

Линия на частоте 613.92 см^{-1} , согласно уравнениям (1) и (2), может быть связана лишь с Q -ветвью перехода на колебательное состояние с $l=1$, которое за счет скалярного ангармонического взаимодействия оказывается выше по энергии, чем $l=0$ подуровень. Существенно, что $G_{34} < 0$, так как $G_{34} \sim \xi_3 \xi_4$ [1]. Полоса на 613.69 см^{-1} соответствует $l=2$. Ширины полос на частотах 613.96 и 613.69 см^{-1} равны соответственно 0.09 и 0.16 см^{-1} . Соотношение ширины подтверждает принадлежность наблюдаемых переходов полосы $\nu_4 + \nu_3 - \nu_3$.

Учитывая (1), можно вычислить константы межмодового ангармонизма Хехта

$$X_{34} = -1.24 \pm 0.01 \text{ см}^{-1}, \quad G_{34} = -0.04 \pm 0.01 \text{ см}^{-1}, \quad S_{34} = -0.014 \pm 0.001 \text{ см}^{-1}.$$

В заключение авторы выражают благодарность Б. Г. Сартакову за ценные дискуссии.

Литература

- [1] Kim K. S., Person W. B., Seitz D., Krohn B. J. J. Mol. Spectr., 1979, v. 76, p. 322.
- [2] Person W. B., Kim K. S. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, N 5, p. 2117.
- [3] Patterson C. W., McDowell R. S., Moulton P. F., Mooradian A. Opt. Lett., 1981, v. 6, p. 93.
- [4] Баронов Г. С., Бритов А. Д., Бронников Д. К., Караваев С. М., Куликов С. Ю., Курбатов Л. Н., Разумов А. С., Сиваченко С. Д. Тез. XI Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике. Ереван, 1982, с. 284.
- [5] Баронов Г. С., Бритов А. Д., Караваев С. М., Карчевский А. И., Куликов С. Ю., Мерзляков А. В., Сиваченко С. Д., Щербина Ю. И. Квант. электрон., 1981, в. 8, с. 1573.
- [6] Necht K. T. J. Mol. Spectr., 1960, v. 5, p. 355.

Поступило в Редакцию 27 июля 1983 г.

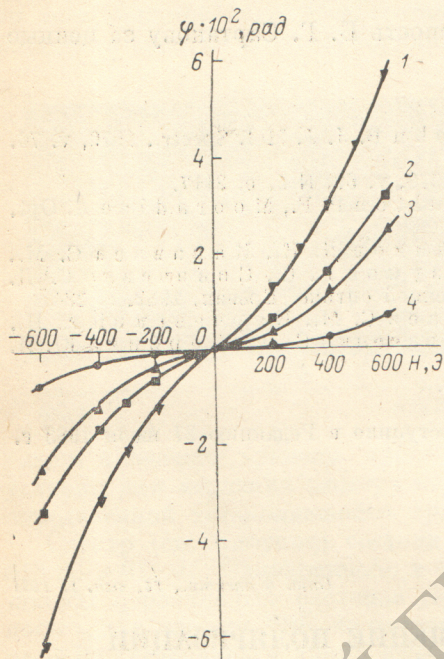
РЕЗОНАНСНОЕ МАГНИТНОЕ ВРАЩЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛАМИ Br_2 , АДСОРБИРОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Барауля В. И., Бетеров И. М., Дмитриева Н. И., Чеботаев В. П.

Изучение поверхностных состояний атомов и молекул имеет фундаментальное значение для понимания природы взаимодействия их с поверхностью и связанных с этим проблем физики и химии катализа. Несмотря на значительное число экспериментальных методов исследования состояния поверхности [1], развитие новых принципов и поиск новых эффектов, обладающих высокой разрешающей способностью и чувствительностью к детальной картине молекулярного окружения поверхности, по-прежнему является актуальной задачей. Среди оптических методов, развитых в последнее время, следует выделить эллипсометрию [2], гигантское комбинационное рассеяние света молекулами, адсорбированными на шероховатых поверхностях [3].

