

## РЕЗОНАНСНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ КРИСТАЛЛА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Т. А. Гаврилко, А. П. Кучеров, М. П. Лисица, Г. А. Пучковская  
и А. М. Яремко

Измерены поляризованные спектры ИК поглощения монокристаллической пленки ( $d \sim 1$  мкм) малеинового ангидрида при 100 К в области валентных колебаний групп С=О ( $1700-1900$  см<sup>-1</sup>). На основании развитой ранее теории проведен детальный анализ спектра в области сложного внутримолекулярного резонанса Ферми [ $\nu_{10}(B_1)$  и три составных тона] с учетом двухчастичных возбуждений кристалла. Получено хорошее совпадение экспериментальной и теоретической спектральных кривых и определены значения параметров, характеризующих Ферми-резонансное взаимодействие колебаний в кристалле.

Исследования колебательных экситонов, т. е. состояний кристалла, связанных с возбуждением внутренних колебаний молекул или сложных ионных остовов, проводимые довольно широко в последние годы, обусловлены рядом интересных свойств, проявляющихся в ИК, КР и поляритонных спектрах кристаллов ([1-5] и ссылки в них). Эти особенности наблюдаются в области частот, где накладываются несколько типов внутримолекулярных возбуждений. Они известны как резонансные явления типа Ферми [6], Дарлинга—Деннисона [7, 8] или Шерма [9] в зависимости от того, ангармонические слагаемые какого порядка (III, IV или V) в разложении энергии молекулы по нормальной координате обеспечивают смешивание состояний. В кристалле эти явления осложняются наложением эффектов экситонного (давидовского) расщепления [10]. Резонансные взаимодействия обусловлены эффектами ангармонизма (механического и оптического, связанных с потенциальной энергией и дипольным моментом молекулы соответственно). Они проявляются в спектрах в характерном расположении линий и распределении их интенсивностей. Кроме того, в кристалле возникают новые состояния, обусловленные двухчастичными возбуждениями (ДЧВ) [4, 1], характеризующиеся появлением в спектре не узких линий, свойственных обертонам, а довольно широких полос.

Мы рассмотрим в данной работе резонансные особенности в спектрах экситонов кристалла малеинового ангидрида C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### К р а т к а я   т е о р и я

Наиболее последовательно и полно теория этого явления изложена в [5]. Коэффициент поглощения, характеризующий спектральное распределение в области частот  $\omega$ , где накладываются два типа возбуждений, скажем, фундаментальное  $\omega_C$  и обертон  $2\omega_B$  ( $\omega_C \approx 2\omega_B$ ), может быть записан в виде

$$K(\omega) \sim \frac{2f_2 a^2 + R_2 b^2}{c^2 + d^2}, \quad (1)$$

где  $a, b, c, d$  — зависящие от частоты параметры

$$a^2 = (\Gamma + \beta \Delta^0)^2 + (\beta R_2)^2, \quad (2a)$$

$$b^2 = [1 + 2f_1(A + \beta \Gamma)]^2 + [2f_2(A + \beta \Gamma)]^2, \quad (26)$$

$$c = \Delta^C + 2f_1(A\Delta^C - \Gamma^2) + 2f_2AR_2, \quad (2в)$$

$$d = 2f_2(A\Delta^C - \Gamma^2) - (1 + 2f_1A)R_2. \quad (2г)$$

Здесь

$$f(\omega) = f_1 + if_2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega - 2\omega_B - 2M^B(\mathbf{q}) + i\eta}, \quad \eta \rightarrow 0, \quad (3а)$$

$$\Delta^C = \omega - \omega_C - M^C(\mathbf{k}), \quad \delta_C = \omega_C + M^B(\mathbf{k}) - 2\omega_B. \quad (3б)$$

Смысл параметров, входящих в выражения (1)–(3), можно выяснить в работе [5]. Здесь же мы их лишь кратко охарактеризуем.  $\Gamma$  и  $A$  — по-

