

О ФОРМЕ ТЕНЗОРА СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (СКР)

И.В.Александров, Я.С.Бобович, В.Г.Маслов

Параллельным измерением степени деполаризации и коэффициентов обращения в спектрах СКР показано, что ответственный за некоторые колебания тензор СКР' асимметричен. Выявлена роль резонансных условий возбуждения спектров и смещения электронного и ядерного движений в этом эффекте. Продемонстрированы возможности СКР в вибронной спектроскопии.

Тензору СКР', происходящего на колебательных уровнях прозрачного вещества, обычно приписывается симметричная форма [1]. Однако в [2] показано, что в принципе это может быть и не так, если индуцированный момент существенно зависит от ядерных координат, а равновесное междуядерное расстояние q_0 мало меняется при электронном возбуждении. Причиной асимметризации тензора СКР' может быть электронное вырождение исходного состояния и сопутствующий ему в нелинейных молекулах динамический эффект Яна – Теллера [3]. Но такие случаи встречаются крайне редко. Большую роль может играть снятие электронного вырождения по Яну – Теллеру верхних уровней и процесс смещения разных электронных состояний неподносимметричными колебаниями [4, 5]. Особенно сильно все эти эффекты проявляются при резонансном возбуждении спектров [2, 4, 5] (см. также [6]). Учиты-

вая все сказанное выше, при проведении экспериментального изучения проблемы мы обратились прежде всего к металлокомплексам фталоцианина. Спектры поглощения и люминесценции этих молекул отличаются небольшим стоксовым сдвигом, указывающим лишь на незначительное изменение величины q_0 при электронном возбуждении. С другой стороны, для этих молекул верхнее состояние заведомо вырождено, и им свойственно смешение слабого длинноволнового перехода с весьма интенсивной полосой *Sore*. Наконец, они сравнительно легко поддаются исследованию в резонансных условиях [7]. Самым подходящим соединением этого класса оказался $\text{Co} - \text{ФЦ}$. (Кроме того исследованы его моноанионы, а также чистые бензол, толуол и нитробензол.

