – f_1 та f_2 (причому $f_1 + f_2 = 1$).

Аналіз та порівняння експериментальних і розрахункових результатів свідчить, що застосована модель діелектричної функції монокристала $\beta\text{-Ala}$ адекватно описує його оптичну поведінку в області коливальних збуджень кристалічної ґратки та внутрішньомолекулярних коливань. Параметри осциляторів, що отримані з підганяння спектрів відбивання у двох орієнтаціях кристала та частоти мінімумів смуг у спектрах пропускання, наведено в табл. 1. Як бачимо, отримані значення для високочастотної діелек-

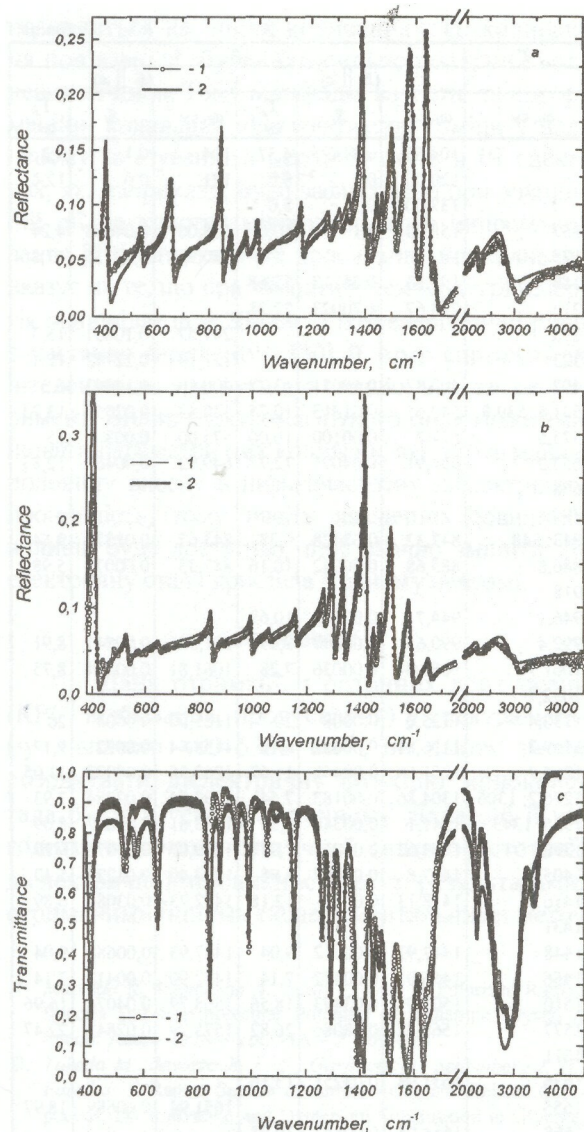


Рис. 2. Спектри відбивання монокристала β -Ala в поляризованому світлі для двох орієнтацій зразка: ($E \parallel c$) - (a), ($E \parallel a$) - (b) та неполяризовані спектри пропускання порошку β -Ala в матриці KBr - (c) у спектральному діапазоні 400-5300 cm^{-1} . Експеримент - (криві 1), розрахунок - (криві 2)

