

ВЛИЯНИЕ РЕЗОНАНСА ФЕРМИ, БЕТЕ- И ДАВЫДОВСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЙ НА ТОНКУЮ СТРУКТУРУ КР СЕРОУГЛЕРОДА

И. И. Кондиленко, П. А. Коротков и Г. С. Литвинов

Фотоэлектрическим методом проведено сопоставление тонкой структуры спектра КР сероуглерода в жидкой (290° К) и кристаллической (77° К) фазах. На основе фактор-группового анализа проведено отнесение полос тонкой структуры в спектре кристалла. Наблюдается давидовское и Бете-расщепления. Рассчитано значение угла либрации молекул в кристалле, которое оказалось равным 27.6°. В кристалле измерена частотная зависимость отношения интенсивностей обертона и основного тона, резонирующих по Ферми. Установлено, что по мере приближения возбуждающей линии к электронным полосам поглощения, интенсивность обертона растет существенно быстрее интенсивности основного тона.

Широкому кругу многоатомных молекул присуще явление резонанса Ферми [1], которое в ряде случаев существенно усложняет колебательный спектр молекулы, в частности спектр КР [2]. Особый интерес представляет в настоящее время экспериментально слабо изученный резонанс Ферми в твердом теле, где одновременное присутствие кристаллического поля и экситонных состояний позволяет оценить влияние внешних полей на внутримолекулярные взаимодействия.

Ярко проявление резонанса Ферми, как известно, наблюдается в колебательном спектре сероуглерода, который детально исследовался в газообразной и жидкой фазах [3]. Это облегчает решение поставленной задачи.

Молекула CS₂ в основном состоянии линейна и имеет симметрию D_{∞h}. В соответствии с правилами отбора в колебательном спектре наблюдаются три основные линии [4]

$\nu_1 [\Sigma_g^+ (1000) | 657.9 \cdot \text{см}^{-1} | \Sigma_g^+ (0000)]$ — в спектре КР,
 $\nu_2 [P_u (0110) | 396.8 \text{ см}^{-1} | \Sigma_g^+ (000)]$ и $\nu_3 [(P_u^+ (0001) | 1532.5 \text{ см}^{-1} | \Sigma_g^+ (0000)]$ — в ИК спектре.

Вследствие резонанса Ферми между колебаниями $2\nu_2$ и ν_1 в спектре КР появляется еще одна довольно интенсивная линия

$2\nu_2 [\Sigma_g^+ (0200) | 797.0 \text{ см}^{-1} | \Sigma_g^+ (0000)].$

Детальные исследования тонкой структуры ферми-резонансного дублета в газообразном и жидком состоянии вещества показали, что она осложнена существенным вкладом «горячих полос» и изотопичностью состава сероуглерода. Имеющиеся в литературе сведения по исследованиям спектров КР в кристаллическом CS₂ ограничены лишь тремя работами [5], выполненными на приборах с низкой дисперсией.

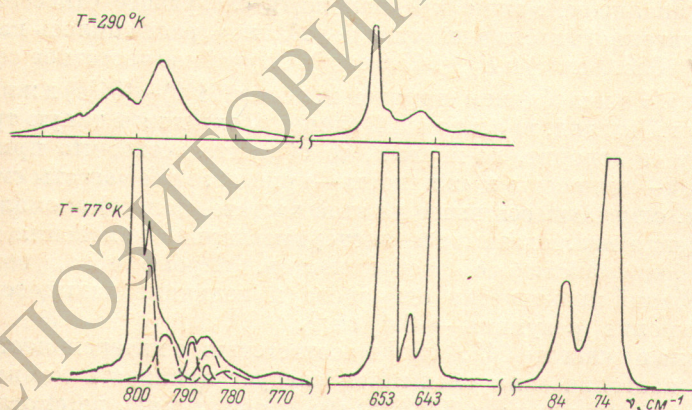
Для полноты картины и удобства сопоставления полученных результатов с литературными данными мы провели тщательные количественные исследования тонкой структуры спектров КР сероуглерода в жидкой (290° К) и кристаллической (77° К) фазах. Измерения проводились с помощью модернизированного спектрометра ДФС-12 А и по методике, детально описанной в [6]. Результаты измерений представлены в табл. 1, типичная спектрограмма показана на рисунке.

