

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И МИГРАЦИЯ МАТРИЧНО ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ Hg_2Cl_2

Б.С.Задохин, М.Ф.Лимонов, Ю.Ф.Марков, В.П.Петрановский

В СКР молекул Hg_2Cl_2 , изолированных в полостях цеолитов, обнаружено проявление трансляционных колебаний, обусловленное понижением размерности объектов по сравнению с трехмерными кристаллами. Наблюдались также эффекты миграции и упорядочения молекул Hg_2Cl_2 в цеолитных матрицах.

Для изучения влияния размерных эффектов на колебательные спектры твердых тел удобным объектом представляется каломель Hg_2Cl_2 , обладающая простой кристаллической структурой и очень интенсивными спектрами комбинационного рассеяния (СКР) света. При $T = 300$ К кристаллы Hg_2Cl_2 характеризуются объемноцентрированной тетрагональной решеткой симметрии D_{4h}^{17} с одной линейной молекулой $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Cl}$ в примитивной ячейке. Колебательные спектры первого и второго порядков объемных монокристаллов Hg_2Cl_2 подробно исследованы методами комбинационного рассеяния света¹⁻³ и инфракрасной спектроскопии^{4,5}. Так, в СКР первого порядка кристаллов Hg_2Cl_2 теоретически разрешены и экспериментально наблюдаются (рис.1) четыре колебания: два дважды вырожденных симметрии $Eg(zx, zy)$ (ν_1 - межмолекулярное либрационное колебание, ν_2 - деформационное) и два полносимметричных валентных колебания симметрии $A_{1g}(xx, yy, zz)$ (ν_3 - соответствует смещениям $\text{Hg} - \text{Hg}$, ν_4 - смещениям $\text{Hg} - \text{Cl}$).

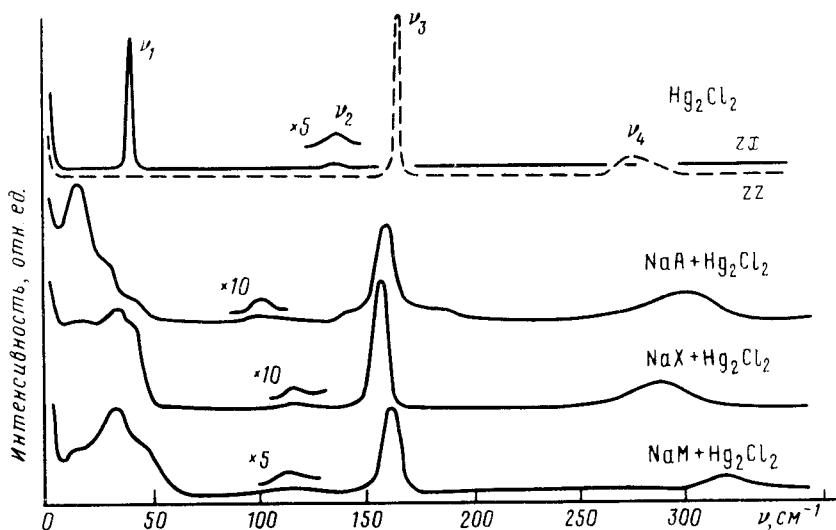


Рис. 1. Поляризованные СКР монокристаллов Hg_2Cl_2 и СКР систем цеолит + Hg_2Cl_2 при $T = 300$ К

Переход от трехмерных кристаллов каломели к одномерным (цепочки молекул Hg_2Cl_2) и нольмерным (практически изолированные молекулы Hg_2Cl_2) объектам осуществлялся путем введения этих молекул в инертные матрицы цеолитов-алюмосиликатные каркасные структуры со строго периодической системой каналов либо полостей. Для выделения возможных эффектов, обусловленных наличием матрицы, в настоящей работе использовались цеолиты трех типов - NaA , NaX , NaM .

структур которых подробно описаны в ⁶. Цеолит NaA обладает кубической симметрией и содержит полости, близкие по форме к сферическим с диаметром 11,4 Å, соединенные окнами 4,2 Å. Цеолит NaX имеет решетку типа алмаза с полостями диаметром 12 – 13 Å, соединенными окнами 8 – 9 Å. Концентрация полостей этих цеолитов составляет $\approx 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Цеолит NaM характеризуется системой параллельных каналов, близких по форме к цилиндрическим с диаметром ≈ 7 Å и длиной, ограниченной размерами кристалла. Заполнение цеолитов (использовался порошок, состоящий из синтезированных монокристаллов размером 20-100 мкм) каломелю осуществлялся путем адсорбции молекул Hg₂Cl₂ из газовой фазы. Размер молекулы Hg₂Cl₂ - 10,9 Å. Заполнение производилось из расчета 1 молекула на 1 полость.