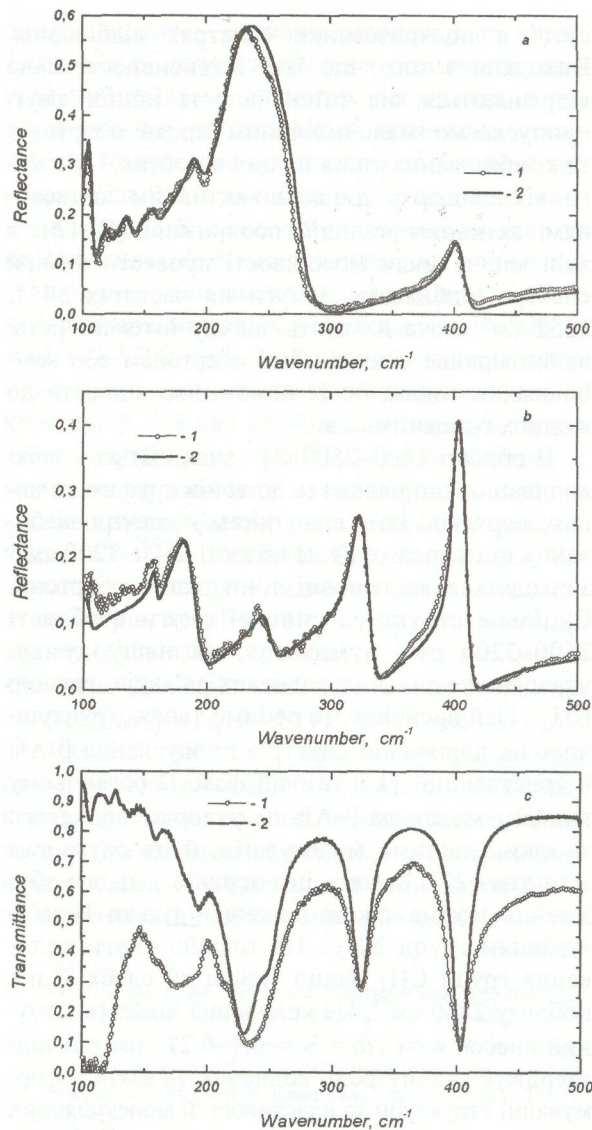


Рис. 3. Спектри відбивання монокристала β -Ala в поляризованому світлі для двох орієнтацій зразка: ($E \parallel c$) - (a), ($E \parallel a$) - (b) та неполяризовані спектри пропускання порошку β -Ala в матриці CsI - (c) у спектральному діапазоні 100-500 cm^{-1} . Експеримент - (криві 1), розрахунок - (криві 2)

тричної проникності ϵ^a та ϵ^c відрізняються дуже мало й дорівнюють 2,52-2,53. У даному випадку під високими частотами прийнято розуміти частоти, вищі за частоти внутрішньомолекулярних коливань та коливань кристалічної ґратки, але нижчі за частоти, пов'язані з електронними та екситонними збудженнями, тобто 20000-5000 cm^{-1} .

Як відомо, KBr може бути застосований як матриця для вимірювання спектрів пропускання приблизно до 400 cm^{-1} , оскільки для нижчих частот він непрозорий. Щоб отримати спектр пропускання порошку β -Ala в області до 100 cm^{-1} , було спресовано аналогічні таблетки в матриці CsI. Експериментальні спектри пропускання по-

рошку β -Ala в цих матрицях наведено на рис. 2с та рис. 3с. Добре узгодження експериментальних спектрів пропускання з розрахунком за параметрами, отриманими зі спектрів відбивання, свідчить про коректний розв'язок оберненої задачі спектроскопії і застосування методу КДА та рівняння (3) для опису діелектричної проникності молекулярного кристала β -Ala. Півширина смуги в спектрі пропускання дорівнює величині параметра загасання Γ^a . Спектр пропускання дійсно утворюється як суперпозиція пропускання хаотично орієнтованих мікрочастин β -Ala. Спостерігаємо також смуги у вимірюваному спектрі пропускання порошку β -Ala (на частотах 1611, 1431, 918, 799, 668 cm^{-1}), які від-

сутні в поляризованих спектрах відбивання. Виходячи з того, що їхні інтенсивності мало відрізняються від інтенсивності інших смуг, припускаємо малоімовірним прояв обертонів та комбінованих тонів на цих частотах, і ці смуги відповідають дипольно-активним коливанням, активним в іншій поляризації ($E \parallel b$), в якій ми не мали можливості провести виміри спектра відбивання. Смуги на частотах 3441, 2252 см^{-1} хоча й мають значну інтенсивність, найімовірніше відповідають обертонам або комбінованим тонам, бо їх неможливо віднести до жодних основних мод.