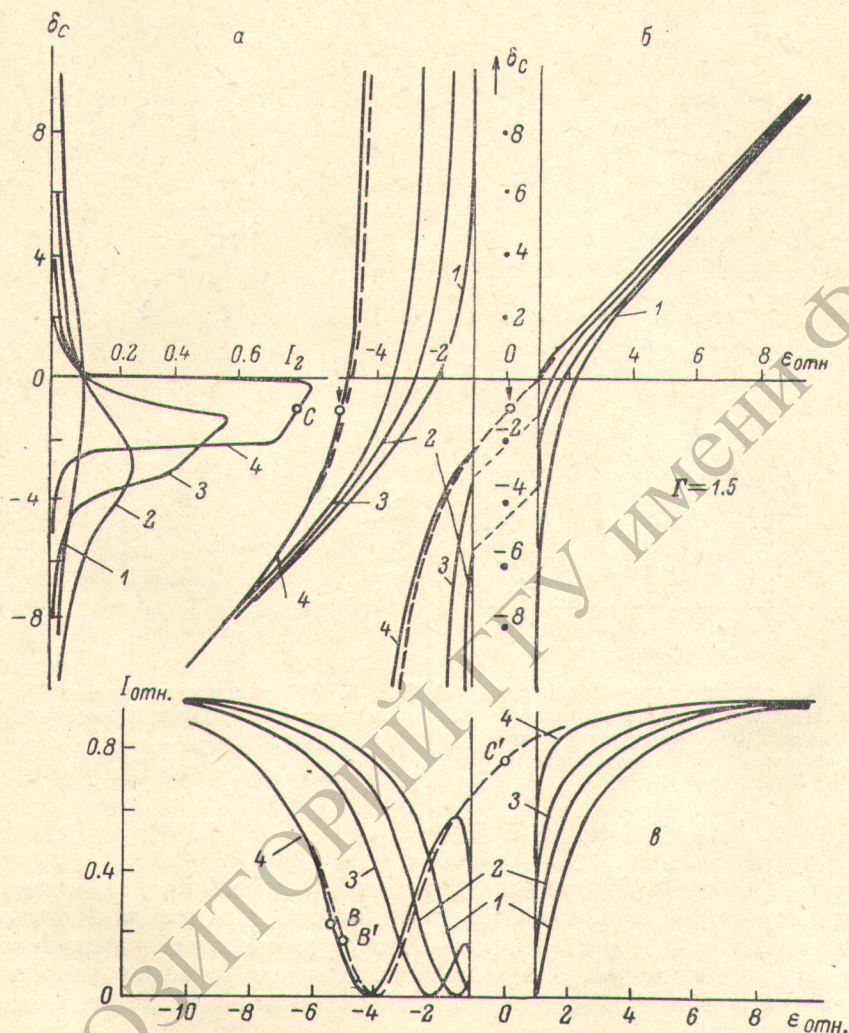


Рис. 1. Диаграмма для определения положения компонент дублета  $\epsilon_{отн.}$  (б), их интенсивностей  $\Gamma_{отн.}$  (в) и интенсивности  $I_2$  полосы двухчастичных состояний (а) в зависимости от параметров ангармонизма  $A$  и расстройки  $\delta_C$ .

1 —  $A=0$ , 2 — 0.5, 3 — 1.0, 4 — 2.0.

стоянные ангармонизма потенциальной энергии III и IV порядков соответственно. Величина  $\Gamma$  обуславливает Ферми-резонансное смешивание колебаний,  $\beta$  — постоянная ангармонизма дипольного момента молекулы,  $R_2$  характеризует затухание фундаментального колебания  $\omega_C$ , которое обусловлено взаимодействием данного состояния  $\omega_C$  с другими колебательными состояниями молекулы, не находящимися с ним в резонансе,  $M_B(\mathbf{k})$  и  $M_C(\mathbf{k})$  характеризуют резонансную передачу энергии в кристалле для состояний с  $\omega_B$  и  $\omega_C$  соответственно.

В зависимости от соотношения параметров кристалла  $\Gamma$ ,  $A$  и  $\delta_c$  могут быть получены весьма различные типы спектров. Следует подчеркнуть, что характер спектра в области, где реализуется ДЧВ и вне ее будет совершенно различен. Если  $R_2 \rightarrow 0$ , т. е. взаимодействие состояния  $\omega_c$  с другими состояниями кристалла слабое, тогда в области частот вне зоны ДЧВ ( $|\varepsilon| > 1$ ,  $\varepsilon = (\omega - 2\omega_B)/2M_B$ ,  $2M_B = 1$ ) спектр представляет собой узкие линии,

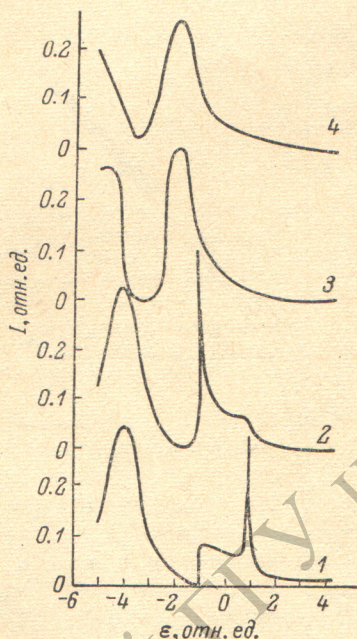


Рис. 2. Изменение характера спектра ИК поглощения в области Ферми-резонанса как функция параметра ангармонизма  $A$ .