Таблица 1

T = 290° K			T = 77° K				Отнесение полос
ν , см ⁻¹	I	δ , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	I	δ , см ⁻¹	Δ , см ⁻¹	
—	—	—	74	500	3.9	—	A _g } колебания B _{3g} } кристаллической решетки
—	—	—	83.8	126	3.7	—	
639.0	11	4.8	—	—	—	—	«Горячая полоса»
644.7	9.3	2.0	{ (636.6) 642.0	{ (0.05) 10	{ 2.0 1.8	{ (5.4)	{ B _{3g} } ν_1 C ₃₂ S ₃₄ S A _g }
647.6	27	4.4	—	—	—	—	«Горячая полоса»
653.0	8.4	3.1	—	—	—	—	«Горячая полоса»
655.7	100	1.8	{ 647.6 653.0	{ 1.2 100	{ 2.0 1.8	{ (5.4)	{ B _{3g} } ν_1 A _g }
—	—	—	772.4	0.1	5	—	B _{3g} } B _{2g} } 2 ν_2 B _{1g} } A _g }
—	—	—	782.4	0.3	5	—	
—	—	—	784.7	0.8	5	—	
—	—	—	794.7	2.5	4.4	—	
784.2	1.7	50	{ 785.9 787.7	{ 0.3 0.8	{ 2.0 1.8	{ 1.8	{ B _{3g} } 2 ν_2 C ₃₂ S ₃₄ S A _g }
796.5	17	5.0	{ 798.2 800.0	{ 2.2 8.2	{ 1.8 1.8	{ 1.8	{ B _{3g} } 2 ν_2 A _g }
805.7	8.0	5.6	—	—	—	—	«Горячая полоса»
814.0	3.5	5.5	—	—	—	—	«Горячая полоса»

Примечание. В таблице приняты следующие обозначения: ν — частота линии КР в обратных сантиметрах, I — относительная интенсивность, δ — полуширина, Δ — величина давидовского расщепления. Наблюдаемая полуширина возбуждающей линии 1.1 см⁻¹. Значения частот линии КР в жидкой фазе взяты из [2].

На спектрограмме хорошо видно, что спектры КР жидкого и кристаллического CS₂ существенно различаются. Полосы несколько смещаются, изменяется их тонкая структура, происходит перераспределение интенсивностей линий в спектре, естественно, исчезают «горячие полосы» и появляются два мощных кристаллических колебания.

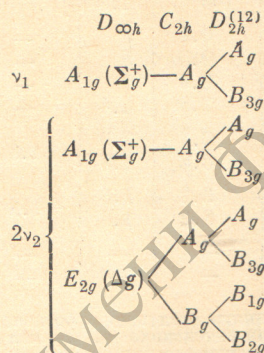


Обращает на себя внимание, что при переходе из жидкой фазы в кристаллическую частота основного колебания ν_1 понижается на ~ 3 см⁻¹, а обертона $2\nu_2$ увеличивается на ~ 5 см⁻¹. Это, возможно, связано с деформацией молекулы кристаллическим полем, в результате чего уменьшились ее силовые постоянные и увеличился механический ангармонизм.¹

¹ Возможно, этим же обусловлено и anomalно слабое понижение интенсивности «горячей полосы» [$\Pi_{\nu}(11^10) | 647.6$ см⁻¹ | $\Pi_{\nu}(01^10)$]. Согласно бoльцмановскому фактору, при изменении температуры от 290 до 77° K интенсивность «горячей полосы» должна уменьшаться в 135 раз, в то время как эксперимент дает 23. Однако наблюдаемое явление обусловлено другой причиной, о чем будет сказано ниже.

Наблюдаемое перераспределение интенсивности и уменьшение полуширины линий при изменении агрегатного состояния соответствуют общим закономерностям, связанным с изменением положения актуальных полос поглощения [7], уменьшением ориентационного и броуновского уширения [8]. Отметим еще, что наблюдаемая полуширина колебания ν_1 весьма мала: 1.8 см^{-1} — в два — три раза меньше, чем полуширина обертона $2\nu_2$ и «горячих полос». С понижением температуры до 77° К полуширина валентного колебания ν_1 практически не изменяется, а у обертона $2\nu_2$ деформационного тона ν_2 уменьшается более, чем в два раза, что, по-видимому, в первую очередь, обусловлено различным влиянием межмолекулярного взаимодействия на разные по форме колебания [9].

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [10], кристаллическая структура CS_2 относится к пространственной группе D_{2h}^{12} . Элементарную ячейку образуют две молекулы с местной симметрией C_{2h} . Следовательно, корреляционная схема для линий, разрешенных в спектре КР, такова:



Обозначения общепринятые [11].