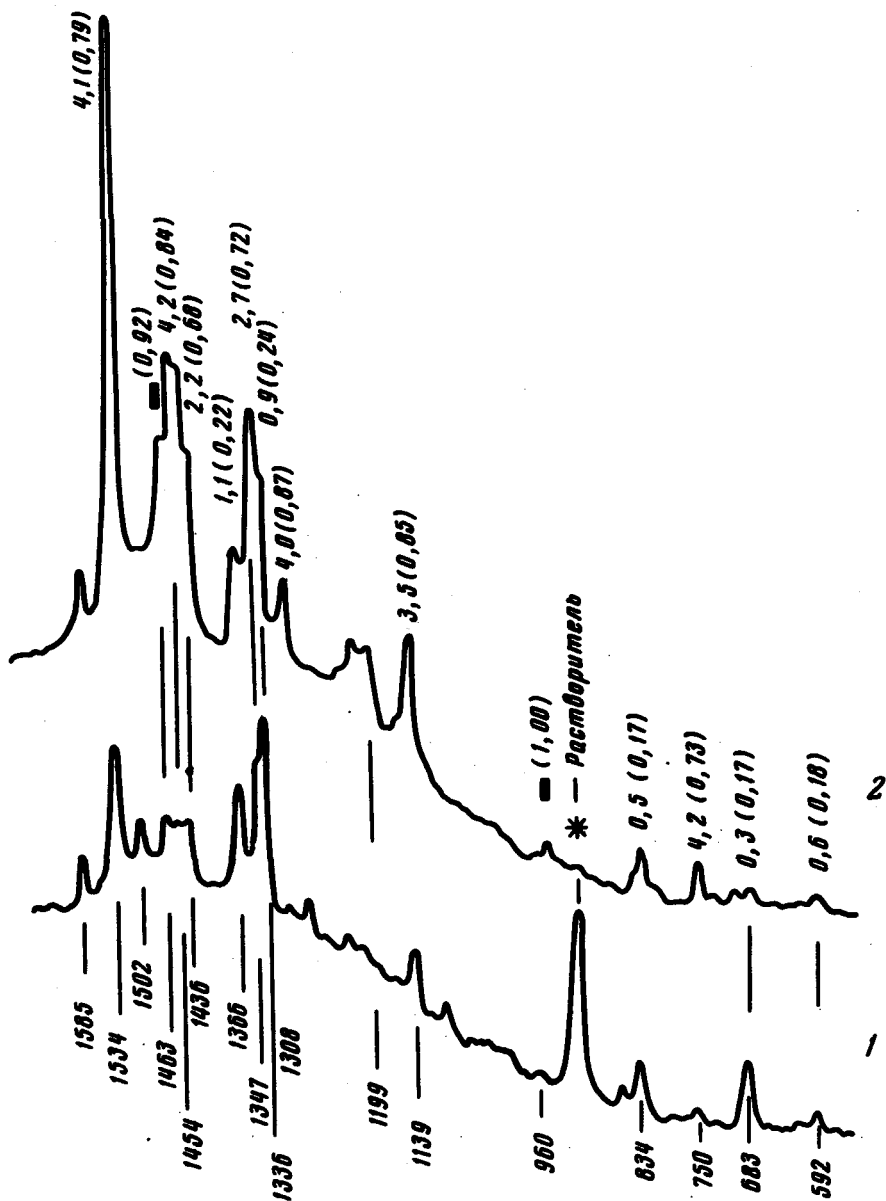
Как известно, тензор СКР в общем случае можно разложить на изотропную, анизотропную и антисимметричную части. Каждой из них соответствуют свои значения поляризационных характеристик в спектрах — степени деполаризации ρ и коэффициента обращения P : $\rho_{\text{изотр}} = P_{\text{изотр}} = 0$; $\rho_{\text{аниз}} = 3/4$, $P_{\text{аниз}} = 6$; $\rho_{\text{ант}} = \infty$, $P_{\text{ант}} = 0$ [6]. Отсюда непосредственно и вытекает идея самих опытов для того сложного случая, когда рассматриваемое колебание деполаризовано и одновременно разрешено в анизотропном и антисимметричном типах рассеяния — это параллельное (притом прецизионное) измерение величин ρ и P . О частичной асимметрии тензора СКР, ответственного за такие колебания, очевидно, можно судить по аномально низкому значению величин P .

Спектры СКР возбуждались излучениями лазеров на $\text{He} + \text{Ne}$, ионизованном аргоне, $\text{He} + \text{Cd}^+$ и молекулярном азоте (длины волн 6328, 4880, 4416 и 3371 Å соответственно). Спектральные приборы — "Кодерг", ДФС-24 и СДЛ-1¹⁾. Техника измерения величин P обычная (см., например, [8]).

Полученный остро резонансный спектр СКР молекул $\text{Co} - \text{ФЦ}$ для компонент P ($\lambda_{\text{возб}} = 6328 \text{ \AA}$) показан на рисунке. Там же приведены значения ρ . Типичная средняя квадратичная ошибка измерений $\pm 0,03$. Аналогичны и результаты для моноанионов $\text{Co} - \text{ФЦ}$. Видно, что некоторые линии в спектрах имеют аномально высокие ($> 0,75$) значения ρ . Это уже само по себе доказывает асимметрию соответствующего тензора СКР. Для других линий ρ не превышает значения 0,75. Однако в этих случаях измеренная величина P оказывается значительно (примерно в 2 — 2,5 раза) меньше вычисленной по формуле $2\rho_{\text{изм}}/(1 - \rho_{\text{изм}})$, что убедительно свидетельствует об асимметрии тензоров СКР и этих колебаний [6].

Одна из особенностей обсуждаемых результатов заключается в том, что спектры СКР не обнаруживают линий с полным обращением ρ (т.е. $\rho \rightarrow \infty$). Возможно, что в этом выражается одновременная активность изученных колебаний в обоих типах рассеяния. Поскольку величина ρ весьма чувствительна к изменению формы тензора СКР, такие наблюдения, как мы полагаем, окажутся очень полезными в связи

1) Измерения на этом приборе проведены при любезном содействии А.И. Рыскина и Е.Г. Реут, которым авторы выражают свою признательность.



