

СПЕКТРЫ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА (СКР) МЕТАЛЛ-ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

И. В. Александров, Я. С. Бобович, В. Г. Маслов и А. Н. Сидоров

Исследованы резонансные спектры СКР фталоцианина и его комплексов с Mg, Co и Fe в кристаллическом состоянии по методу таблетирования веществ с KBr. Спектры последних двух соединений получены также в виде растворов в тетрагидрофуране. Приготовлены и исследованы анионы разной кратности (вплоть до четырехкратных) комплексов с названными металлами. Спектры СКР сопоставлены со структурными особенностями соединений. Установлена зависимость характера спектров от того, в какой зоне поглощения производится их возбуждение. Эти факты качественно интерпретированы на основе представлений вибронной спектроскопии о смещении различных электронных состояний неполносимметричными колебаниями и с учетом вырождения виртуальных состояний. В трех случаях получены поляризационные спектры СКР, в которых обнаружено четкое разделение всех линий на поляризованные, полностью деполаризованные и обращенно поляризованные. Показано, что именно линии последних двух типов, как правило, очень чувствительны к условиям возбуждения.

В в е д е н и е

Создание лазерных источников возбуждения СКР, а также разработка новых методов получения и стабилизации ион-радикалов позволили начать систематическое изучение спектров СКР этих весьма трудных объектов, что открывает прямые пути для установления их структуры. В развитие полученных нами ранее результатов в данном направлении [1] исследования были распространены на нейтральные молекулы фталоцианина (ФЦ), его металлопроизводные (М-ФЦ) и их анионы разной кратности — на объекты, очень интересные для теоретической структурной химии, хорошо моделирующие процессы переноса заряда в фотосинтезирующих системах и приобретающие все большую роль в различных областях техники. Специальный аспект работы заключался в попытке проследить за особенностями спектров СКР при их резонансном возбуждении в разных зонах спектра поглощения. Решению этой задачи благоприятствовало то обстоятельство, что большая часть полос электронного поглощения соединений рассматриваемого ряда расположена в видимой области спектра, легко доступной исследованию с помощью имеющихся лазеров, и что природа и свойства этих полос в некоторых случаях известны и описаны в литературе.

Анионы М-ФЦ получались по разработанной ранее методике путем приведения их растворов в тетрагидрофуране (ТГФ) в контакт с металлическим натрием при 20° С [2, 3]. Идентификация ионов и контроль за их стабильностью в ходе эксперимента производились по типичным для каждого из них электронным спектрам поглощения [3]. Спектры СКР всех ионов М-ФЦ возбуждались в жидких растворах веществ в ТГФ при комнатной температуре. Нейтральные ФЦ, а также его магний- и никель-производные из-за плохой растворимости или сильного люминесцентного фона удалось исследовать только в виде таблеток кристаллического вещества, запрессованного с KBr. В двух состояниях — в таблетке и в рас-

творе — получены спектры Fe-ФЦ и Со-ФЦ. Это позволило проверить, влияет ли агрегация молекул на их спектры. Для возбуждения служили излучения лазеров на He+Ne, Ar⁺ и He+Cd⁺ (длины волн 632.8, 488.0 и 441.6 нм соответственно). Регистрация спектров производилась на приборах фирмы «Кодерг» и ДФС-24.

Качество полученных нами спектров СКР, в основном определяемое остротой резонанса возбуждающего излучения с электронными переходами в исследованных молекулах или ионах и уровнем люминесцентного фона, заметно меняется при переходе от одного объекта к другому. В оптимальных условиях на фоне небольших шумов проявлялось около двух десятков линий с четким контуром и хорошо разрешенной структурой. В других случаях информативность спектров СКР была меньшей. Вследствие сильной люминесценции оказались безуспешными попытки получения спектров от моноанионов Mg-ФЦ, Fe-ФЦ, Ni-ФЦ и Cu-ФЦ при возбуждении излучением с $\lambda=632.8$ нм. Применение в качестве источников возбуждения двух других лазеров также не привело к положительным результатам, так как соответствующие излучения не обеспечивают достаточно острого резонанса.