Здесь мы сообщаем об экспериментальном наблюдении эффекта резонансного магнитного вращения поляризации лазерного излучения молекулами, адсорбированными на поверхности твердого тела, который может стать основой нового метода исследования поверхности. Схема эксперимента, иллюстрирующая идею метода, следующая. Имеем отражающую поверхность, на которую из газовой фазы осаждается слой адсорбированных частиц. Линейно поляризованное излучение лазера проходит через поляризационный фильтр, отражается от поверхности, затем проходит через скрещенный поляриоид (анализатор) и поступает на фотоприемник. Образец помещается в продольное магнитное поле. Поворот плоскости поляризации лазерного излучения при двойном прохождении адсорбированного слоя должен привести к появлению сигнала на фотоприемнике.

Возможность наблюдения поворота поляризации в отражательной схеме обусловлена тем, что направление вращения связано с направлением вектора напряженности магнитного поля и не зависит от направления распространения света. Это же свойство позволяет для повышения чувствительности применять многократные отражения. При регистрации сверхмалых углов поворота обычно используется модуляционная методика [4], для чего в оптическую схему вводится дополнительный опорный угол Θ , величина которого модулируется с частотой f . Амплитуда первой гармоники в сигнале фотоприемника, вызванного излучением, прошедшим через скрещенные анализатор и поляризатор, равна $\bar{V} \sim 2I_0\Theta_0\varphi$, где I_0 — интенсивность падающего света, Θ_0 — амплитуда опорного угла, φ — измеряемый угол поворота.



В связи с нашими исследованиями лазерно-химических гетерогенных процессов в системе Ge—Br₂ [5] объектом исследования был выбран молекулярный бром, адсорбированный на поверхности Ge при низких температурах. В экспериментах использовалось излучение He—Ne лазера ($\lambda=632$ нм), аргонового лазера ($\lambda=514.5$ нм), He—Cd лазера ($\lambda=441.6$ нм), непрерывного лазера на органических красителях ($\lambda=570\text{--}610$ нм). Лазерное излучение через поляризационный фильтр и фарадеевский модулятор на тяжелом флинте ($f=1.9$ кГц) направлялось в кварцевую вакуумную ячейку с отражающей поверхностью, представляющую напы-

Рис. 1. Зависимость угла поворота плоскости поляризации излучения аргонового лазера на $\lambda=514.5$ нм от величины продольного магнитного поля для различного числа слоев.

1 — $3.4 \cdot 10^4$, 2 — $2 \cdot 10^4$, 3 — $1.5 \cdot 10^4$, 4 — $4.7 \cdot 10^3$.

ленный на плоскую подложку слой поликристаллического Ge. Подложка была впаяна в стенку сосуда Дьюара для охлаждения и получения достаточного для экспериментов числа слоев адсорбированного брома. Часть ячейки с зеркалом находилась в продольном магнитном поле. Отраженное излучение через скрещенный поляризатор направлялось на фотокатод ФЭУ-15. Первая гармоника сигнала усиливалась с помощью избирательного усилителя и регистрировалась на синхронном детекторе. Абсолютная калибровка схемы, а также определение абсолютного знака угла поворота осуществлялась измерением фарадеевского вращения в кварце. Для использовавшихся в экспериментах лазеров и оптических элементов точность измерения φ была не хуже $2 \cdot 10^{-6}$ рад.

На рис. 1 приведены зависимости экспериментально наблюдаемого угла поворота плоскости поляризации лазерного излучения на $\lambda=514.5$ нм от величины магнитного поля. Число адсорбированных слоев рассчитывалось исходя из общего количества газообразного брома в ячейке и степени заполнения в монослой. По формуле $\varphi \approx \beta H l$ была рассчитана постоянная Верде $\beta=2.5 \cdot 10^{-2}$, которая на четыре порядка больше, чем в кварце ($\beta=5 \cdot 10^{-6}$), т. е. мы действительно имеем дело с резонансным вращением. Об этом свидетельствует и нелинейный характер кривых, хотя сравнение с теорией показывает, что резонанс на $\lambda=514.5$ нм неточный. Абсолютная чувствительность в данном эксперименте составила ~ 2 монослоя. Повышение точности измерений φ до $10^{-7}\text{--}10^{-8}$ рад, реализованной в различных физических экспериментах [6, 7], а также использование многократных отражений позволит довести чувствительность до сотых долей монослоя, что сравнимо с современными эллипсометрическими методами. Однако достоинством является возможность проведения качественного и коли-

качественного анализа состава адсорбированных частиц. Выбор длины волны является существенным. Вращение на $\lambda = 441.6$ нм не наблюдалось, хотя именно в этой спектральной области Br_2 имеет максимальное поглощение. Это вполне объяснимо, поскольку здесь переход осуществляется в отталкивательное состояние, и спектр поглощения непрерывный.