Поляризационный спектр компонент P комбинационного рассеяния нейтральных молекул $\text{Co} - \text{ФЦ}$: 1 – компонента, циркулярно поляризованная в первоначальном направлении, 2 – в обратном направлении ($P = I_2/I_1$). Числа (двух- и трехзначные) под нижним спектром – частоты линий в см^{-1} . Вверху указаны значения P и в скобках – значения ρ линий. $\lambda_{\text{возб}} = 6328 \text{ \AA}$

с идентификацией колебаний и определением истинной симметрии молекул, когда будет создана полная теория явления и конкретизированы правила отбора для антисимметричного типа рассеяния. Другая особенность установлена при возбуждении поляризационного спектра моноанионов $\text{Co} - \text{ФЦ}$ излучением с длиной волны 4416 \AA . В этих условиях "аномальные" значения ρ модифицируются в значения, не выхо-

дящие за пределы обычных. Этим самым определенно подчеркивается связь "аномалий" ρ с резонансным характером СКР, что вполне согласуется с результатами авторов [9] и выводами теории [5].

Нет оснований, однако, считать, что поляризационные "аномалии" рассматриваемого характера не могут наблюдаться при возбуждении спектров СКР в области прозрачности вещества. Это нами продемонстрировано на примере бензола, толуола и нитробензола. Известно, что одно из колебаний типа симметрии l_{2g} (606 см^{-1}) молекул бензола активно смешивает электронные состояния B_{2u} и E_{1u} , с чем связано появление в спектре поглощения запрещенного перехода $A_{1g} B_{2u}$ [10]. Выяснилось, что именно это колебание в спектре СКР бензола (а также его аналоги в двух других веществах.) при $\lambda_{\text{возб}} = 6328 \text{ \AA}$ четко обнаруживают поляризационные "аномалии". Например для бензола $\rho = 0,81 \pm 0,02$; $P_{\text{изм}} = 5,6 \pm 0,2$.

Согласно теории СКР, развитой в [11] интенсивность хорошо смешивающих колебаний в значительно более резкой степени, чем остальных, должна зависеть от частоты возбуждающего света. Мы имели возможность это проверить на примере названных выше веществ в диапазоне длин волн 6328, 4416 и 3371 \AA . Внутренним эталоном служили линии СКР 992, 786 и 852 см^{-1} соответственно. Показано, что по мере продвижения в УФ область спектра интенсивность "аномального" колебания сильно (приблизительно в два раза) возрастает. Еще резче усиливается колебание с частотой $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, относящееся к тому же типу симметрии. Интересно, что его способность смешивать электронные состояния не имеет проявлений в электронно-колебательных спектрах [10].

Таким образом, вся совокупность приведенных фактов поддается интерпретации с одной общей точки зрения, учитывающей различные случаи электронно-колебательных взаимодействий в сложных соединениях. Будучи одним из методов изучения проблем вибронной спектроскопии, комбинационное рассеяние света может превратиться в уникальный источник ценной информации в этой области.

Государственный
оптический институт
им. С.И.Вавилова

Поступила в редакцию
22 января 1974 г.

Литература

- [1] М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. Колебания молекул. М.-Л., ГИТТЛ, 2, 1949.
- [2] Л.Н. Фандер. Сб. Оптика и спектроскопия, М.-Л., 2, 139, 1963.
- [3] M.S. Child, H.C. Longuet-Higgins. Phil. Trans. Roy. Soc., 254A, 259, 1961.
- [4] Э.М. Верлан. Кандидатская диссертация, КГУ, Киев, 1967.
- [5] Дж.А. Конингстейн. Оптика и спектроскопия, 35, 260, 1973.
- [6] Г. Плачек. Релеевское рассеяние и раман-эффект. ОНТИУ, 1935.
- [7] Я.С. Бобович, И.В. Александров, В.Г. Маслов, А.Н. Сидоров. Письма в ЖЭТФ, 18, 175, 1973.
- [8] М.М. Сушинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., изд. Наука, 1969.

- [9] L. A. Nafie, M. Pezolet, W. L. Peticolas, *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 563, 1973.
- [10] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., изд. Мир, 1969.
- [11] J. Tang, A. Albrecht в книге *Raman Spectroscopy*, 2, ed. H. A. Szyanski. Plenum Press, N. Y. (1970), p. 83.
-