Согласно схеме корреляции, колебание ν_1 при фазовом переходе «жидкость—кристалл» должно расщепиться на две компоненты, $2\nu_2$ — на шесть. Результаты измерения распределения интенсивности в компонентах тонкой структуры обертона (табл. 1) соответствуют этой схеме.

Сопоставляя полученные нами результаты с вышеприведенным факторгрупповым анализом, можно предположить следующее отнесение. В результате экситонного взаимодействия колебание ν_1 расщепилось на две компоненты: A_g (653.0 см^{-1}) и B_{3g} (647.6 см^{-1}). Случайное частотное совпадение компоненты $\nu_{1B_{3g}}$ с колебанием «горячей полосы» (11^{10}) \rightarrow (01^{10}) в жидкой фазе CS_2 , на первый взгляд, вносит некий элемент сомнения в такую трактовку. Но в пользу ее говорит, во-первых, то обстоятельство, что при фазовом переходе «газ—жидкость» и «жидкость—кристалл» все частоты смещаются, а во-вторых, отмечавшееся выше на этой частоте (полосе) аномально большое отклонение наблюдавшегося экспериментально изменения интенсивности от больцмановского распределения. Кроме того, полуширина у этих колебаний практически одинакова и величина давидовского расщепления вполне разумная — 5.4 см^{-1} .

Колебание на частоте 642.0 см^{-1} в соответствии с интенсивностью, полушириной и изотопическим смещением следует приписать компоненте ν_{1A_g} ($\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$); компоненту же $\nu_{1B_{3g}}$ ($\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$) мы, к сожалению, не смогли зарегистрировать, вероятно, из-за слабой интенсивности. По оценкам она должна иметь частоту $\sim 636 \text{ см}^{-1}$ и относительную интенсивность ~ 0.05 , что лежит за пределами чувствительности установки.

Составляющая обертона $2\nu_2$ (Σ_g^+), согласно вышеизложенному, также должна расщепиться на две компоненты, которые мы связываем с полосами на частотах 800.0 см^{-1} — $2\nu_{2g}^A$ и 798.2 см^{-1} — $2\nu_{2g}^{B_{3g}}$. Полосы же на частотах 787.7 и 785.9 см^{-1} , согласно величинам изотопического смещения, давидовского расщепления и наблюдаемой полуширине, следует считать изотопическими спутниками соответственно. Следует отметить, что величина давидовского расщепления у этой составляющей обертона

весьма мала — всего 1.8 см^{-1} , почти втрое меньше, чем у основного колебания.

Вторая составляющая обертона $2\nu_2 (\Delta g)$ в полном соответствии с корреляционной схемой дает четыре компоненты Бете- и давидовского расщеплений, которые мы интерпретируем следующим образом: $794.7 \text{ см}^{-1} - A_g$, $784.7 \text{ см}^{-1} - B_{1g}$, $782.4 \text{ см}^{-1} - B_{2g}$, $772.4 \text{ см}^{-1} - B_{3g}$.

Исследования по ИК спектрам [12] показали, что колебание ν_2 в кристалле расщепляется на три компоненты, что полностью соответствует корреляционной схеме для ИК полос. Более того, частоты линий, соответствующих тонкой структуре этого колебания, равны $388.7 (B_{1u})$, $393.4 (B_{2u})$ и $400.1 \text{ см}^{-1} (B_{3u})$, что полностью соответствует нашей интерпретации.

Интересна следующая корреляция величин расщеплений: величина расщепления между первыми двумя полосами $[\nu_2 (B_{2u} - B_{1u})] - 4.7 \text{ см}^{-1}$, а сумма расщеплений $\nu_{2\nu_2}^{A_g} - \nu_{2\nu_2}^{B_{3g}}$ и $\nu_{2\nu_2}^{B_{1g}} - \nu_{2\nu_2}^{B_{2g}} - 4.1 \text{ см}^{-1}$, затем, полуширины всех компонент расщепления составляющей обертона $\Delta g - 5 \text{ см}^{-1}$. Величина же расщепления между второй и третьей компонентами $\nu_2 (B_{2u} - B_{3u})$ равна 6.7 см^{-1} , а между $\nu_{2\nu_2}^{A_g} - \nu_{2\nu_2}^{B_{1g}}$ и $\nu_{2\nu_2}^{B_{2g}} - \nu_{2\nu_2}^{B_{3g}} - 10 \text{ см}^{-1}$. По-видимому, эта корреляция цифр не случайна. Возможно, если бы не было перекрестных взаимодействий по Ферми, Давыдову и Бете, то давидовское расщепление для $2\nu_2$ было бы порядка 5 см^{-1} , а Бете — 10 см^{-1} .

