

Письма в ЖЭТФ, том 18, вып. 3, стр. 175 – 180

5 августа 1973 г

**О ПРАВИЛАХ ОТБОРА ДЛЯ ИНТЕНСИВНОСТИ
И О ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛИНИЙ
В СПЕКТРАХ РЕЗОНАНСНОГО СПОНТАННОГО
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (РСКР)**

*Я. С. Бобович, И. В. Александров, В. Г. Маслов,
А. Н. Сидоров*

На примере ряда соединений показана возможность возбуждения в спектрах РСКР колебаний, запрещенных обычными правилами отбора. Явление истолковано на основе представлений о смешении электронных состояний. Обнаружены поляризационные аномалии, которые сопоставлены с вырождением нижнего и верхнего электронных состояний и с названным выше явлением.

Известные к настоящему времени спектры СКР в подавляющем числе случаев возбуждались в области прозрачности вещества. Этому усло-

вию удовлетворяет и существующая теория явления. Проникновение падающего излучения внутрь полос собственного поглощения, т. е. резонансное возбуждение СКР, радикально видоизменяют спектральный состав вторичного свечения. Причиной этого, в частности, может быть асимметричность тензора рассеяния, что для многоатомных молекул влечет за собой активизацию некоторых колебаний, запрещенных обычными правилами отбора, и поляризационные аномалии [1]. Дополнительные возможности для отступлений от привычных закономерностей при резонансном варианте возбуждения СКР может внести процесс смещения разных электронных состояний подходящими по симметрии колебаниями, теория которого применительна к СКР рассмотрена в [2, 3]. Экспериментальному изучению данного круга вопросов посвящена настоящая статья.

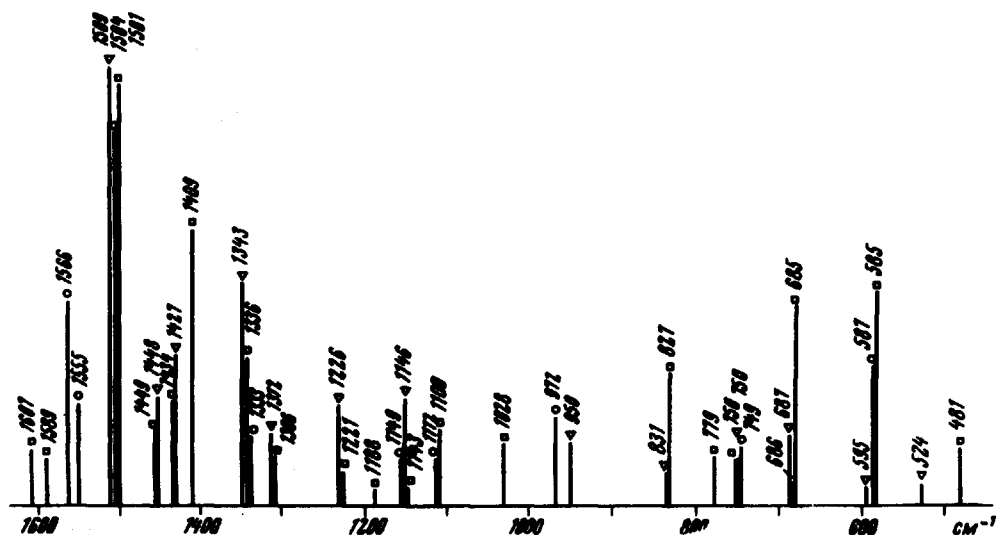


Рис. 1. Схема спектров РСКР кристаллического Mg-ФЦ, возбужденных излучениями 4416 Å (о), 6328 Å (Δ) и 4880 Å (□)

Метод работы заключался в возбуждении спектров РСКР в разных зонах поглощения жидких растворов сложных органических соединений и их молекулярных анионов, а также кристаллических веществ, вводимых в таблетку КВг. Процедура получения анионов описана в [4]. Источниками служили лазеры на He + Ne, Ag⁺ и He + Cd⁺ (длины волн 6328, 4880 и 4416 Å соответственно). Спектры регистрировались на приборах "Кодерг" и ДФС-24. В ряде случаев измерена степень деполяризации линий. При этом возбуждающее излучение оставалось линейно поляризованным.

В результате исследования таблетированных фталоцианина и ряда его металло-комплексов (Mg-ФЦ, Fe-ФЦ и Co-ФЦ) нами выявлено множество линий, очень чувствительных к частоте возбуждающего света. В схематическом виде для Mg-ФЦ спектры показаны на рис. 1.