В області 1800-2500 см^{-1} знаходяться слабкі коливання, що належать до тонів другого та вищих порядків, їхня відсутність у спектрі відбивання підтверджує це. В області 2500-3200 см^{-1} знаходяться як основні тони, так і обертони. Суцільна структура сильної смуги в області 2500-3200 см^{-1} зумовлена, на нашу думку, утворенням сильних водневих зв'язків, групою NH_3^+ . Цей висновок ми робимо також, ґрунтуючись на порівнянні спектрів пропускання $\beta\text{-Ala}$ в кристалічній та в газовій фазі. В останньому випадку молекула $\beta\text{-Ala}$ не утворює водневого зв'язку з іншими молекулами, й ця смуга там відсутня [27]. Значну інтенсивність цього збудження можна також пояснити тільки Н-зв'язуванням групи NH_3^+ . На тлі цієї смуги коливання групи CH_3 видно тільки як слабкий пік поблизу 2850 см^{-1} . Це коливання вносить істотний внесок в ϵ ($\Delta\epsilon = S_j = 0,1-0,2$) і ще раз підтверджує значну роль водневих зв'язків у формуванні структури та властивостей молекулярних кристалів взагалі та кристала $\beta\text{-Ala}$ зокрема.

Відомо [15], що $\epsilon_0^a = \epsilon_{00}^a + \sum S_j^a$. Підсумовуючи сили осциляторів для кожної орієнтації кристала, наведені в табл. 1, отримуємо $\sum S_j^a = 3,369$, а $\sum S_j^0 = 1,489$, тобто $\epsilon_0^c = 5,9$ та $\epsilon_0^a = 4,01$. Зауважимо, що основний внесок у значення статичної діелектричної проникності для орієнтації ($E \parallel c$) дає низькочастотне коливання з частотою 218,6 см^{-1} (його сила $S_j = 1,7$).

Попередні вимірювання, виконані нами методом резонаторних втрат, на частоті $f = 3 - 6$ GHz дали значення для $\alpha\text{-Gly}$: $\epsilon' = 22,1 \pm 0,5$, $\text{tg } \delta = 0,03 \pm 0,005$ та для $\beta\text{-Ala}$: $\epsilon' = 3,2 \pm 0,01$, $\text{tg } \delta = 0,07 \pm 0,005$. Вимірювання $\beta\text{-Ala}$, проведені в Харкові, на частоті 60 GHz дали значення $\epsilon' = 5,3 \pm 0,1$ в одному напрямі для площини кристала [010], а для другого напрямку в тій самій площині $\epsilon' = 4,0 \pm 0,1$ [10]. Як бачимо з порівняння експериментальних даних, отриманих на мікрохвильових частотах, та розрахунків на основі 14 спектрів з урахуванням внеску низькочастотних мод, отримується добре узго-

Таблиця 1

T	R					
	$(E \parallel c)$			$(E \parallel a)$		
$\omega_j, \text{см}^{-1}$	$\omega_j, \text{см}^{-1}$	S_j	$\Gamma_j, \text{см}^{-1}$	$\omega_j, \text{см}^{-1}$	S_j	$\Gamma_j, \text{см}^{-1}$
	104,83	0,41473	4,37	104	0,1	7,3
	120,00	0,1	8,0	121	0,0	12,4
	137,00	0,1	8,0			
157	158,00	0,1	10,0	158,00	0,04688	4,24
175				180,95	0,49735	17,8
188	191,13	0,36112	13,68			
213	218,67	1,70023	22,28			
233				247,57	0,10851	15,3
323				321,19	0,22742	12,4
402	400,87	0,10071	13,72	400,10	0,14063	6,3
531,4; 539,8	540,65	0,01313	10,75	530,43	0,02051	13,73
575,5	574,7	0,00100	10,00	575,00	0,003	15
654,3	654,91	0,04091	12,73	649,92	0,00467	12,83
668						
799						
843; 848	847,32	0,02428	6,33	843,62	0,01378	9,54
886,8	885,68	0,00942	10,16	887,35	0,00075	5,98
918						
946,1	944,7	0,00642	10,69			
992,4	990,65	0,00843	9,05	991,59	0,00841	8,91
1061,7	1060,04	0,00036	7,28	1061,81	0,00194	8,73
1092,7						
1130,4	1125,0	0,0008	20	1125,00	0,0008	20
1159,3	1156,81	0,00682	6,72	1158,64	0,00721	9,17
1264,7	1261,58	0,00441	11,67	1263,56	0,00922	11,05
1296,2; 1306	1304,86	0,00183	7,54	1293,64	0,02284	7,93
1335; 1343	1341,1	0,00348	9,59	1333,61	0,01647	8,09
1392	1389,62	0,03217	7,97	1389,07	0,01076	9,79
1405	1402,8	0,00407	4,98	1403,40	0,01227	5,12
1416	1418,13	0,005	12,18	1412,73	0,03084	6,89
1431						
1448	1447,93	0,00612	9,04	1447,93	0,00685	9,04
1466	1466,01	0,00412	7,14	1472,90	0,00412	7,14
1510	1503,97	0,03493	18,56	1508,79	0,04074	16,96
1577	1568,82	0,08086	26,82	1575,29	0,02847	22,47
1611						
1636	1631,98	0,03251	13,16			
1655				1651,94	0,00689	18,97
1668	1664,04	0,00842	19,45			
2212	2212,00	0,010	90,0	2212,00	0,01000	90,0
2252						
2848	2758,13	0,15282	400,9	2836,54	0,10788	431,5
3441						

