

СПЕКТРЫ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ЭТАНОМ, АДСОРБИРОВАННЫМ НА СЕРЕБРЕ

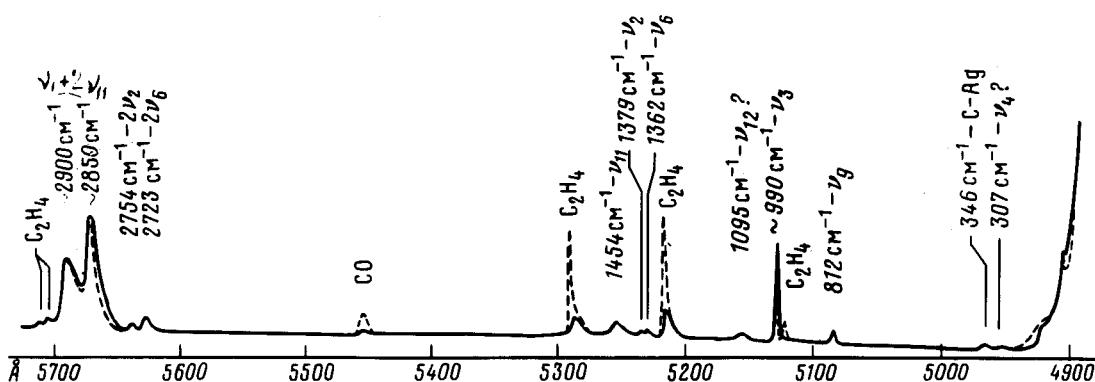
Э.Алимардонов, А.Н.Гасс, О.И.Капуста, С.А.Климин

Впервые зарегистрирован спектр гигантского комбинационного рассеяния света молекулами этана, адсорбированными на холодноосажденных в сверхвысоком вакууме пленках серебра. Обнаружено три формы адсорбции этана, а также фотостимулированное превращение адсорбированного этана в этилен при низких заполнениях поверхности адсорбатом и, по-видимому, катализитическое – при высоких.

Известно ¹, что наиболее интенсивные спектры гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) наблюдаются для молекул, которые химически связываются с поверхностью серебра, когда в усиление вносят вклад электродинамический и "химический" механизмы. Спектры ГКР тех молекул, для которых нельзя ожидать сильной химической связи с серебром (предельные углеводороды) до настоящего времени получены не были, хотя такие попытки и предпринимались ².

В ³ нами было показано, что усиливающая способность холодноосажденной (~ 85 К) пленки серебра можно увеличить в несколько раз температурной активацией (нагрев до 180 К, охлаждение до ~ 85 К). Применяя эту методику нам впервые удалось зарегистрировать спектр ГКР этана на поверхности серебра, который представлен на рисунке. Методика эксперимента описана в ⁴.

Все колебания, которые наблюдаются в спектре КР газообразного этана⁵ присутствуют и в спектре ГКР, в том числе и обертона, а также неактивные в КР, но активные в ИК-спектрах ν_6 , ν_9 , ν_{11} и, возможно, ν_4 , неактивные ни в ИК, ни в КР. ν_1 и $2\nu_{11}$ – ферми-дублет^{6, 7}. Все наблюдавшиеся частоты смещены в низкочастотную область по сравнению с частотами в газообразном состоянии.



Спектр ГКР этана адсорбированного на холдноосажденной пленке серебра. Возбуждение линией 488 нм, 100 мВт, разрешение $\sim 3 \text{ см}^{-1}$. Спектры записаны после экспозиций: $D \sim 8L$ (сплошная кривая) и $D \sim 1500L$ (пунктир). $1L = 10^{-6}$ торр · с (без корректировки на коэффициент относительной чувствительности ионизационного манометра к этану)

Ряд линий по положению и интенсивности совпадают со спектром ГКР этилена^{3, 4}. В связи с этим отметим, что детальное изучение изменений в спектре ГКР этана, происходящих при увеличении экспозиции D , выявило наличие по крайней мере трех форм адсорбции, образование которых наблюдается последовательно одна за другой. Не имея возможности останавливаться здесь на этом более подробно укажем лишь, что в области частот соответствующих валентным колебаниям C – C связи последовательно растут три линии: 1) 990 см^{-1} , появляется при минимальных $D \sim 0,1L$, растет до $D \sim 1L$, затем интенсивность I_1 остается практически постоянной. 2) 983 см^{-1} , появляется при $D \sim 0,3L$, когда $I_1 \sim 1/2 I_{1\ max}$, I_2 растет до $D \sim 1L$, затем I_2 начинает убывать вплоть до $D \sim 3600L$ (максимально исследованные экспозиции). 3) 987 см^{-1} , появляется при $D \sim 1L$, I_3 растет до $D \sim 10L$, далее остается практически постоянной.