В случае наиболее интенсивных спектров представлялось возможным произвести измерения степени деполаризации линий. При этом возбуждающее излучение оставалось линейно поляризованным.

Нейтральные М-ФЦ и ФЦ

Известно, что все М-ФЦ обладают очень похожими электронными спектрами поглощения. Лишь незначительные различия наблюдаются в ИК спектрах поглощения твердых слоев этих соединений [4]. Как и следовало ожидать, это находит адекватное отражение и в спектрах СКР (табл. 1). Видно, это тип центрального атома М действительно оказывает небольшое влияние на скелетные колебания, доступные возбуждению в наших условиях эксперимента. Из полутора десятков линий в спектрах каждого из М-ФЦ можно отметить лишь три линии, чьи частоты заметно зависят от М (в табл. 1 эти линии выделены курсивом). Обращает на себя также внимание резкое усиление линии 833 см⁻¹ в спектре Fe-ФЦ по сравнению

Таблица 1

Частота (см⁻¹) и интенсивность (цифры в скобках) линий в спектрах СКР в М-ФЦ и ФЦ, запросованных с КВг. Интенсивность самой яркой линии в каждом из спектров принята за 10. $\lambda_B = 632.8$ нм

| Mg-ФЦ | Fe-ФЦ | Со-ФЦ | Ni-ФЦ | ФЦ |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <i>1509</i> (10) | <i>1520</i> (10) | <i>1540</i> (10) | <i>1553</i> (10) | <i>1544</i> (10) |
| 1448 (3) | 1450 (3) | 1465 (5) | 1471 (4) | } Фон |
| 1427 (4) | 1404 (2) | ~1400 * | ~1410 * | |
| 1348 (5) | 1343 (7) | 1348 (4) | 1345 (5) | |
| 1312 (3) | ~1310 * | 1308 (4) | 1309 (4) | |
| 1226 (2) | ~1200 * | 1214 (3) | 1210 (4) | |
| — | — | 1201 (3) | — | |
| 1146 (3) | 1147 (4) | 1140 (3) | 1144 (3) | 1142 (2) |
| 1110 * | ~1110 * | 1108 (2) | 1108 (2) | 1085 (1) |
| <i>950</i> (1) | <i>951</i> (3) | <i>960</i> (2) | <i>963</i> (2) | 1030 (1) |
| — | 925 (3) | ~930 * | — | — |
| 831 (1) | 833 (9) | 831 (1) | ~830 * | 800 (1) |
| 780 (1) | 780 (5) | — | — | — |
| 750 (1) | 755 (4) | 752 (3) | 752 (2) | 725 (5) |
| 687 (2) | 683 (4) | 687 (3) | 688 (2) | 683 (4) |
| 595 (1) | 596 (1) | 593 (1) | 594 (1) | — |
| 524 (1) | — | — | — | 542 (1) |

* Выступ («плечо») на спаде линии или люминесцентного фона.

с другими соединениями этого ряда. Если систематические изменения частот в спектрах можно уверенно сопоставить со структурным влиянием центрального атома металла, то за последнее явление, по-видимому, ответственны резонансная специфика возбуждения спектров и процесс смещения разных электронных состояний за счет неполносимметричных колебаний [1].

Сравнение спектров ФЦ и М-ФЦ показывает, что введение атома М в молекулу ФЦ воздействует на нее гораздо больше, нежели тип металла в ряду М-ФЦ. Аналогично ведут себя и ИК спектры поглощения [4].

Полученные нами спектры СКР от излучения 632.8 нм (табл. 1) настолько сильно отличаются от ИК спектров поглощения [4], что трудно найти какое-либо соответствие между линиями и полосами тех и других. Причина, очевидно, заключается в строгом выполнении альтернативного запрета (молекулы М-ФЦ имеют симметрию D_{4h}). Лишь для двух линий СКР в области $750 \div 755$ и $1448 \div 1471$ см^{-1} в ИК спектре можно найти аналоги, причем в последнем случае частота обоих колебаний смещается в одинаковом направлении в том и другом спектрах при переходе к разным М-ФЦ.