Величины резонансных возмущений P с учетом вырождения можно вычислить согласно [1], используя значение $\Delta_0 = 124.8 \text{ см}^{-1}$ (расстояние между невозмущенными уровнями $|2\nu_2 - \nu_1|$), полученное Стоичевым в газе с учетом ангармонизма. Они равны: $P_{290^\circ \text{ К}} = -16.6 \text{ см}^{-1}$, $P_{77^\circ \text{ К}}^{A_g} = -19.4 \text{ см}^{-1}$ и $P_{77^\circ \text{ К}}^{B_{3g}} = -21 \text{ см}^{-1}$. Подчеркнем, что в полном соответствии с теорией в случае $\Delta_0^2 \gg P^2$ и разных знаков у них с увеличением $|P|$ при фиксированном Δ_0 отношение интенсивностей $I_{2\nu_2}/I_{\nu_1}$ должно уменьшаться, что и наблюдается на эксперименте.

Таблица 2

$\lambda_{\text{возб.}}, \text{ \AA}$	5461	4358	4047	3650
$(I_{2\nu_2}/I_{\nu_1})$	1	1.5	1.9	3.1

В табл. 2 представлены результаты измерений частотной зависимости $I_{2\nu_2}/I_{\nu_1}$. Как видим, полученные результаты подтверждают выводы [13] о более быстром частотном росте обертонов.

В низкочастотной области спектра (от 10 см^{-1}) зафиксировано два сильных кристаллических колебания на частотах 74.0 и 83.8 см^{-1} , которые, по-видимому, следует интерпретировать как A_g и B_{3g} соответственно. Причем эффективная интенсивность (интенсивность на единицу полуширины) первого решеточного колебания значительно больше таковой у внутримолекулярных, что обуславливает получение на нем ВКР первого и более высоких порядков [14].

Используя эмпирическое соотношение, полученное в [15], мы определили величину угла либрации молекул ($27^\circ.6$). Аналогичные оценки для бензола дали $\sim 3^\circ$ для нафталина и антрацена $\sim 2^\circ$. По-видимому, относительно большой угол качания молекулы CS_2 в кристалле связан с малым объемом вращения, что приводит к практической неизменности наблюдаемой полуширины полосы 656 см^{-1} при переходе жидкость—кристалл.

Авторы выражают благодарность В. И. Сугакову за участие в обсуждении полученных результатов.

Литература

- [1] Г. Плачек. Рэлеевское рассеяние и Раман-эффект. ОНТИ, Харьков—Киев, 1935; E. Fermi. Zs. Phys., 71, 250, 1931.
- [2] И. Л. Бабич, И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, В. Е. Погорелов. Опт. и спектр., 29, 1011, 1970.

- [3] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949; В. F. Stoicheff. *Current Sci.*, 27, 1, 1958; N. W. Schrötter. *Zs. Elektrochem.*, 64, 853, 1960.
- [4] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [5] S. C. Sirkar. *Indian J. Phys.*, 10, 189, 1936; S. C. Sirkar, D. K. Mukherjee, P. K. Bishui. *Indian J. Phys.*, 38, 181, 1964; M. Ito. *J. Chem. Phys.*, 42, 815, 1965.
- [6] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, Г. С. Литвинов. *Опт. и спектр.*, 30, 97, 1971.
- [7] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, В. Л. Стрижевский. *Опт. и спектр.*, 9, 26, 1960; Я. С. Бобович. *Усп. физ. наук*, 97, 37, 1969.
- [8] И. И. Собельман. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 17, 554, 1953.
- [9] А. В. Раков. *Тр. ФИАН*, 27, 111, 1964.
- [10] Landolt-Börnstein. 4. Kristalle, 178, 1955.
- [11] Г. Я. Любарский. Теория групп и ее применение в физике. Физматгиз, М., 1958; Е. Вильсон, Д. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
- [12] Н. Yamada, W. V. Person. *J. Chem. Phys.*, 40, 309, 1964.
- [13] И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, В. Л. Стрижевский. *Опт. и спектр.*, 13, 649, 1962.
- [14] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. *Ж. прикл. спектр.*, 11, 662, 1969; *Опт. и спектр.*, 30, 257, 1971.
- [15] D. W. Cruickshank. *Acta Crust.*, 9, 1005, 1956; *Rev. Mod. Phys.*, 30, 163, 1968.

Поступило в Редакцию 12 октября 1971 г.