дження для ϵ_0 . Для ϵ_0^a значення 4,01, отримане з наших розрахунків, теж добре узгоджується з експериментальними даними, отриманими вимірюваннями на мікрохвильових частотах. Взагалі причинами неузгоджень даних може бути як неточність використовуваних моделей, так і дефектність кристалів. Наприклад, наявність мікропорожнин та інших дефектів може зменшувати значення ϵ_0 на 0,1-0,5, як ми бачимо з вимірювань у мікрохвильовому діапазоні.

Відомо, що час життя електронних та коливальних станів може значно змінюватись в електромагнітних полях [28]. У низькочастотній ділянці спектра амінокислоти знаходяться коливання (321, 218, 191, 180 см^{-1}), які дають значний внесок в ϵ і є сильно поляризованими. Навіть незначне їхнє збудження, ймовірно, повинно призводити до перерозподілу заселення рівнів і

позначитись на інших коливаннях. Ці коливання пов'язані зі збуренням сильно полярних водневих зв'язків. Тому відповідні валентні та деформаційні коливання «відчуватимуть» зміни у водневому зв'язуванні й проявлятимуть в 14 спектрах, як, наприклад, було зафіксовано при зовнішній дії на кристал мікрохвильового випромінювання [29]. Енергетичне положення цих коливань вказує на те, що при кімнатній температурі (енергія відповідає $\omega = 200 \text{ cm}^{-1}$) їхні енергетичні рівні є частково заселеними [30] й тому справжня їх інтенсивність має бути ще вищою, ніж дає експеримент. Вплив електромагнітного поля може змінювати параметри цих коливань, які дають майже половину внеску в низькочастотну діелектричну проникність, тому навіть незначних зовнішніх впливів буде достатньо, щоб значно змінити діелектричну сталу кристала в даному напрямі.

Висновки

Дані, отримані, з оптичних досліджень (КРС, відбивання, пропускання) у спектральному діапазоні $400\text{--}5300 \text{ cm}^{-1}$, не дають змоги розрахувати діелектричну функцію монокристала β -Ala в усьому оптичному діапазоні й узгодити величину статичної (низькочастотної) діелектричної проникності ϵ_0 з результатами, отриманими іншими експериментальними мето-

