

УДК 535.361

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОБЕРТОНЫ В СПЕКТРАХ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

М. М. Сущинский

Проведено сопоставление частот нелинейных и линейных обертонов в спектрах комбинационного рассеяния нескольких простых соединений. Найдены коэффициенты ангармоничности соответствующих колебаний.

Исследование линий второго порядка в спектрах комбинационного рассеяния света (КР) и инфракрасного поглощения (ИК) позволяет найти коэффициенты ангармоничности, которые представляют большой интерес для описания реального колебательного движения молекул. Однако из-за больших трудностей эксперимента число публикаций, посвященных этой проблеме, весьма ограничено, хотя первые работы в этой области появились вскоре после открытия КР [1, 2].

После обнаружения нелинейного явления – вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) выяснилось, что нелинейные спектры второго и высших порядков значительно отличаются от спектров линейного (спонтанного) КР. Спектры КР характеризуются большим числом интенсивных обертонов в стоксовой и антистоксовой областях. В спектрах же ВКР, в отличие от спонтанного КР, проявляется лишь небольшое число колебательных частот (часто только одна), причем соответствующие линии характеризуются большой интенсивностью и малой шириной. Существенно, что частоты обертонов в спектрах ВКР строго пропорциональны (в пределах погрешностей измерений) соответствующим фундаментальным частотам, т.е. ангармоничность в спектрах ВКР не проявляется. Аналогичное явление наблюдается в спектрах резонансного комбинационного рассеяния (РКР); хотя условия возбуждения этих спектров существенно иные, чем при возбуждении ВКР.

Большая интенсивность линий и строгая пропорциональность частот обертонов фундаментальным частотам могут быть объяснены участием в образовании спектров

ВКР и РКР нелинейных когерентных четырехфотонных процессов [3]. Можно предположить, что в подобных процессах одновременно и когерентно фотон возбуждающего излучения F_0 переходит в фотон первой стоксовой компоненты F_1 , а фотон $p-1$ -той компоненты F_{p-1} в фотон p -той компоненты F_p :

$$F_0 \rightarrow F_1; F_{p-1} \rightarrow F_p. \quad (1)$$

Согласно данным работы [3], интенсивность обертона p -го порядка I_p определяется интенсивностью обертона $p-1$ -го порядка I_{p-1} и коэффициентом поглощения L_{p-1} для частоты ω_{p-1} :

$$I_p(l) = \beta I_{p-1}(l) L_{p-1} l. \quad (2)$$

Здесь l – толщина рассеивающего слоя, β – множитель пропорциональности.

При исследовании спонтанного КР и различных видов нелинейного КР необходимо считаться с возможностью участия и возбуждении этих спектров разнообразных нелинейных процессов. В спектрах КР первого порядка нелинейные процессы приводят в первую очередь к изменению интенсивности линий. В спектрах второго и высших порядков подобные процессы могут вызывать появление линий с измененной частотой. Соответственно, спектр КР второго порядка представляет собой результат наложения линейного и нелинейного спектров, хотя интенсивность нелинейных линий, вообще говоря, может быть очень мала.

В настоящей работе делается попытка проследить проявления нелинейности в спектрах типично линейного КР вдали от резонанса и при малых интенсивностях возбуждающего света. Рассмотрены спектры КР второго порядка ряда простых жидкостей и кристаллов. Особое внимание привлекают обертоны фундаментальных частот, соответствующих полностью симметричным колебаниям остова молекул. В спектрах КР первого порядка им соответствуют наиболее интенсивные линии. Частоты указанных обертонов в ряде случаев равны точно удвоенным частотам фундаментальных линий. Как правило, они интерпретируются как обычные линейные обертоны. Это автоматически приводит к пренебрежению ангармоничностью соответствующих колебаний. Подобный результат плохо согласуется с другими данными о колебаниях молекул.

Заметим, что интерпретация линий в спектрах КР второго порядка не может быть проведена однозначно, ибо почти всегда можно составить несколько комбинаций основных частот, совместимых с правилами отбора и достаточно близких к частоте данной

линии. Во всех таких случаях дается отнесение, которое соответствует наименьшему коэффициенту ангармоничности. Этот принцип отнесения, конечно, нельзя считать обоснованным, но если его игнорировать, то не остается никакой основы для интерпретации.

