

## РЕЗОНАНС ФЕРМИ В СПЕКТРЕ ВКР КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО *n*-НИТРОАНИЛИНА

*Я.С.Бобович, А.В.Борщевич*

Согласно квантовомеханической теории ВКР, развитой в [1] Джава-ном, в мощном поле световой волны должно наблюдаться штарковское смещение линий в фиолетовую сторону спектра. В типичном случае, достаточно далеко от области резонанса, величина этого смещения по оценке [1] имеет порядок величины  $1 \text{ см}^{-1}$ . По этой причине названный эффект трудно наблюдать в конденсированной фазе вещества, но он достоверно установлен и интенсивно изучается в газах [2]. Кос-

венные сведения о штарковском смещении уровней можно получить в любой фазе вещества, изучая сопутствующий ему в некоторых спектрах резонанс Ферми.

Резонанс Ферми наблюдается в виде расщепления спектральных линий в том случае, когда разность частот колебаний одинаковой симметрии по порядку величины равна их механической ангармоничности. Острота резонанса Ферми подвержена влиянию междумолекулярных или, вообще говоря, других внешних полей [3], о характере которого можно судить по положению и относительной интенсивности компонент расщепления. Это его свойство использовано нами в настоящей работе.

В качестве объекта исследования был выбран порошкообразный *n*-нитроанилин, для которого возможен резонанс Ферми между основными колебаниями в группах  $C-NO_2$  и  $C-NH_2$  [4,5]. В спектрах СКР растворов этого вещества при некоторых условиях действительно наблюдалось расщепление линий в области  $\sim 1330 \text{ см}^{-1}$ , однако его однозначная интерпретация была осложнена образованием водородной связи [6]. Явление генерации ВКР в порошках, которое позволило приступить к настоящему исследованию, открыто Сущинским с сотрудниками [7]. Спектры ВКР *n*-нитроанилина возбуждались нами с помощью генератора на рубине с модулированной добротностью и наблюдались в отраженном свете. Максимальная мощность в линии рубина  $20 \text{ Мвт/см}^2$ . Пучок фокусировался на вещество длиннофокусной линзой. Спектрограф — с дифракционной решеткой и дисперсией  $6 \text{ \AA/мм}$ .

При комнатной температуре в спектре *n*-нитроанилина даже при максимальной, доступной нам мощности возбуждения обнаруживается одна линия с частотой  $1276 \text{ см}^{-1}$  (рис.1, а). В спектре вещества, охлажденного до температуры жидкого азота, уже при мощности  $2 \text{ Мвт/см}^2$  появляется вторая линия  $1313 \text{ см}^{-1}$ , правда, уступающая по интенсивности первой (рис.1, б). Систематическое увеличение мощности возбуждения вплоть до  $20 \text{ Мвт/см}^2$  приводит к расщеплению линии  $1276 \text{ см}^{-1}$  на две близких компоненты (рис.1, в). Расстояние между ними ( $3 - 5 \text{ см}^{-1}$ ) зависит слабо, а распределение интенсивности сильно от мощности возбуждения. В некоторых случаях наблюдается даже обращение интенсивностей. Это видно на рис.1, г.

Формулы для интенсивности компонент расщепления при резонансе Ферми между основными колебаниями в упрощенном виде можно записать следующим образом:

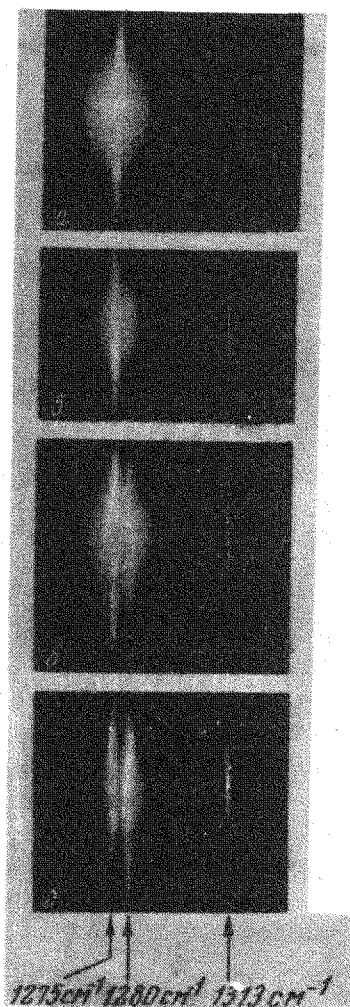
$$I \sim \{ \sqrt{\kappa + |\Delta|} \alpha_1^{01} \pm \sqrt{\kappa - |\Delta|} \alpha_2^{01} \}^2,$$

$$I \sim \{ \mp \sqrt{\kappa - |\Delta|} \alpha_1^{01} + \sqrt{\kappa + |\Delta|} \alpha_2^{01} \}^2.$$