Был проведен эксперимент с использованием непрерывного перестраиваемого лазера на растворе органического красителя ($\lambda = 570 \div 610$ нм, $\Delta\lambda = 0.05$ нм). На рис. 2 показан характерный спектр магнитного вращения в газовой фазе (кривая 1) и адсорбированной пленке (кривая 4). Для сравнения приведены спектры поглощения брома в газовой фазе и в твердом бrome ($h \sim 10^{-4}$ см, $T = 77$ К). Видно, что в газовой фазе спектр магнитного вращения коррелирует

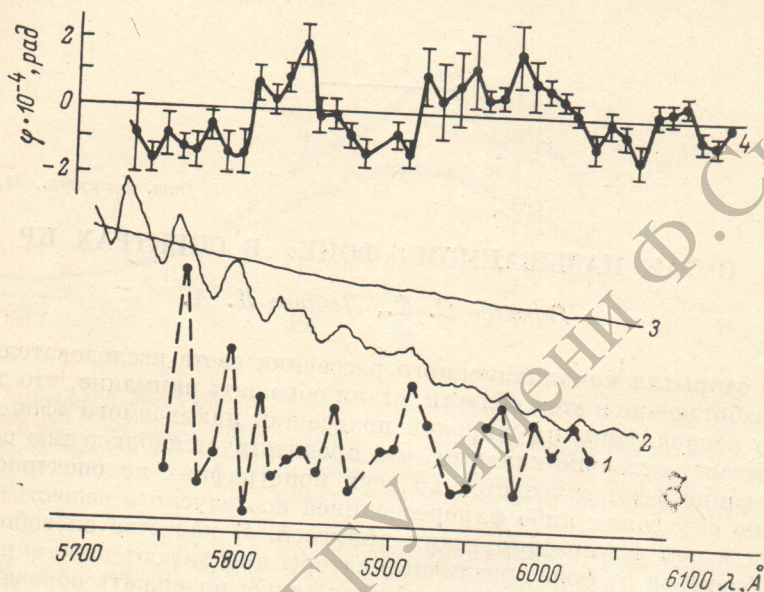


Рис. 2. Спектры резонансного магнитного вращения (1, 4) и поглощения (2, 3) в молекулярном бrome.

1, 2 — пары Br_2 (газ), $T = 300$ К, 3, 4 — пленка Br_2 (твердая фаза), $T = 77$ К.

с огибающей спектра поглощения. В твердой фазе спектр поглощения не обнаруживает заметной структуры. В то же время спектр магнитного вращения имеет хорошо выраженную структуру. Это демонстрирует, видимо, возможность выявления с помощью резонансного магнитного вращения дискретной структуры на фоне сплошного спектра, с чем часто сталкиваются в молекулярной спектроскопии. Интерпретация спектра затруднительна. Известно, что при низких температурах бром образует молекулярные кристаллы. Казалось бы, в первом приближении должно наблюдаться соответствие между спектрами газа и кристалла [8]. Однако в [9] для объяснения новой по сравнению с газом посылы поглощения в УФ области было сделано предположение о существовании в твердом бrome сильного межмолекулярного взаимодействия донорно-акцепторного типа, которое усложняет картину спектра. Кроме того, уже в [9] наблюдалась зависимость вида спектра от толщины пленки брома.

В заключение отметим, что наблюдение резонансного магнитного вращения может дать картину спектра при различном числе молекулярных слоев в пленке и позволит наблюдать трансформацию дискретного спектра при переходе от слоя адсорбированных на поверхности твердого тела частиц к объемному кристаллу. Обнаруженный эффект, распространенный на другие объекты (например, O_2), может стать новым оптическим методом исследования поверхностных состояний и контроля поверхностных загрязнений.