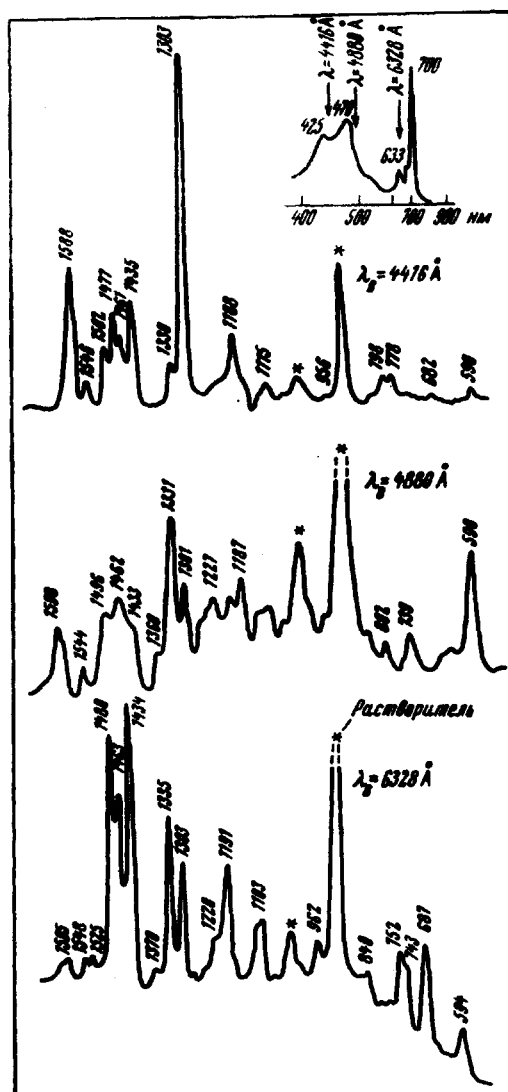


Рис. 2. Спектры РСКР моноанионов $\text{Co}-\Phi\text{Ц}$, возбужденные в разных зонах поглощения. В верхнем правом углу показаны условия возбуждения. Числами обозначена частота колебаний (см^{-1})

Молекулы $\text{Mg}-\Phi\text{Ц}$, как и других его металло-комплексов, имеют симметрию $D4h$. По обычным правилам отбора для них в СКР активны колебания типов A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} и E_g , в то время как в ИК спектрах — колебания A_{2u} и E_u . Следовательно, те и другие спектры не должны содержать общих линий (альтернативный запрет). При возбуждении спектров РСКР излучениями 6328 и 4416 Å это и наблюдается на опыте (рис. 1, результаты работы [5]). Однако в спектре РСКР, полученном от излучения 4880 Å, обнаруживаются линии с частотами 1589 и 1607 см^{-1} , аналоги которых имеются и в ИК поглощении. Так же ведут себя и дру-

гие М–ФЦ. С точки зрения представлений, развитых в работах [2, 3], появление этих линий в спектрах РСКР свидетельствует о способности некоторых колебаний типа A_{2g} или E_g смешивать различные электронные состояния.

Совсем иное соотношение наблюдается между спектрами РСКР и квазилинейчатыми спектрами испускания Mg–ФЦ [6]: они оказываются почти идентичными. Аналогична ситуация и в случае М – порфиринов [7]. Эти результаты, а также теоретический анализ [8], приводят к выводу, что активные в электронно-колебательных спектрах колебания B_{1g} , B_{2g} и A_{2g} также способны эффективно смешивать электронные состояния и тем самым проявляться в спектрах РСКР.

На рис. 2 приведены спектры РСКР растворов моноанионов Со–ФЦ для трех частот возбуждающего света. Можно видеть, что и в этом случае интенсивность ряда линий и самый факт их появления в спектре определяются тем, в какую зону поглощения попало возбуждающее излучение. Чувствительными к этим условиям опыта показали себя самое высокочастотное колебание $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, а также группы линий в области $1502 - 1433 \text{ см}^{-1}$, $1301 - 1335 \text{ см}^{-1}$ и $802 - 590 \text{ см}^{-1}$.