Совсем иное соотношение можно заметить между спектрами СКР и квазилинейчатыми спектрами испускания М-ФЦ и ФЦ: они оказываются почти идентичными [5]. Точно такие же результаты были ранее получены при исследовании некоторых М-порфиринов в работе [6]. По нашему мнению, это вполне совместимо с правилами отбора для резонансного СКР. В соответствии с ними в резонансном СКР прежде всего должны быть активны полносимметричные колебания [7]. Как очень интенсивные (в зависимости от условий возбуждения) могут также проявляться те неполносимметричные колебания, которые эффективно смешивают близко расположенные электронные состояния [1]. Те и другие обнаруживаются и в прямых дипольных переходах. К вопросу об активизации в СКР неполносимметричных колебаний мы возвратимся при описании и обсуждении результатов, относящихся к возбуждению спектров СКР в разных полосах электронного поглощения.

Наиболее уверенно проследить за влиянием агрегатного состояния на спектры СКР удалось в случае Со-ФЦ. Оказалось, что спектры запрессованного кристаллического вещества и его раствора в ТГФ почти идентичны: смещаются лишь на несколько обратных сантиметров некоторые линии и происходит небольшое перераспределение интенсивностей по спектру.

Отрицательные ионы М-ФЦ

Выше было установлено, что тип центрального атома М оказывает незначительное влияние на характер спектра М-ФЦ. Положение, однако, может измениться при переходе от нейтральных молекул к их ионам, потому что свойства центрального атома могут повлиять на локализацию присоединяющегося элек-

Таблица 2

Частота (см^{-1}) и интенсивность (цифры в скобках) линий в спектрах СКР растворов Со-ФЦ и его моно- и дианионов в ТГФ. Интенсивность самой яркой линии в каждом из спектров принята за 10

| Со-ФЦ | (Со-ФЦ) | (Со-ФЦ) ²⁻ |
|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| $\lambda_{\text{возб.}} = 632.8$ нм | | $\lambda_{\text{возб.}} = 488.0$ нм |
| — | 1693 (2) | — |
| — | 1605 (2) | 1577 (10) |
| 1535 (10) | 1548 (1) | — |
| 1505 (0) | 1525 (1) | — |
| — | 1480 (9) | 1482 (4) |
| — | 1463 (7) | — |
| 1440 (2) | 1434 (10) | — |
| 1371 (1) | 1370 (1) | 1363 (4) |
| 1348 (5) | 1335 (6) | 1323 (4) |
| 1311 (1) | 1303 (4) | 1288 (8) |
| 1281 (1) | — | 1229 (4) |
| 1215 (0) | — | — |
| 1201 (2) | — | — |
| 1141 (4) | — | 1147 (5) |
| 1114 (0) | 1108 (2) | 1054 (1) |
| 962 (2) | 962 (1) | — |
| 837 (3) | 842 (1) | — |
| — | — | — |
| — | — | 777 (4) |
| 753 (7) | 743 (1) | — |
| 686 (8) | 687 (2) | — |
| 593 (2) | 594 (1) | 587 (3) |
| — | — | 465 (4) |
| — | — | 433 (2) |

трона [3], а вместе с этим и на колебания иона. Проведем с этой точки зрения качественный анализ результатов.

Из данных табл. 2 видно, что почти каждой линии Со-ФЦ можно сопоставить линию в спектре его моноаниона. При переходе от нейтральной молекулы к аниону в спектре СКР обнаруживается тенденция к понижению частот колебаний, которая согласуется с представлениями квантовой химии и с первыми экспериментальными данными для молекул и ионов ароматических соединений [1]. Хотя соотношение линий в табл. 2 не всегда бесспорно, можно все же заметить, что переход от нейтрального Со-ФЦ к моноанионам сопровождается резким усилением одних линий (1505 → 1480 см⁻¹, 1440 → 1434 см⁻¹, 1311 → 1303 см⁻¹, 1201 → 1191 см⁻¹) и ослаблением других (1535 → 1525 см⁻¹, 753 → 743 см⁻¹, 686 → 687 см⁻¹). Имеются, наконец, линии, проявляющиеся только в одном из спектров. Совокупность последних фактов следует приписать как разным условиям возбуждения спектров, так и структурным особенностям объектов исследования.