Литература

- [1] Методы анализа поверхностей/ Под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979.
- [2] Аззам Р., Башара Н. Эллисометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
- [3] Емельянов В. И., Коротеев Н. И. УФН, 1981, т. 135, с. 345.
- [4] Chebotayev V. P., Troshin V. I. Appl. Phys., 1976, v. 11, p. 303.
- [5] Бакланов М. Р., Бетеров И. М., Репинский С. М., Ржанов А. В., Чеботаев В. П., Юршина Н. И. ДАН СССР, 1974, т. 216, с. 524.
- [6] Александров Е. Б., Запасский В. С. Опт. и спектр., 1976, т. 41, в. 5, с. 855.
- [7] Барков Л. М., Золотарев М. С. ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 713.
- [8] Давыдов А. С. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Киев: Гостехиздат, 1951.
- [9] Яковенко Е. И., Сергеев Г. Б., Калинин Г. П. ДАН СССР, 1967, т. 173, с. 626.

Поступило в Редакцию 27 июня 1983 г.

УДК 535.375.5

Опт. и спектр., 56, вып. 1, 1984

О ТАК НАЗЫВАЕМОМ «ФОНЕ» В СПЕКТРАХ КР

Букалов С. С., Лейтес Л. А.

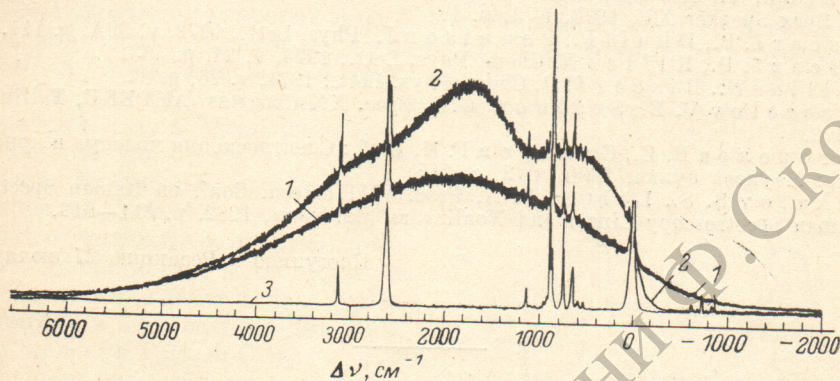
После открытия комбинационного рассеяния света исследователи, систематически работающие в этой области, стали обращать внимание, что линии спектра часто расположены на широкой полосе так называемого «фона», который иногда бывает настолько сильным, что препятствует наблюдению спектра КР. Существование фона отмечается либо флуоресценцией исследуемого вещества, либо присутствием в нем флуоресцирующих примесей. В качестве способов, позволяющих избавиться от фона, различные авторы предлагают перегонку, возгонку и перекристаллизацию [1], рекомендуется также подержать образец некоторое время в луче лазера [2-5].

Бискар и Коллиас [6-8], а вслед за ними Погорелов и Саливон [9, 10] рассматривают фон как самостоятельное физическое явление, свойственное веществам определенной химической природы. Ими обнаружено, что при замене возбуждающей линии (в видимом диапазоне) широкая полоса фона двигается вслед за возбуждающей линией, из чего авторы делают вывод, что это не флуоресценция.

Наш двадцатилетний опыт получения спектров КР самых разных объектов показывает, что фон не является неизменным свойством спектров каких-то определенных химических веществ. Он может наблюдаться у жидких и поликристаллических образцов в зависимости от способа их приготовления. Чтобы получить спектр КР жидкости или летучего поликристаллического вещества без фона (точнее, с наименьшим фоном), следует подвергнуть образец медленной перегонке или сублимации с минимальным перепадом температур (обязателен перевод вещества через газовую фазу). Фон может появиться после того, как вещество подвергают резким перепадам температур (даже если образец запаян в высоком вакууме), однако управлять «фонообразованием» удается не всегда. При нагревании образца интенсивность фона уменьшается.