дами, зокрема - методом резонаторних втрат. Тому цілком логічним виглядає розширити спектральний діапазон оптичних досліджень в область нижчих частот. Нами проведено дослідження поляризованих спектрів відбивання монокристала β -Ala для двох орієнтацій електричного вектора E падаючого випромінювання та пропускання хаотично орієнтованих мікрокристаліків цієї амінокислоти у відповідних хімічно нейтральних матрицях у спектральному діапазоні $100\text{--}5300 \text{ cm}^{-1}$. З вимірених спектрів отримано компоненти діелектричної функції монокристала β -Ala для коливань вектора електричного поля ($E \parallel a$) та ($E \parallel c$) і апроксимовано їх моделлю гармонічних осциляторів, визначено відповідні параметри осциляторів. У низькочастотній області кристал бета-аланіну має 14-активні коливання з відносно високою силою осциляторів, котрі ми відносимо до збудження водневих зв'язків кристалічної ґратки монокристала. Для орієнтації ($E \parallel c$) це коливання на частотах 401 , 218 та 191 cm^{-1} , а для ($E \parallel a$) - це 400 , 321 , 180 cm^{-1} . Врахування параметрів цих коливань дає змогу узгодити в межах експериментальної похибки величини низькочастотних діелектричних констант ϵ_0 , отриманих незалежними експериментальними методами, й пояснити значну анізотропію цієї величини.

1. Machida K, Kagayama A., Saito Y., Una T. Polarized Raman Spectra and Intermolecular Potential of L-alanine Crystal // *Spectr. Acta*.- 1978.- Vol. 34A.- P. 909-914.
2. Takeda M., Javazzo R. E. S., Garfincel D., Scheinberg I. IL, Edsall J. T. Raman Spectra of Amino Acids and Related Compounds. IX. Ionization and Deuterium Substitution in Glycine, Alanine, β -alanine // *J. Am. Chem. Soc.* - 1958- Vol. 80.- P.3813-3818.
3. Shrader D. Raman: Infrared Atlas of Organic Compounds-VerlagChemic. Weinheim., Germany- 1989- 1226 p.
4. Leifer A., Lippincott E. R. The Infrared Spectra of Some Amino acids // *J. Am. Chem. Soc.*- 1957.- Vol. 79.- P. 5098,
5. Pearson J. F., Slifkin M. A. Infrared Spectra of Amino Acids and Dipeptides // *Spectrochim. Acta*- 1972- Vol. 28A- № 12.- P. 2403.
6. Berezhinsky L. I., Dovbeshko G. I., Lisitsa M. P., Litvinov G. S. Vibrational Spectra of Crystalline β -alanine // *Spectrochimica Acta*- 1998- Vol. 54A.-P. 349.
7. Dovbeshko G. I., Berezhinsky L. I. Low Frequency Vibrational Spectra of Some Amino Acids // *J. Mol. Structure*- 1998.- Vol. 450.-P. 121.
8. Berezhinsky L. /., Dovbeshko G. L., Talik E., Wozniak K., Zawada K., Bukowska I. Electron and Vibrational Spectra of β -alanine Single Crystal: New Data from ESCA, Raman and FTIR Spectroscopy // *Functional Materials*- 2000- Vol. 7- № 4.- P. 722-725.
9. Dovbeshko G., Berezhinsky L., Pashchuk O., Sekirin I. Можлива роль біфуркованих водневих зв'язків у формуванні низькочастотних спектрів амінокислот // *Ukr. Fiz. Zhurn*- 2001.- Vol. 46-№ 5-6-P. 541-545.
10. Makeev Yu. G., Motomenko A. P., Ermak G. P., Dovbeshko G. I. Диелектрическая проницаемость кристалла β -аланина в микроволновом диапазоне // *Биофизический вестник*- 2001.-Т. 2 (9).-№ 528.-С. 83-85.
11. Jose P., Pant L. M. The crystal and molecular of β -alanine // *ActaCrystallogr.*- 1965-Vol. 18.-№ 7.-P. 806-810.
12. Довбешко Г. И., Бережинский Л. И., Лисица М. П., Литвинов Г. С., Машовец В. П. Колебательные спектры кристаллического β -аланина // *Квантовая Электроника*.— 1994.— Вып. 46.- С. 96.
13. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров.- М.: Наука, 1977-240 с.
14. Litvinov G. S., Berezhinsky L. I., Lisitsa M. P. Millimeter Wave Radiation Effect on β -alanine Vibration Spectra // *Molecular Mat*- 1993- Vol. 87.-P. 215-219.
15. Born M. Wolfe E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. 6-th ed. Oxford. New York. Pergamon Press. 1980. 794 p.
16. Gervais F., Piriou B. Anharmonicity in Several-Polar-Mode Crystals: Adjusting Phonon Self-Energy of LO and TO Modes in Al_2O_3 and TiO_2 to Fit Infrared Reflectivity // *J. Phys. C: Solid St. Phys*- 1974.- Vol. 7.-№ 13.-P. 2374-2386.
17. Merten L., Borstel G. Theory of damped polaritons // *Z. Naturforsch.*- 1972- Vol. 27A.-P. 1792.
18. Szostak M. M., Le Calve N., Romain F., Pasquier B. LO-TO Splittings, Effective Charges and Interactions in Electro-Optic Meta-Nitroaniline Crystal as Studied by Polarized IR Reflection and Transmission Spectra // *Chem. Phys*- 1994- Vol. 187.-P. 373-380.
19. Lynch D. K. A New Model for the IR Dielectric Function of Amorphous Materials // *Astrophys. Journ*- 1996- Vol. 467.- P. 894-898.
20. Коншечев Ю. И., Макарова Е. Г. О моделях дисперсионной проницаемости в дисперсионном анализе спектров отражения // *Опт. Спектр*- 1987-Т. 63-Вып. 1.-С. 147-153.
21. Turrell G. Infrared and Raman spectra of crystals. Academic Press. London and New York. 1972. 384 p.
22. Zaenger W. Hydrogen bonding in biological molecules.— Springer-Verlag, 1991- 563 p.