Т а б л и ц а 1

Спектры КР второго порядка бензола, циклогексана, хлороформа и их дейтеропроизводных в области валентных полностью симметричных колебаний остова молекулы

| Молекула и частота фундаментального колебания, см^{-1} | Тип линии | Частоты обертонов, см^{-1} | $I^1)$ | $\rho^2)$ | x , см^{-1} | Ссылка |
|---|-----------|-------------------------------------|--------|-----------|------------------------|--------|
| Бензол $\nu = 992$ | ν_n | 1986 | 1 | $\pi^3)$ | 1 | [5] |
| | ν_l | 2022 | 0,9 | π | 19 | |
| Дейтеробензол $\nu = 943$ | ν_n | 1886? | – | – | 0 | [5] |
| | ν_l | 1905 | полоса | | 9,5 | |
| Циклогексан $\nu = 802$ | ν_n | 1604 | 0,7 | π | 0 | [4] |
| | ν_l | 1691 | 2,0 | 0,67 | 43,5 | |
| Дейтероциклогексан $\nu = 724$ | ν_n | 1440 | 1,0 | 0,4 | –4 | [6] |
| | ν_l | 1489 | 1,0 | 0,6 | 20,5 | |
| Хлороформ $\nu = 669$ | ν_n | 1334 | 2 | – | –2 | [5] |
| | ν_l | 1303 | 6 | – | –17,5 | |
| Дейтерохлороформ $\nu = 649$ | ν_n | 1297 | 2 | π | –0,5 | [5] |
| | ν_l | 1280 | 0,1 | – | –9 | |

1) Интенсивности I даны в шкале, в которой интенсивность линии 802 см^{-1} циклогексана равна 250;

2) ρ – степень деполаризации;

3) π – линия поляризована.

Не отказываясь полностью от принципа наименьших коэффициентов ангармоничности, мы попытались интерпретировать некоторые линии в спектрах второго порядка как нелинейные обертоны. Результаты приведены в таблицах 1 и 2. Коэффициент ангармоничности x определяется по известной формуле

$$x = (\nu_1 - 2\nu)/2. \quad (3)$$

Здесь ν – частота фундаментального колебания, ν_1 – частота обертона. Обозначения ν_{1l} и ν_{1n} в таблицах соответствуют линейным и нелинейным обертонам.

В таблице 1 привлекает внимание систематическое уменьшение коэффициентов ангармоничности x для линейных обертонов при замене в молекулах водорода на дейтерий. Для нелинейных обертонов в пределах ошибок измерений коэффициенты ангармоничности близки к нулю.

Интенсивности нелинейных обертонов невелики и поэтому их обнаружение возможно только при детальном исследовании спектров второго порядка. В последние годы усовершенствование техники эксперимента и расширение спектральной области, в которой проводятся измерения, позволило выявить нелинейные обертоны в спектрах ряда веществ, в которых ранее они ускользали от внимания авторов. Несколько примеров приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Линейные и нелинейные обертоны в спектрах КР. (Пояснения см. в табл. 1.)¹⁾

| Молекула | Тип линии | Частота, см^{-1} | I | ρ | x , см^{-1} | Ссылка |
|--|--------------|------------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|
| Диметилацетилен $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ | ν | 693,8 | 6 | < 0,1 | – | [7] |
| | ν_{1n} | 1390 | 1,6 | < 0,3 | 1,2 | |
| | ν_{1l} | 1382,1 | – | – | – 2,8 | |
| Изопропил тиоцианат $\text{RSC} \equiv \text{N}$ | ν | 584 | с | п | – | [8] |
| | ν_{1n} | 1170 | сл | п | 1 | |
| | ν_{1l} | 1152 | оч.сл. | п | – 8 | |
| Изопропил- d_7 тиоцианат $\text{R}'\text{SC} \equiv \text{N}$ | ν | 538 | оч.с | п | – | [8] |
| | ν_{1n} | 1076? | – | – | 0? | |
| | ν_{1l} | 1062 | сл. | – | – 7 | |
| Этилдиметилфосфин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (жидкость) | ν | 640 | оч.с. | п | – | [9] |
| | ν_{1n} | 1278 | оч.сл. | п | – 1 | |
| | ν_{1l} | – | – | – | – | |
| Этилдиметилфосфин (кристалл) | ν | 643 | оч.с. | – | – | [9] |
| | ν_{1n} | 1279 | сл. | – | – 3,5 | |
| | ν_{1l} | 1241 | сл. | – | – 22,5 | |

¹⁾ Обозначения: с – сильная; сл. – слабая; оч.с – очень сильная; оч.сл. – очень слабая; п – поляризованная.