Намного труднее найти общие черты между спектрами Fe-ФЦ и его моноаниона (табл. 3). Сильно различаются между собой и спектры моноанионов Со-ФЦ и Fe-ФЦ (в первом случае специфика объектов потребления возбуждения спектров разными излучениями, что, как уже неоднократно отмечалось, может сказаться на результатах). Известно, что при превращении молекул Со-ФЦ в отрицательные ионы первый электрон локализуется на атоме Со, а второй — на тетрапиррольном лиганде. При образовании моно- и дианионов Fe-ФЦ отрицательный заряд каждого электрона распределяется между атомом Fe и лигандом [3]. Можно полагать, что именно эти структурные особенности моноанионов и определяют основные черты их спектров СКР.

Таблица 3

Частота (см⁻¹) и интенсивность (цифры в скобках) линий в спектрах СКР Fe-ФЦ и его анионов разной кратности. Интенсивность самой яркой линии в каждом спектре принята за 10

| Fe-ФЦ, таблетка КВг, λ _в = 632.8 нм | (Fe-ФЦ) ⁻ , λ _в = 488.0 нм | (Fe-ФЦ) ²⁻ , λ _в = 488.0 нм | (Fe-ФЦ) ⁴⁻ , λ _в = 632.8 нм |
|---|---|--|--|
| | растворы в ТГФ | | |
| — | 1600 (2) | 1598 (3) | — |
| — | 1585 (4) | 1574 (10) | 1575 (1) |
| — | 1534 (3) | 1535 (3) | 1546 (3) |
| 1520 (10) | — | 1487 (9) | 1484 (10) |
| 1453 (3) | — | 1439 (3) | 1445 (3) |
| ~1440 * | — | — | 1425 (3) |
| 1404 (2) | — | 1367 (2) | 1372 (2) |
| 1343 (7) | — | 1318 (5) | — |
| ~1310 * | — | 1290 (8) | 1295 (1) |
| ~1210 * | — | — | 1286 (2) |
| 1147 (4) | 1179 (3) | 1160 (8) | 1156 (2) |
| ~1110 * | 1122 (2) | 1120 (2) | 1128 (1) |
| — | — | — | 1102 (2) |
| — | — | 1020 (3) | — |
| 951 (3) | — | 1005 (4) | 1007 (1) |
| 925 (3) | — | — | — |
| 833 (9) | 836 (4) | 795 (3) | 830 (1) |
| 780 (5) | — | — | — |
| 755 (4) | — | 749 (4) | 738 (2) |
| 683 (4) | 682 (7) | 677 (5) | 679 (3) |
| 596 (1) | 586 (8) | 584 (9) | 587 (1) |
| — | 441 (10) | 440 (4) | — |
| — | 382 (1) | — | — |
| — | 333 (1) | 329 (2) | — |

* Выступ («плечо») на спаде линии или фона.

За влиянием локализации заряда легко проследить при сравнении спектров дианионов Со-ФЦ, Fe-ФЦ и Mg-ФЦ, поскольку они возбуждались в идентичных условиях (табл. 2—4). Как отмечалось, у первого из них по одному электрону локализовано на атоме Со и на лиганде. Близкое распределение должно быть и у (Fe-ФЦ)²⁻; у (Mg-ФЦ)²⁻ оба электрона локализованы на лиганде [3]. Соответственно этому спектры первых двух анионов имеют много больше сходства между собой, чем каждый из них по отношению к спектру последнего. В полном соответствии с выводами об общности электронной структуры всех (M-ФЦ)⁴⁻ обнаруживают значительное сходство спектры четырехзарядных анионов Fe-ФЦ и Mg-ФЦ, которые были также получены при одинаковом возбуждении.