1 —  $A=0.2$ , 2 —  $0.5$ , 3 —  $1.5$  4 —  $2.0$ .

а внутри ( $|\varepsilon| < 1$ ) должна наблюдаться широкая полоса, лежащая в пределах  $-1 \leq \varepsilon \leq 1$ , интенсивность которой определяется соотношением параметров  $\Gamma$ ,  $A$  и  $\delta_c$ . На рис. 1 для некоторого набора параметров представлены диаграммы, определяющие положение и интегральные интенсивности полосы ДЧВ, а также интенсивности узких линий, находящихся вне зоны ДЧВ. На рис. 2 показано изменение характера спектра в зависимости от значений параметра  $A$  при остальных фиксированных параметрах. Видно, таким образом, что подгоняя форму теоретической кривой к экспериментальной, можно достаточно хорошо определить параметры молекул и кристаллов.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Малеиновый ангидрид (МА) относится к классу циклических ангидридов, имеет плоскую молекулу симметрии  $C_{2v}$ . МА образует кристалл орторомбической сингонии, пространственная группа  $P2_12_12_1$  ( $D_2^4$ ), в единичной ячейке содержатся четыре молекулы в общем положении (локальная симметрия  $C_1$ ) [11].

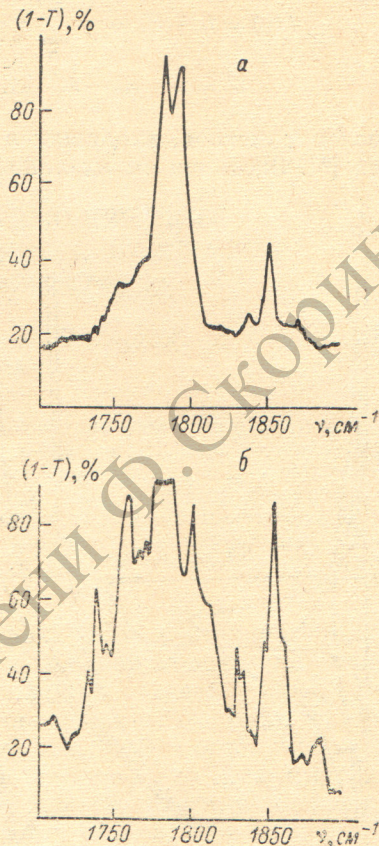


Рис. 3. ИК спектры поглощения maleинового ангидрида в области  $\nu_{C=O}$ .

a — раствор в  $CCl_4$ ,  $T = 300$  К, б — ориентированная пленка,  $T = 100$  К.

Таблица 1

## Корреляционная диаграмма и правила отбора

Молекула МА $C_{2h}$				Локальная группа $C_1$	Фактор-группа $D_2 Z=4$			
$n$	ИК	КР	симметрия		симметрия	КР	ИК	$n$
8	$M_z$	$p$	$A_1$	} — $A_1$ — }	$A$	$p$	$ia$	21
3	$ia$	$dp$	$A_2$		$B_1$	$dp$	$M_a$	21
7	$M_x$	$dp$	$B_1$		$B_2$	$dp$	$M_b$	21
3	$M_y$	$dp$	$B_2$		$B_3$	$dp$	$M_c$	21

Колебательные спектры МА исследовались в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях [12-15]. Были выполнены расчеты частот и форм нормальных колебаний молекулы МА [12, 13], установлена их симметрия и проводилась интерпретация спектров. Имеется, однако, некоторая неоднозначность в отнесении наблюдаемых полос к определенным видам колебаний, особенно значительная при интерпретации спектров кристаллического МА в области  $1750 \div 1900 \text{ см}^{-1}$ , где находятся полосы симметричного и антисимметричного валентных колебаний групп  $C=O$ ,  $\nu_2 (A_1)$  и  $\nu_{10} (B_1)$  соответственно [12], а также многочисленные составные частоты.