Такие же закономерности наблюдаются и для линий, соответствующих колебаниям C – H связей (~ 2900 , $\sim 2850 \text{ см}^{-1}$).

Интенсивный рост линий спектра ГКР этилена (их узкой, высокочастотной части) наблюдался одновременно с уменьшением интенсивности линии 2) этана. Это дает основания считать, что этилен образуется из той формы адсорбированного этана, которая соответствует линии 2) и, по-видимому, этой формой является ди- σ -связанный с поверхностью серебра фрагмент молекулы, образовавшийся в результате катализитической дегидрогенизации этана $\text{H}_2\overset{\text{C}}{\underset{\text{Ag}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{Ag}}{\text{CH}_2}}$. Низкочастотный "хвост" линий этилена образуется при низких степенях заполнения поверхности. Интенсивность его возрастет до $D \sim 0,3 - 0,4L$, а далее вплоть до начала роста узкой высокочастотной части, остается неизменной. Однако процесс превращения этана в этилен в этом случае фотостимулирован. Если при работе с образцом, в спектре которого "хвост" наблюдается с интенсивностью I , переместить лазерный луч на ту часть поверхности, которая ранее не подвергалась облучению, то интенсивность возрастает от нулевой до I в течение 60 минут.

Наблюдаемая последовательность формирования резко асимметричного контура линии ГКР этилена свидетельствует о том, что асимметрия определяется распределением молекул по различным адсорбционным местам, как предложено в ⁸, но не фано-интерференцией колебаний адсорбата с Фоном ⁹.

Линию 359 см⁻¹ мы относим к колебаниям связи С – Ag дегидрогенизированного этана. Отметим, что в ¹⁰ аналогичные колебания наблюдались при 470 см⁻¹ для связи с платиной.

Линия 1092 см⁻¹ отнесена нами к деформационным колебаниям CH₃-групп этана, ν₁₂. Однако слишком большой сдвиг частоты этого колебания порождает сомнения в правомерности такого отнесения. Возможно, что появление этой линии указывает на образование поверхностных групп – O – C₂H₅, так же, как и в ¹¹ при адсорбции бромистого метила на молибдате хрома, хотя в наших условиях количество кислородосодержащих молекул, присутствующих на поверхности пленки, пренебрежимо мало, что подтверждается оже-спектроскопией.

Таким образом, показана не только возможность наблюдения спектра ГКР предельных углеводородов, но и возможность изучения их превращений на поверхности.

Авторы выражают благодарность В.М.Аграновичу, А.Г.Мальшукову и Г.П.Мотулевич за постоянный интерес к работе и ценные обсуждения.

Литература

1. Moskovits M., DiLella D.P. In "Surface Enhanced Raman Scattering". Ed. by Chang R.K., Furtak T.E., Plenum Press, N.Y., 1982.
2. DiLella D.P., Moskovits M. "The Surface enhanced Raman spectra of some butenes adsorbed on silver". – J. Phys. Chem., 1981, 85, 2042.
3. Гасс А.Н., Капуста О.И. "Спектры гигантского комбинационного рассеяния слабо и сильно связанныго этилена при адсорбции на холодноосажденных пленках серебра", ФТТ, в печати.
4. Бобров А.В., Гасс А.Н., Капуста О.И., Омельяновская Н.М. "Гигантское комбинационное рассеяние этилена, адсорбированного на серебре". ФТТ, 1984, 26, 341.
5. "Raman/IR Atlas of Organic Compounds", – Edited for the "Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie", Ed. by B.Schrader, W. Meier. Dortmund, Werlag Chemie, 1977, vol. 1, A1-26.
6. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. "Колебательные спектры многоатомных молекул" М.: Наука, 1970, 560.
7. Герцберг Г. "Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул". М.: ИЛ, 1949, 648.
8. Pockrand I. "Surface enhanced Raman vibrational studies at Solid-Gas Interfaces." Springer, Berlin etc., 1984, 160.
9. Otto A. "Surface Enhanced Raman Scattering – "Classical" and "Chemical Origins", – in "Light Scattering in Solids". Eds. M.Cardona, G.Güntherodt. Springer, Berlin. 1983, IV, 576.
10. Ibach H., Lehwald S. "Identification of surface radicals by vibration spectroscopy reactions of C₂H₂, C₂H₄ and H₂ on Pt. (111)". – J. Vac. Sci. Technol., 1978, 15, 107 – 415.
11. Давыдов А.А., Буднева А.А., Соколовский В.Д. "Изучение адсорбции углеводородов на окисных катализаторах методом ИК-спектроскопии". Кинетика и катализ, 1981, 22, 213 – 221.