23. Брыксин В. В., Гербиштейн Ю. М., Мирлин Д. М. Оптические эффекты, обусловленные поверхностными колебаниями в щелочно-галлоидных кристаллах // ФТТ.- 1971-Т. 13.-Вып. 6.-С. 1603-1610.
24. Genzel L, Martin T.P. Infrared absorption in small ionic crystals //Phys.Stat.Sol.- 1972.-V. 51(b).-P. 91-106.
25. El-Gohary A. R., Parker T. J., Reg N., Tilley D. R, Dobson P. J., Hilton D., Faxon C. T. R Observation of Surface Phonon-polaritons on a MQW Specimen by Attenuated Total Reflection Spectroscopy // Semicond. Sci. Techn.-1989.-Vol. 4.-№ 5.-P. 388-392.
26. Венгер Є. Ф., Гончаренко А. В., Дмитрук М. Л. Оптика малих частинок та дисперсних середовищ.— К.: Наукова думка, 1999-347 с.
27. Иванов О. Ю. Молекулярна структура та термодинамічні параметри ізомерних переходів домішкових біоорганічних молекул, конденсованих у низькотемпературних матрицях інертних газів. Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук- Харків, 1999.-20с.
28. Амелькин С. В., Ораевский А. Н. Многофотонное возбуждение колебаний молекул в электрическом поле // Труды ФИАИ.-1988.-С. 178.
29. Dovbeshko G. L, Litvinov G. S., Berezhinsky L. I., Lisitsa M. P. Millimeter Wave Radiation Effect on β -alanine Vibration Spectra//MolecularMat- 1993-V. 87.-P. 215-219.
30. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия- М.: Гос. изд. физ.-мат. л-ры, 1962-892 с.

G. I. Dovbeshko, O. V. Grydyakina, V. R. Romanyuk

DIELECTRIC FUNCTION OF MONOCRYSTAL β -ALA: THE ROLE OF LOW-FREQUENCY MODES

Dielectric function of β -Ala monocrystal was investigated in the spectral region of 2-100 μm . Polarized IR reflectance and transmittance spectra of monocrystal and its powder was measured. Dielectric response function obtained from reflectance spectra by classical dispersion analysis and approximated by harmonic multi-oscillator model. There is shown that one can reach the agreement between value of static dielectric constant of β -Ala obtained from optical and microwave experiments only taking into account the low-frequency vibrational modes. These modes are the H-bonded vibrations of monocrystal lattice.