Мы провели измерения ИК спектров поглощения МА в этой области частот в растворе четыреххлористого углерода и для монокристаллической пленки в поляризованном свете (рис. 3). Перед приготовлением образцов МА тщательно очищался многократной перекристаллизацией и последующей сублимацией. Хорошо ориентированные образцы МА вырабатывались при быстром охлаждении тонкой пленки расплава, плотно зажатой между двумя пластинками из NaCl, толщина пленки не превышала  $1 \div 3 \text{ мкм}$ , качество монокристалла исследовалось с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Плоскость выращенной таким образом пленки, как было показано в работе [12], совпадает с кристаллографической плоскостью  $bc$ , причем ось  $c$  ориентирована параллельно направлению роста кристалла. Эти результаты подтверждаются анализом поляризованных ИК спектров. Измерения проводились при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Спектры записывались на спектрофотометре UR-20 (призма LiF) с разрешением  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$  при скорости сканирования  $0.4 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ .

Симметрия и поляризация нормальных колебаний свободной молекулы МА и кристалла приведены в корреляционной диаграмме (табл. 1); здесь же указано число  $n$  колебаний различного типа симметрии и их активность в ИК и КР спектрах.

Из диаграммы видно, что в ИК поглощении активны колебания молекулы симметрии  $A_1, B_1, B_2$ . Используя модель ориентированного газа и данные рентгеноструктурного анализа [11], можно вычислить квадраты направляющих косинусов между осями молекулы  $x, y, z$  и кристаллографическими осями  $a, b, c$ . Эти величины определяют интенсивность полос поглощения при поляризации электрического вектора параллельно этим осям. Поляризационная картина должна быть следующей: при  $E \parallel c$  полосы симметрии  $A_1$  наиболее интенсивны, а  $B_1$  — слабые; при  $E \parallel b$  наиболее интенсивны  $B_1$  колебания, при  $E \parallel a$  возрастает интенсивность колебаний симметрии  $B_2$  (табл. 2).

Таблица 2

## Относительные интенсивности компонент ИК поглощения вдоль кристаллических осей

Кристаллические оси	Тип симметрии		
	$A_1$	$B_1$	$B_2$
$a$	0.22	0.19	0.59
$b$	0.00	0.75	0.24
$c$	0.78	0.06	0.17

Учет давидовского (фактор-группового) расщепления молекулярных состояний, согласно корреляционной диаграмме, приводит к следующему результату: в кристалле МА каждое молекулярное колебание должно расщепиться в ИК спектре на три компоненты симметрии  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$ , поляризованные параллельно осям  $c$ ,  $b$  и  $a$  соответственно. Однако анализ спектров МА, измеренных в поляризованном свете при  $E||a$ ,  $b$  и  $c$  осям [12], показывает, что величина давидовского расщепления для этого кристалла невелика и с хорошим приближением при интерпретации колебательного спектра кристалла можно пользоваться моделью ориентированного газа.

Таблица 3

ИК спектр поглощения МА (область валентных колебаний групп C=O)

Раствор в $CCl_4$ , 300 К	Кристалл 100 К	Отнесение
1751 сл.	1739 ср.	$\nu_8(A_1) + \nu_{11}(B_1) = 1724(B_1) (\omega_1)$
	1746 сл. ш.	зона ДВЧ $\omega_1$
	1755 пл.	$\nu_{12}(B_1) + \nu_{14}(B_1) = 1758(A_1)$
1765 сл.	1759 с.	$\nu_6(A_1) + \nu_{13}(B_1) = 1768(B_1) (\omega_{II})$
	1766 ср. ш.	зона ДЧВ $\omega_{II}$
1783 с.	1782 оч. с.	$\nu_{10}(B_1) (\omega_c)$
1795 с.	1802 с.	$\nu_4(A_1) + \nu_{15}(B_1) = 1806(B_1) (\omega_{III})$
	1814 ср. ш.	зона ДЧВ $\omega_{III}$
	1832 сл.	} $\nu_8(A_1) + \nu_{11}(B_1) 1824(B_1)$ (давидовское расщепление)
	1836 сл.	
	1851 ср.	} $\nu_2(A_1)$ (давидовское расщепление)
1852 ср.	1857 с.	
	1864 пл.	

Примечание. Сл. — слабая, ср. — средняя, с. — сильная, оч. с. — очень сильная, ш. — широкая, пл. — плечо; нумерация основных частот по работе [12].