Заканчивая описание структурной части результатов нашего исследования, еще раз подчеркнем, что за наблюдаемые спектральные закономерности в ряду (M-ФЦ)ⁿ⁻ при $n=0, 1, 2$ и 4 может быть ответствен характер распределения заряда между атомом M и вдоль сопряженной системы тетрапиррольного лиганда. Общие соображения позволяют предполагать, что большая часть заряда лиганда концентрируется на восьми атомах N, которые в структуре лиганда несут на себе наибольшую электронную плотность [8]. При такой ситуации может ослабиться сопряжение между четырьмя изоиндольными фрагментами молекулы M-ФЦ. Возможно, именно этой причиной объясняется появление в спектрах СКР анионов самых высокочастотных линий, которые отсутствуют в спектрах нейтральных молекул и которые могут быть приписаны колебаниям изоиндольных группировок с ослабленной взаимосвязью. Полная и надежная интерпретация всех описанных результатов требует развития теории, и, в частности, решения механической и электрооптической задач для исследованного класса очень сложных соединений. Поэтому мы ограничиваемся лишь качественным, сравнительным анализом данных.

О зависимости спектров от частоты возбуждающего света

При описании и обсуждении структурных результатов мы обращали внимание на резкие изменения интенсивности отдельных линий, зависящие от структурных особенностей соединений и частоты возбуждающего света. Предположительно эти явления связывались со смешением разных электронных состояний такими колебаниями, которые искажают симметрию равновесной конфигурации [1]. Это — неполносимметричные колебания, обычно малоактивные в СКР, возбуждаемом в области прозрачности вещества. Но именно такого рода колебания, как показано в работе [9], особенно чувствительны к резонансным условиям возбуждения. Поэтому представило интерес сопоставить между собой спектры СКР, получаемые при возбуждении в разных системах электронно-колебательных полос поглощения.

Т а б л и ц а 4

Частота (в см⁻¹) и интенсивность линий в спектрах СКР некоторых анионов Mg-ФЦ и Fe-ФЦ в растворах в ТГФ

| $\lambda_{\text{в}} = 488.0$ нм | $\lambda_{\text{в}} = 632.8$ нм | $\lambda_{\text{в}} = 632.8$ нм |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| (Mg-ФЦ) ²⁻ | (Mg-ФЦ) ⁴⁻ | (Fe-ФЦ) ⁴⁻ |
| 1593 (2) | — | 1575 (1) |
| 1557 (9) | 1540 (3) | 1546 (3) |
| 1458 (4) | 1451 (10) | 1484 (10) |
| 1434 (10) | — | 1445 (3) |
| — | 1421 (1) | 1425 (3) |
| — | 1368 (3) | 1372 (2) |
| 1332 (8) | — | — |
| — | 1295 (3) | 1295 (1) |
| 1272 (4) | — | 1286 (2) |
| — | 1199 (2) | 1193 (1) |
| 1149 (3) | 1154 (1) | 1156 (2) |
| 1124 (7) | — | 1128 (1) |
| — | 1096 (3) | — |
| 1064 (3) | — | 1102 (2) |
| 987 (1) | 999 (1) | 1007 (1) |
| 862 (2) | — | — |
| 812 (2) | 819 (2) | 830 (1) |
| — | 749 (1) | — |
| 730 (5) | 730 (2) | 738 (2) |
| — | 678 (4) | 769 (3) |
| 585 (1) | 579 (2) | 587 (1) |
| — | 498 (1) | — |
| 469 (4) | — | — |
| 433 (2) | — | — |

Наиболее полно решить эту задачу удалось в случае моноанионов Со-ФЦ. Зарегистрированные при этом спектры их растворов для трех частот возбуждающего света приведены на рис. 1. Можно видеть, что интенсивность ряда линий и самый факт их появления в спектре действительно определяются тем, в какую зону поглощения попало возбуждающее излучение.