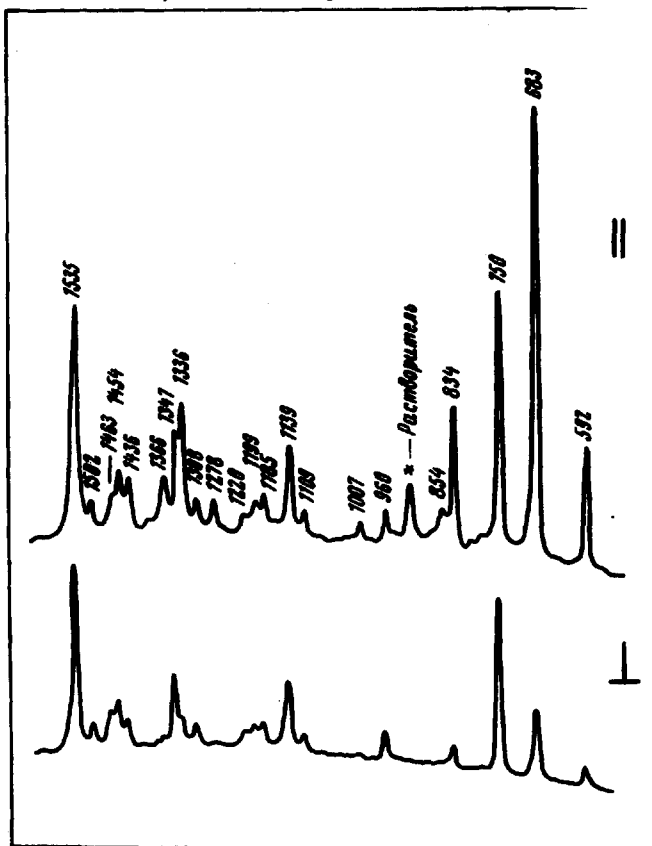


Рис. 3. Поляризационный спектр РСКР Со–ФЦ

Другие примеры того же рода относятся к моно- и дианионам тетрацена. Как и следовало ожидать, их ИК-спектры [9] и спектры РСКР сильно различаются вследствие альтернативного запрета. Однако одна из

интенсивных полос ИК поглощения моноаниона (1383 см^{-1}) почти в точности все же повторяется в РСКР (интенсивная линия 1390 см^{-1}). Два общих колебания наблюдаются и в спектрах дианионов этого вещества. Очевидно и в данном случае за активизацию "запрещенных" линий в спектрах РСКР ответственна резонансная специфика их возбуждения.

Таким образом, при реализации подходящих резонансных условий в спектрах СКР удастся возбудить некоторые колебания, запрещенные обычными правилами отбора, в том числе и колебания, одновременно неактивные и в ИК поглощении. Это существенно раздвигает границы молекулярной спектроскопии.

Нами зарегистрированы остро резонансные поляризационные спектры нейтральных молекул $\text{Co}-\Phi\text{Ц}$, моноанионов $\text{Co}-\Phi\text{Ц}$ и тетраанионов $\text{Fe}-\Phi\text{Ц}$. Спектр первого из соединений приведен на рис. 3. Все колебания четко делятся на поляризованные и деполаризованные, причем именно последние, как правило, обнаруживают и описанные выше "аномалии" интенсивностей. В известных до сих пор случаях степень деполаризации всех линий имела тенденцию принять предельное значение $1/3$. Корреляция между степенью деполаризации и зависимостью интенсивности линий от условий возбуждения спектров подтверждает предположенный нами механизм их активизации. Низкие значения степени деполаризации ряда линий ($\rho = 1/8$), по нашему мнению, сопоставимы с двухкратным вырождением первого возбужденного состояния, свойственным рассматриваемым системам. В аналогичной ситуации, т. е. для перехода $\Sigma \rightarrow \Pi$ в двухатомных молекулах, это действительно так [1]. Что же касается деполаризованных линий, то часть может быть приписана к деформационным колебаниям, которые эффективны в смещении. В другой интерпретации берется в расчет асимметрия тензора рассеяния резонансного происхождения, влекущая за собой снятие запрета с магнитно-дипольной составляющей тензора. Такой эффект наблюдался в работе [10]. Еще одной причиной поляризационных "аномалий", не связанной, однако, с условиями возбуждения спектров РСКР, может быть вырождение *исходного* электронного состояния и сопутствующий вырождению эффект Яна — Теллера [11]. Чтобы убедиться в этом, нами исследовались высокосимметричные моноанионы коронена, для которых, согласно [12], нижнее состояние действительно вырождено. В соответствии с ожиданиями, в их спектре РСКР обнаружен ряд полностью деполаризованных линий. Однако доказательную силу эти опыты приобрели бы, если бы удалось возбудить спектр далеко за пределами полос поглощения.

Поступила в редакцию
3 июня 1973 г.

Литература

- [1] Г. Ялачек. Релеевское рассеяние и раман-эффект. ОНТИУ, 1935.
- [2] A.C. Albrecht. J. Chem. Phys., 33, 156, 1960.
- [3] J. Tang, A.C. Albrecht в книге Raman-Spectroscopy, 2, ed. H.A. Szymanski, Plenum Press, N.Y. 1970, стр. 33.

- [4] E. de Boer. Adv. in Organomet. Chem. 2, N.Y. Acad. Press. 1964, Ed. by F.G.A. Stone and R. West. стр. 115.
- [5] А.Н.Сидоров, И.П.Котляр. Оптика и спектроскопия, 11, 175, 1961.
- [6] Г.П.Гуринович, А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, изд. Наука и техника, 1968.
- [7] Н.М.Ксенофонтова, К.Н.Соловьев, М.Я.Центер, Я.С.Бобович, С.Ф.Шкирман, Т.Ф.Качура. Ж. прикл. спектр., 17, 918, 1972.
- [8] К.Н.Соловьев. Оптика и спектроскопия, 10, 737, 1961.
- [9] И.Я.Качкурова. ДАН СССР, 206, 568, 1972.
- [10] T.G.Spiro, T.C.Strekas. Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 69, 2622, 1972.
- [11] M.C.Child, H.C.Lonquet-Higgins. Philos. Trans., 254A, 259, 1961.
- [12] M.G.Townsend, S.T.Weissman. J. Chem. Phys., 32, 309, 1960.
-