Чтобы выяснить природу этой широкой полосы, мы проделали ряд специальных опытов с образцами жидких и поликристаллических веществ, не имеющих полос поглощения в видимой области. Диапазон регистрации спектра был расширен от 2000 см⁻¹ в антистоксовой области до 7000 см⁻¹ в стоксовой области (см. рисунок). При этом оказалось, что широкая полоса имеет как бы «продолжение» в антистоксовой области, контур которого зависит от температуры. Обсчет спектральных кривых в той области спектра, где интенсивность фона в антистоксовой области поддается измерению, показал, что для фона отношение интенсивностей $I_{ст}/I_{антист}$ подчиняется известной формуле [2]. Исследование

зависимости фона от длины волны возбуждающей линии во всем доступном нам интервале, начиная от линии 6328 Å He—Ne-лазера и кончая линией 4579 Å Ar⁺-лазера, показало, что широкая полоса фона следует за возбуждающей линией, оставаясь на одинаковом расстоянии от нее, что согласуется с результатами [6-10]. В отличие от [6-8] мы нашли, что интенсивность широкой полосы в максимуме зависит от частоты возбуждающего света не экспоненциально, но пропорционально ν^4 , т. е. подчиняется закону Релея. Максимум широкой полосы лежит в области 1000—2500 см⁻¹ и зависит от природы вещества и от термической предыстории образца. Полуширина фоновой полосы не зависит от длины волны возбуждающей линии. При охлаждении образца до температуры жидкого азота фон структурируется и смещается в область больших частот (см. рисунок).



Температурная эволюция фона в спектре КР поликристаллического образца $p\text{-C}_2\text{V}_8\text{H}_{10}$.

1 — спектр КР с фоном при комнатной температуре, 2 — спектр КР того же образца при 15 К, 3 — спектр КР того же образца при 420 К перед плавлением. Приведена уменьшенная фотография подлинного спектра. Условия записи всех трех кривых идентичны. Данный спектр получен на приборе Ramalog HG-2S при возбуждении линией 5145 Å Ar⁺-лазера CR-8 мощностью 200 мВт при отсутствии фокусировки лазерного луча.

Важно отметить, что широкая полоса всегда является непосредственным продолжением крыла линии Релея, т. е. между линией Релея и максимумом широкой полосы нет такой точки, где интенсивность фона падала бы до нуля. Для жидких образцов поляризационные измерения показали, что широкая полоса деполаризована ($\rho_n = 0.86 \pm 0.1$) при измерении по методу Эдселла [4].

Наиболее интересные результаты получены нами при изучении термического поведения фона в спектрах КР поликристаллических образцов, относящихся к так называемым «пластическим кристаллам» [11], в интервале температур от жидкого азота до точки плавления. Так, в спектре пластического поликристаллического карборана $p\text{-C}_2\text{V}_8\text{H}_{10}$, подвергнутого многократной сублимации и запаянного в вакууме, первоначально фона не было. После неоднократного нагревания этого образца выше точки плавления с последующим быстрым охлаждением в спектре появился фон, имевший при комнатной температуре вид, представленный на рисунке кривой 1. При охлаждении образца до 15 К широкая полоса увеличила свою интенсивность и структурировалась (кривая 2), ее антистоксова часть за счет больцмановского фактора «подтянулась» к возбуждающей. При нагревании того же образца интенсивность фона начала медленно уменьшаться, но за несколько градусов до точки плавления фон внезапно полностью пропал, при этом интенсивность линий КР осталась прежней, а соотношение сигнал/шум резко улучшилось (кривая 3). Аналогичные результаты получены при исследовании температурной зависимости спектров КР других пластических кристаллов (карборанов $o\text{-C}_2\text{V}_{10}\text{H}_{12}$, $p\text{-C}_2\text{V}_{10}\text{H}_{12}$, адамантана). Исчезновение фона перед плавлением сопровождается уменьшением интенсивности релеевского рассеяния.

Таким образом, очевидно, что изучаемое явление представляет собой деполаризованное рассеяние с измененной частотой, присущее жидкостям и поликристаллам после термической обработки, не связанное с внутримолекулярными колебаниями. В настоящее время мы не можем объяснить его природу, однако ясно, что оно имеет более общий характер чем предполагалось ранее.