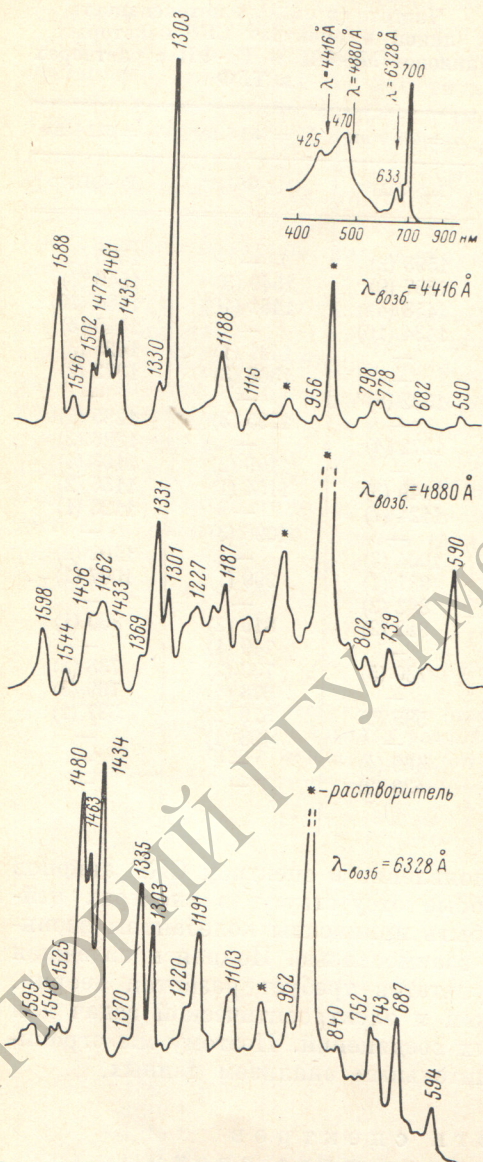


Рис. 1. Спектры СКР моноанионов Со-ФЦ, возбужденные в разных зонах поглощения. В верхнем правом углу показаны условия возбуждения. Числами обозначена частота спектральных линий в обратных сантиметрах.

Самая длинноволновая структурированная полоса поглощения нейтральных М-ФЦ (подобная показанной на рис. 1) относится к одному из переходов $A_{1g} \rightarrow E_u$, в котором участвуют π -электроны ($\pi \rightarrow \pi^*$). По поводу самой коротковолновой полосы М-ФЦ у 330 нм (не показанной на рис. 1) в литературе высказывались противоречивые суждения. Авторы монографии [5] считают ее аналогом полосы Core порфиринов. Не более определенной является точка зрения на природу и происхождение полос в области 400–500 нм, наблюдающихся в спектрах моноанионов Со-ФЦ

Очень чувствительными к этим условиям эксперимента оказались самое высокочастотное колебание $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, группа линий в области 1502–1433, 1301–1335 и 802–590 см^{-1} .

Другой пример относится к ряду нейтральных соединений — ФЦ, Со-ФЦ, Fe-ФЦ и Mg-ФЦ. В этом случае мы имели возможность возбудить их спектры тремя излучениями (441.6, 488.0 и 632.8 нм) в кристаллическом состоянии вещества в образцах, приготовленных по методу таблетирования с КВг. Главная особенность результатов заключается в том, что, например, в спектре Со-ФЦ, возбужденном первым и вторым излучениями, как можно видеть в схематическом изображении на рис. 2, обнаруживаются новые линии с частотами в области около 1610 см^{-1} , хорошо коррелирующие с полосами в ИК спектрах [4]. Возникают вопросы, взаимодействия каких электронных уровней во всех рассмотренных случаях проявляются в спектрах СКР и как можно объяснить нарушение альтернативного запрета?

Молекулы М-ФЦ и родственные им молекулы металло-порфиринов, имеют симметрию D_{4h} . В случае металлов с заполненными оболочками (Mg, Be, Zn и др.) основное состояние молекул относится к типу симметрии A_{1g} . Из него разрешены переходы в двукратно вырожденные состояния E_u . Для Со^{2+} -ФЦ симметрия электронных состояний такая же, хотя, вообще говоря, в некоторых комплексах тетрапиррольных пигментов с металлами, имеющими незаполненную d -оболочку, симметрия электронных состояний может быть иной [10].