1. Внутримолекулярные колебания. СКР образцов цеолит-Hg₂Cl₂ исследовались на тройном раман-спектрометре Z – 24 (DILOR) с Ar-лазером в температурном интервале 77-600 К. Полученные СКР приведены на рис.1, а значения частот указаны в таблице. Учитывая четкую аналогию всех четырех спектров на рис.1 можно уверенно интерпретировать по три линии в СКР систем цеолит + Hg₂Cl₂, соответствующие колебаниям ν_2 – ν_4 кристаллической каломели (см. таблицу). Отметим, что собственный СКР цеолитов крайне слаб и в приведенной на рис.1 шкале интенсивностей не проявляется. Из таблицы следует, что частоты молекул Hg₂Cl₂, изолированных в трех матрицах (как с различными сферическим, так и с цилиндрическими полостями) смешены относительно частот монокристаллов Hg₂Cl₂, одинаково: ν_2 и ν_3 уменьшаются, ν_4 возрастает. Особенno важен пример NaM + Hg₂Cl₂, когда молекула находится во внешнем силовом поле, которое в первом приближении можно считать цилиндрически симметричным и, следовательно, оказывающим минимальное воздействие на валентные колебания – смещения атомов вдоль оси молекул. Учитывая все это, можно считать, что полученные частоты (усредненные значения $\nu_2 \approx 110$ см⁻¹, $\nu_3 \approx 162$ см⁻¹, $\nu_4 \approx 310$ см⁻¹) близки к частотам свободной молекулы Hg₂Cl₂, которые ранее не определялись ни экспериментально, ни теоретически. Более того, сам факт наблюдения в данных экспериментальных колебаний, соответствующих связям Hg – Hg и Hg – Cl, решает положительно существовавший до сих пор ^{7,8} вопрос о стабильности отдельной молекулы Hg₂Cl₂.

Значения частот СКР первого порядка монокристаллов Hg₂Cl₂ и систем цеолит + Hg₂Cl₂, в см⁻¹

Система	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Hg ₂ Cl ₂	40	137	167	275
NaA + Hg ₂ Cl ₂	15, 30, 41	98	141, 161, 179 либо 162	300
NaX + Hg ₂ Cl ₂	15, 35, 41	116	158	294
NaM + Hg ₂ Cl ₂	16, 34, 46	113	164	320

2. Размерные эффекты в низкочастотных СКР. На рис.2 представлены СКР образцов цеолит + Hg₂Cl₂ в стоксовой и антистоксовой областях спектра. Низкий уровень рассеянного света в спектрометре позволил исследовать СКР вплоть до самых низких частот ≈ 5 см⁻¹ и выделить по три низкочастотные линии (см.таблицу), в то время как в СКР первого порядка кристаллов в этом диапазоне присутствует лишь одна интенсивная узкая линия $\nu_1 = 40$ см⁻¹ с полушириной $\Delta\nu_1 \approx 1,5$ см⁻¹, отвечающая межмолекулярному либрационному колебанию. Сравнимая интенсивность низкочастотных линий с линиями соответствующим внутримолекулярным колебаниям цеолит + Hg₂Cl₂, (см. рис.1), а

также исследования температурных зависимостей этих линий позволяет сделать вывод об их принадлежности к СКР первого порядка.

Наиболее вероятной интерпретацией этих линий является их связь с трансляционными и ориентационными колебаниями молекул Hg_2Cl_2 относительно цеолитной матрицы либо друг относительно друга. В упорядоченном объемном кристалле колебания такого типа являются акустическими и запрещены правилами отбора по импульсу в СКР первого порядка. Однако при понижении размерности, т.е. при переходе от трехмерного кристалла к ансамблю слабовзаимодействующих либо вообще изолированных молекул "кристаллические" правила отбора нарушаются и проявление таких колебаний в СКР первого порядка становится возможным. Две наиболее низкочастотные линии ≈ 15 и 30 см^{-1} могут быть обусловлены поперечными и продольными трансляционными колебаниями молекул, а более слабая линия $\approx 40 \text{ см}^{-1}$ - ориентационными колебаниями, к которым относятся качания молекул, аналогичные кристаллическим либрационным колебаниям ν_1 .

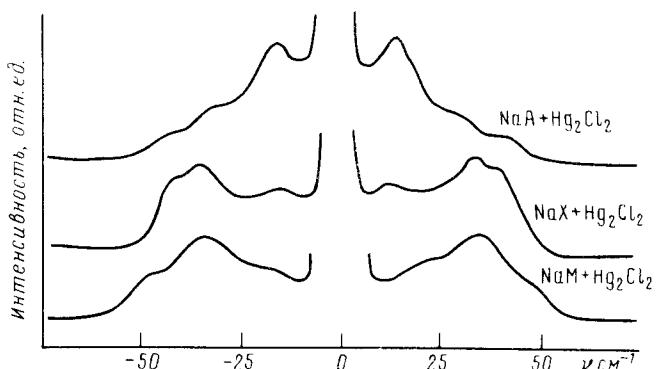


Рис. 2. Низкочастотные СКР систем цеолит + Hg_2Cl_2 в стоксовой и антистоксовой областях спектра при $T = 300 \text{ K}$