В работе [7] исследованы спектры диметилацетилена. В спектре этого соединения имеется интенсивная линия $\nu = 693,8 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентному полностью симметричному колебанию связей $C-C^1$. В спектре второго порядка наблюдается довольно интенсивная линия 1390 см^{-1} , которую авторы работы [7] интерпретируют как обертоны частоты $693,8 \text{ см}^{-1}$, хотя большая интенсивность этой линии, по их мнению, остается необъясненной. В той же области спектра имеется широкая линия со слабо выраженными максимумами $1383,7$; $1382,3$ и $1380,4 \text{ см}^{-1}$. В [7] эти линии интерпретируются как составные частоты.

Нам представляется, что интерпретация спектра КР диметилацетилена в рассматриваемой области становится более убедительной, если линию 1390 см^{-1} рассматривать как нелинейный обертоны. Тогда три перекрывающиеся линии, перечисленные выше, можно рассматривать как линейный обертоны со средней частотой $1382,1 \text{ см}^{-1}$, структура которого усложнена из-за наложения на него других линий второго порядка.

В работе [8] исследовались изопронил тиоцианат $RSC \equiv N$ и его дейтеропродукты $R'SC \equiv N$, где R – изопронил, R' – дейтерированный изопронил. У этих молекул существуют пространственные изомеры "анти" (симметрия C_s) и "гош" (симметрия C_1). В табл. 2 приведены данные для наиболее простого спектра КР кристаллической фазы, в которой устойчива только конфигурация "анти". Привлекает внимание линия 1170 см^{-1} , которая в работе [8] не была интерпретирована. Эту линию естественно рассматривать как нелинейный обертоны линии 584 см^{-1} . В спектре дейтерированной молекулы аналогичная линия не наблюдалась.

Как и в случае дейтероциклогексана (табл. 1), ожидаемое значение частоты нелинейного обертона помечено вопросительным знаком. Отметим, что единообразие интерпретации спектров второго порядка и сходство коэффициентов ангармоничности достигается во всех случаях благодаря учету нелинейных обертонов.

В работе [9] изучены колебательные спектры этилдиметилфосфина $CH_3CH_2P(CH_3)_2$ в газовой, жидкой и кристаллической фазах. В табл. 2 приведены данные для наиболее интенсивной полностью симметричной линии и ее обертонов в жидкой и кристаллической фазах. Нелинейный обертоны наблюдался в обеих фазах, тогда как линейный – только в кристаллической фазе. Большой коэффициент ангармоничности для линейного обертона, по-видимому, обусловлен участием в этом колебании групп CH_3 , CH_2 .

¹В работе [7] приводятся данные для относительного сечения рассеяния. Для группы перекрывающихся линий в указанной области мы приводим суммарное значение этой величины.

Приведенные в таблицах 1 и 2 данные показывают, что нелинейные обертоны проявляются в спектрах КР второго порядка весьма разнообразных по своему составу соединений. Естественно, коэффициенты ангармоничности, соответствующие нелинейным обертонам, не могут служить характеристиками реальной ангармоничности колебаний. Небольшие отступления этих величин от нуля, если они выходят за пределы ошибок эксперимента и имеют систематический характер, требуют специального обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ландсберг Г. С., Малышев В. И., ДАН СССР, **3**, 365 (1936).
- [2] Ananthakrishnan R., Proc Indian Acad. Sci, **2**, 452 (1935).
- [3] Sushchinskiy M. M., J. Raman Spectroscopy, **25**, 469 (1994).
- [4] Наберухин Ю. П., Сущинский М. М., Оптика и спектроскопия, **9**, 576 (1960).
- [5] Сущинский М. М., Мулдахметов З. М., Оптика и спектроскопия, **16**, 234 (1964); **17**, 45 (1964).
- [6] Мулдахметов З. М., Сущинский М. М., Сборник "Молекулярная спектроскопия", изд. Оптика и спектроскопия, **2**, 320 (1963).
- [7] Messler P., Schrotter H. W., Sarka K., J. Raman Spectroscopy, **25**, 647 (1994).
- [8] Jozwiak R. N., Karlsson A., Klaeboe P., Nielsen C. J. J. Raman Spectroscopy, **25**, 571 (1994).
- [9] Durig J. R., Hizer T. J. J. Raman Spectroscopy, **17**, 97 (1986).

Поступила в редакцию 23 февраля 1995 г.