где  $\kappa$  - расстояние между компонентами расщепления, равное  $\sqrt{\Delta^2 + 4\rho^2}$ ,  $\Delta$  - мера остроты резонанса,  $\rho$  - мера механической ангармоничности,  $\alpha_1^{01}$  и  $\alpha_2^{01}$  - матричные элементы поляризуемости для каждого из резонирующих колебаний. Верхние знаки в формуле берутся при одинаковых знаках  $\rho$  и  $\Delta$ , нижние — при разных [8].

Из формулы непосредственно видно, что при достаточно остром резонансе и при большой ангармоничности в случае соизмеримой интен-

сивности исходных колебаний вся энергия может сконцентрироваться преимущественно в одной компоненте. Следовательно, если под влиянием поля величина  $\Delta$  меняется, проходя через нуль, то должно наблюдаться в пределе полное обращение интенсивности компонент. Нами констатируется лишь частичное перераспределение интенсивностей. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что  $\kappa$  не более, чем в два-три раза



Спектры ВКР *p*-нитроанилина: *a* – комнатная температура, *b*, *c*, *d* – температура жидкого азота при возбуждении мощностью 2, 10 и 20  $\text{Мвт/см}^2$  соответственно

превышает  $\Delta$ . Принимая во внимание, с другой стороны, опытное значение для  $\kappa$  ( $5 \text{ см}^{-1}$ ), можно заключить, что ангармоничность в нашем случае мала, а  $\Delta$  имеет порядок величины  $1 \text{ см}^{-1}$ , хорошо согласующийся с теоретическим по оценке Джавана [1].

В работе [9] при исследовании ВКР в циклогексане, начиная с некоторых мощностей импульса, около интенсивной антистоксовой линии  $2852 \text{ см}^{-1}$  авторы наблюдали появление с фиолетовой стороны спектра

слабого спутника. Расстояние его от основной линии по мере увеличения мощности систематически росло вплоть до значения  $55 \text{ см}^{-1}$ . Несмотря на столь большую величину расщепления авторы [9] отнесли это явление за счет оптического эффекта Штарка. При этом они были вынуждены предположить, что смещенная и несмещенная линии ВКР возбуждаются разными модами генератора. Мы полагаем, что и в этом случае не исключен резонанс Ферми, вызванный небольшими смещениями частоты линий в поле мощного импульса. Судя по литературным данным, резонанс Ферми между валентными основными колебаниями и обертоном деформационных колебаний в группах С-Н — явление весьма распространенное [10].

Оптический институт  
им.С.И.Вавилова

Поступило в редакцию  
29 октября 1967 г.

### Литература

- [1] A.Javan. Proc. of Internat. School of Physics "E.Fermi" Course XXXI (Acad. Press., N- Y, 1964), p.284.
- [2] А.М.Бонч-Бруевич, В.А.Ходовой. УФН, 93, № 1, 1967.
- [3] В.Л.Стрижевский. Опт. и спектр., 8, 165, 1960; И.Л.Бабич, И.И.Кондиденко, В.Л.Стрижевский. Опт. и спектр., 13, 642, 1962.
- [4] Г.Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул., стр.234-236, ИЛ, М., 1949.
- [5] А.В.Иогансен, Г.Д.Литовченко. Опт. и спектр., 16, 700, 1964.
- [6] Я.С.Бобович. Опт. и спектр., 19, 886, 1965.
- [7] В.А.Зубов, Г.В.Перегудов, М.М.Сушинский, В.А.Чирков, И.К.Шувалов. Письма ЖЭТФ, 5, 188, 1967.
- [8] М.В.Волькенштейн, М.А.Ельяшевич, Б.И.Степанов. Колебания молекул. Гостехиздат, 1949.
- [9] M.K.Dheer, T.S.Jaseja. Phys. Lett., 21, 415, 1966.
- [10] К.Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния. ИЛ, М., 1952.