Спектры КР получены на лазерных спектрометрах Coderg PH-0, Coderg T-800, Ramanog HG-2S с использованием в качестве источников возбуждения лазеров CR-8 и SP-165, а также SP-125. Особое внимание обращали на химическую и оптическую чистоту образцов и отсутствие паразитного рассеяния в приборах. Авторы благодарны С. И. Темкину за полезные дискуссии.

Литература

- [1] Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.: ИЛ, 1952, с. 54.
- [2] Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию КР. М.: Мир, 1964, с. 262, 334.
- [3] Loader J. Basic Laser Raman Spectroscopy. Heyden Son, 1970.
- [4] Гилсон, Т., Хендра П. Лазерная спектроскопия КР в химии. М.: Мир, 1973.
- [5] The Spex Speaker XV, 1970, N 3, p. 1.
- [6] Biscar J. P., Dhall P., Pennison J. Phys. Lett., 1972, v. 39A, p. 111.
- [7] Biscar J. P., Kllias N. Chem. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 563.
- [8] Kollias N., Biscar J. P. Chem. Phys. Lett., 1974, v. 26, p. 82.
- [9] Rogorelov V. E., Salivon G. I. Proc. XX Congress AMPERE, Tallinn, 1978, p. 472.
- [10] Погорелов В. Е., Салывон Г. И. В сб.: Спектроскопия молекул и кристаллов. Киев: Наукова думка, 1980, ч. 2, с. 215.
- [11] Bukalov S. S., Leiters L. A. Proc. VIII Intern. Conf. on Raman Spectroscopy, «Raman Spectroscopy Linear and Nonlinear», Bordeaux, 1982, p. 611-612.

Поступило в Редакцию 27 июля 1983 г.

УДК 539.194

Опт. и спектр., 56, вып. 1, 1984

АНОМАЛЬНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ НА ЧАСТОТЕ И ПОЛУШИРИНЕ ПОЛОС ν_{CH} МОЛЕКУЛ АЦЕТИЛЕНА, ВОЗМУЩЕННЫХ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Мурадов Г., Тогадзе К. Г.

Известно, что исследование изотопных эффектов, возникающих при замещении Н на D в системах с водородными связями может быть использовано для выяснения вклада различных процессов в уширение полосы поглощения ν_{CH} при образовании комплекса. К настоящему времени относительно большое число таких измерений выполнено для средних и сильных водородных связей [1, 2]. Практически не изучены изотопные эффекты в слабых связях, для исследования которых весьма эффективным оказался метод криоспектроскопии [3].

В данном сообщении основное внимание будет обращено на эволюцию полосы валентного колебания ν_{CH} (ν_{CD}) в водородных связях с участием слабых СН-доноров протона. Рассмотрены ИК спектры поглощения комплексов ацетилен-ацетилена (НССН, НССД, ДССД) и метилацетилен-ацетилен-ацетилена (СН₃ССН, СН₃ССД) с триметиламином и диметилловым эфиром в растворе в Кг в интервале температур 120-180 К.

Спектры поглощения получены на спектрофотометре UR-20 с использованием ранее описанной методики [4] в оптическом криостате с горизонтальным расположением оптической оси, в котором кювета из нержавеющей стали длиной 8 см с окнами из ВаF₂ рассчитана на работу при давлении насыщенного пара над раствором до 30 атм. Измерения проводились в разбавленных криогенных растворах при концентрациях $(2-4) \cdot 10^{-4}$ и $(2-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л для ацетиленов и акцепторов протона соответственно.

Для каждой из изотопных форм удается наблюдать в целом типичное для слабой водородной связи ($\Delta H = 2.2$ ккал/моль для комплекса НССН...N(CH₃)₃) изменение полосы ν_{CH} (ν_{CD}) и прежде всего ее низкочастотный сдвиг $\Delta\nu$ и увеличение интегральной интенсивности. На рисунке наблюдаемые изменения проиллюстрированы на примере растворов метилацетилен-ацетилен-ацетилена в жидком Кг. Рост