Рассмотрим более подробно ИК спектр МА в области  $1700 \div 1900 \text{ см}^{-1}$ . В табл. 3 даны частоты наблюдаемых полос ИК поглощения в кристалле МА ( $T=100 \text{ К}$ ) и в растворе, а также их отнесение. Следует отметить, что использование низких температур и приборов с хорошим разрешением позволило четко выделить некоторые новые полосы и определить их поляризацию.

Из анализа табл. 3 видно, что вблизи интенсивного основного колебания  $\omega_c=1782 \text{ см}^{-1}$  симметрии  $B_1$  расположены три составных тона  $\omega_{III}=1795$ ,  $\omega_{II}=1753$  и  $\omega_I=1735 \text{ см}^{-1}$  того же типа симметрии, т. е. возможен резонанс Ферми. В жидкости (рис. 3, а) резонанс Ферми проявляется только между двумя ближайшими колебаниями 1783 и  $1795 \text{ см}^{-1}$ , что приводит к усилению интенсивности составного тона  $\omega_{III}$ , два других составных тона лежат несколько дальше от  $\omega_c$ , и поэтому интенсивность их в спектре раствора слабая. В спектре кристалла интенсивность последних возрастает, что особенно четко видно при низких температурах (рис. 3, б). Это означает, что при этих условиях резонанс Ферми с основным колебанием наблюдается для всех трех составных тонов.

Вид спектральной кривой в этой области спектра (узкие максимумы и широкие полосы между ними) позволил предположить также наличие двух-частичных возбуждений. Была проведена математическая обработка спектральной кривой в области  $1720 \div 1830 \text{ см}^{-1}$  на основе приведенной выше теории. Проведенное в [5] рассмотрение учитывало взаимодействие только основного тона и обертона (или составного тона), поэтому последовательно проводился расчет для каждого из составных тонов симметрии  $B_1$  и основного  $\omega_c$ . Составные частоты в случае Ферми-резонанса взаимодействуют между собой в основном через фундаментальные колебания, с которыми их взаимодействие сильное и поэтому может рассматриваться аддитивно. Основное колебание  $\omega_c=1782 \text{ см}^{-1}$  при взаимодействии с компонентой  $\omega_{III}=1802 \text{ см}^{-1}$  смещается влево (в промежуточное состояние  $\omega'_c$ ) и после взаимодействия с  $\omega_{II}=1759 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_I=1739 \text{ см}^{-1}$  переходит в окончатель-

ное положение (компонента  $\omega_I$  из-за значительного удаления почти не влияет на  $\omega_C$ ). Поскольку основное колебание взаимодействует со всеми составными тонами  $\omega_I, II, III$  одновременно, интенсивность фундаментальной полосы во всех случаях должна быть одинакова.

При обработке спектра по формулам (1)–(3) варьировали параметры, определяющие относительную расстройку  $\delta_C$  и величины ангармонизма  $A$  и  $\Gamma$ . За единицу энергетической шкалы была принята ширина зоны ДЧВ ( $2M^B=1$ ). Результаты расчета для трех рассматриваемых случаев дали наилучшее согласие с экспериментальной кривой при значениях параметров, приведенных в табл. 4.

Таблица 4

	$\omega_I$	$\omega_{II}$	$\omega_{III}$
$A$	0.2	0.0	0.5
$\Gamma$	1.5	1.0	0.5
$R_2$	2.5	2.0	1.33
$\beta$	0.0	0.0	-0.05
$2\omega_B$	1754.0	1775.0	1810.0
$\delta$	5.5	2.0	-31.0
$M^B$	2.5	3.0	4.5

Как видно из рис. 4, ход теоретических кривых достаточно хорошо передает особенности спектра кристалла МА. Спектр состоит из интенсив-