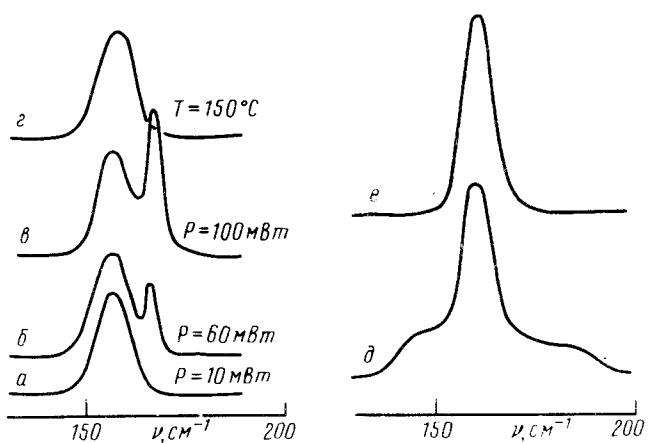


Рис. 3. Трансформация СКР в области колебания ν_3 при нестационарных условиях: *a*-*c* - СКР $\text{NaX} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, при увеличении мощности лазера; *д* - СКР $\text{NaX} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ после нагрева до $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$; *д*, *е*) СКР $\text{NaA} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ до *д* и после *е* термического воздействия. Интенсивности всех спектров нормированы на начальные значения

3. Миграция молекул Hg_2Cl_2 по цеолитным матрицам. Эффект упорядочения. Рассмотрим некоторые качественные изменения в СКР систем цеолит + Hg_2Cl_2 , которые происходят в нестационарных условиях (изменение температуры образца либо мощности зондирующего лазерного излучения). Во-первых, при постепенном увеличении мощности лазера от 10 до 100 мВт (диаметр луча на образце $\sim 100 \text{ мкм}$) в СКР всех систем цеолит + Hg_2Cl_2 появляются и возрастают по интенсивности все четыре узкие линии, соответствующие спектру объемных образцов Hg_2Cl_2 . Рис. 3*a,b,c* демонстрирует такое возгорание кристаллической линии $\nu_3 = 167 \text{ см}^{-1}$ в области колебания $\nu_3 = 158 \text{ см}^{-1}$ системы $\text{NaX} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$.

Появление кристаллических линий связывается с выходом на поверхность цеолитных монокристаллов части молекул Hg_2Cl_2 . Отметим, что простым нагревом образцов такую трансформацию спектров получить не удается: происходит лишь общее ослабление интенсивности СКР цеолит + Hg_2Cl_2 , связанное с уходом молекул из матрицы без фиксации на поверхности. Далее, после понижения мощности лазера, форма спектра соответствующая рис.3 ε , практически не меняется, однако если прогреть такой образец до $T \approx 150^{\circ}C$, СКР вновь принимает первоначальную форму (рис.3 ε), т.е. происходит обратная адсорбция молекул Hg_2Cl_2 .

Другой эффект наблюдался только у системы $NaA + Hg_2Cl_2$. Сразу после ее синтеза в СКР в области колебания ν_3 наблюдался триплет (рис.3 δ , таблица), который можно связать с тремя различными положениями равновесия молекул Hg_2Cl_2 в полостях матрицы NaA . Однако затем в процессе ряда температурных циклов (нагрев-охлаждение) спектр постепенно видоизменялся и в конце концов триплет превратился в одну симметричную линию с частотой $\nu_3 = 162 \text{ см}^{-1}$ (рис.3 ε), причем при последующих экспериментах ее форма уже не изменялась. Следовательно, все молекулы перешли в одно наиболее устойчивое положение равновесия, в результате чего, вероятно, возникает упорядоченная сверхструктура молекул Hg_2Cl_2 в цеолитной матрице.

Авторы благодарят М.О.Буланина и А.А.Каплянского за обсуждение результатов работы.

Литература

1. Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В. и др. ЖЭТФ, 1976, 70, 1429.
2. Барта Ч., Задохин Б.С., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф. Письма в ЖЭТФ, 1977, 26, 480.
3. Задохин Б.С., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф. ФТТ, 1980, 22, 2659.
4. Каплянский А.А., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 212.
5. Барта Ч., Брухман Г.Б., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. Оптика и спектроскопия, 1988, 65, 85.
6. Бреk Д. Цеолитовые молекулы сита. М.:Мир, 1976, с.784.
7. Symposium on Mercury (I) Halides, Liblice, 1976.
8. Proc. of the Second International Symposium on Univalent Mercury Halides, Trutnov, 1989.