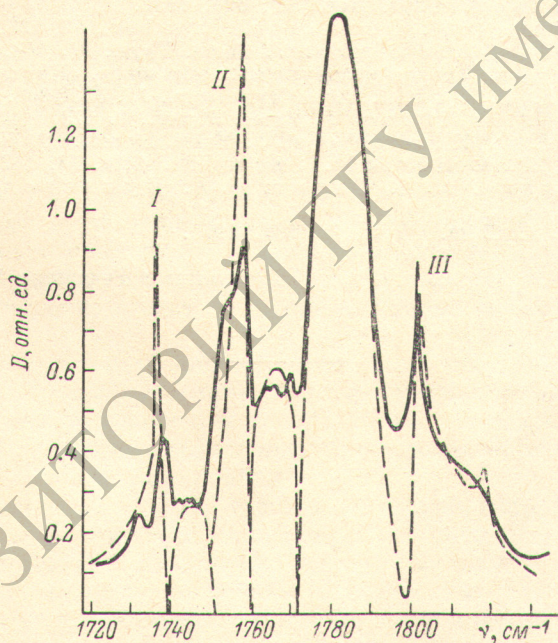


Рис. 4. Сопоставление экспериментального (сплошная кривая) и расчетного (штриховая кривая) спектров поглощения кристалла малеинового ангидрида в области  $\nu_{C=O}$ .

ной основной полосы и довольно сложной структуры в области составных тонов, представляющей совокупность узких интенсивных линий и расположенных рядом с ними довольно широких полос сложного контура, соответствующих зонам ДЧВ. Зона ДЧВ в зависимости от параметров  $A$  и  $\Gamma$  может находиться либо между  $\omega_C$  и  $2\omega_B$  (случаи I и II), либо по одну сторону от них (случай III), что отчетливо иллюстрируется рис. 1 и 2. Следует отметить, что в зависимости от того, как расположена зона ДЧВ, выше или

ниже по частоте по отношению к  $\omega_C$ , интенсивность отщепленного от нее связанного состояния (2-я компонента Ферми-дублета) будет различной. В первом случае ( $\omega_C < 2\omega_B$ ) параметры  $A$  и  $\Gamma$  приводят к эффектам противоположных знаков, поэтому интенсивность связанного состояния ослабляется; во втором случае ( $\omega_C > 2\omega_B$ ) их действие совместно и интенсивность второй компоненты резко возрастает (рис. 4).

В заключение заметим, что наблюдение резонансных взаимодействий с участием ДЧВ в колебательных спектрах кристаллов не носит исключительного характера. Наоборот, этот эффект должен всегда наблюдаться в области наложения высокочастотной основной полосы и полос второго порядка соответствующей симметрии при не слишком сильном резонансе Ферми [1, 5]. Для обнаружения этого эффекта необходимы спектральные приборы с хорошим разрешением (не хуже  $1 \div 2 \text{ см}^{-1}$ ) и использование низких температур, при которых эти явления усиливаются. Так, например, приведенные в работе [16] спектры КР  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$  и уксусной кислоты  $\text{CD}_3\text{COOH}$ , измеренные при 200 и 20 К в области  $\nu_{\text{NH}}$  и  $\nu_{\text{OH}}$  соответственно, обнаруживают характерные черты для резонансных (Ферми) взаимодействий с участием ДЧВ.

#### Литература

- [1] В. М. Агранович, И. И. Лалов. ФТТ, **13**, 1032, 1971.
- [2] М. П. Лисица, Н. Е. Ралко, А. М. Яремко. Опт. и спектр., **35**, 1104, 1973.
- [3] Ю. Н. Подиванов. Усп. физ. наук, **126**, 185, 1978.
- [4] J. Jortner, S. A. Rice. J. Chem. Phys., **44**, 3364, 1966.
- [5] М. П. Лисица, А. М. Яремко, А. П. Кучеров. ФТТ, **20**, 3276, 1978.
- [6] E. Fermi. Z. Phys., **71**, 250, 1931.
- [7] D. M. Dennison. Phys. Rev., **41**, 304, 1932.
- [8] B. T. Darling, D. M. Dennison. Phys. Rev., **57**, 128, 1940.
- [9] A. E. Douglas, S. Sherrin. J. Chem. Phys., **21**, 448, 1953.
- [10] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. «Наука», М., 1968.
- [11] R. E. Marsh, E. Ubell. Acta Crystallogr., **15**, 35, 1962.
- [12] C. Lauro, G. Califano. J. Molec. Struct., **2**, 173, 1968.
- [13] A. Rogstad, P. Klaboe et al. J. Molec. Struct., **20**, 403, 1974.
- [14] P. Mironé, P. Chiorloli. Spectrochim. Acta, **18**, 1425, 1962.
- [15] Т. А. Гаврилко, Я. Е. Гарун, Г. А. Пучковская. УФЖ, **22**, 970, 1977.
- [16] A. Novak. J. Chim. Phys., **72**, 981, 1975.

Поступило в Редакцию 4 апреля 1979 г.