и Fe-ФЦ, а также в спектре нейтрального Fe-ФЦ. По мнению некоторых авторов, по крайней мере одна из полос в этой области может быть обязана процессам переноса заряда [11-13].

Колебания, отличающиеся способностью смешивать разные электронные состояния, в случае порфиринов могут быть неполно- и полносимметричными [14]. Необходимыми условиями их активности в дипольных переходах являются наличие слабой и соседствующей с ней интенсивной полос одинаковой симметрии. За счет энергии перехода, соответствующего интенсивной полосе (Core в случае порфиринов), усиливаются избранные линии СКР. Выше отмечалось, что в спектрах М-ФЦ аналоги полосы Core

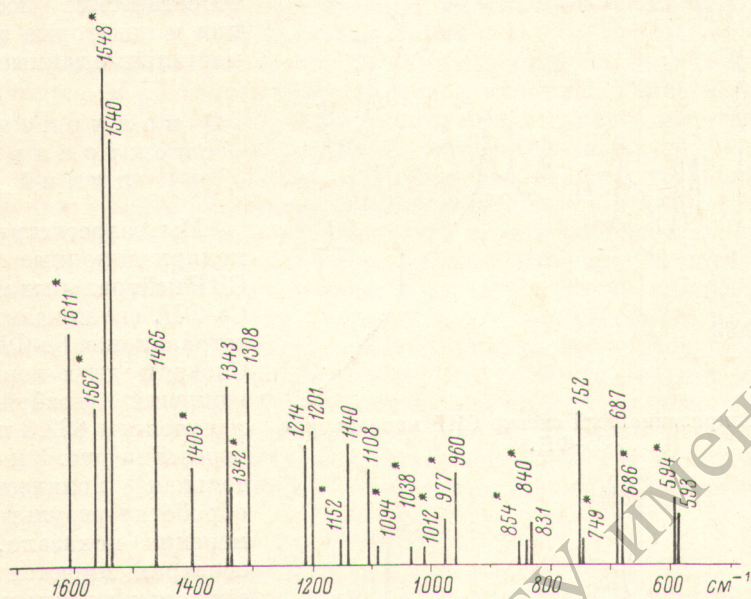


Рис. 2. Спектры СКР нейтральных молекул Со-ФЦ, возбужденные излучениями $\lambda=632.8$ нм и $\lambda=441.6$ нм (линии обозначены звездочкой).

Метод получения спектров — таблетирование вещества с КВг. Числа означают частоту линий в обратных сантиметрах.

достоверно не идентифицированы. Тем не менее ясно, что они заметно слабее, чем у порфиринов и поэтому нельзя заранее сказать, реален ли эффект смешения в случае М-ФЦ. Вопрос еще более усложняется, если принимаются во внимание другие точки зрения на природу полос в области 400-500 нм; в этом случае неизвестен тип симметрии, к которому принадлежат соответствующие состояния. Интенсивность неплотосимметричных колебаний в резонансных спектрах СКР может также увеличиваться в результате статического эффекта Яна—Теллера в верхнем электронном состоянии [15].

Появление в спектре СКР centrosymmetric молекул М-ФЦ колебаний, активных в ИК спектре, не может быть объяснено смешением возбужденных $\pi-\pi^*$ -состояний (если именно оно существенно), поскольку определяющие этот процесс матричные элементы обращаются в нуль по правилам отбора для группы D_{4h} [16]. Однако это становится уже не так, если одно из смешиваемых состояний относится к типам A_{1u} , A_{2u} , B_{1u} , B_{2u} или E_g . Таким могут быть состояния, обязанные $n-\pi^*$ -переходам. Поэтому активизация в спектре СКР, возбужденном синим или зеленым излучениями, колебаний, интенсивных в ИК спектре, т. е. нарушение альтернативного запрета может быть связано с тем, что в этих условиях эксперимента $\lambda_{возб}$ резонирует с каким-то из $n-\pi^*$ -переходов пигмента (строго запрещенным правилами отбора и, следовательно, не проявляющимся в электронных спектрах). Эффективному смешению здесь благо-

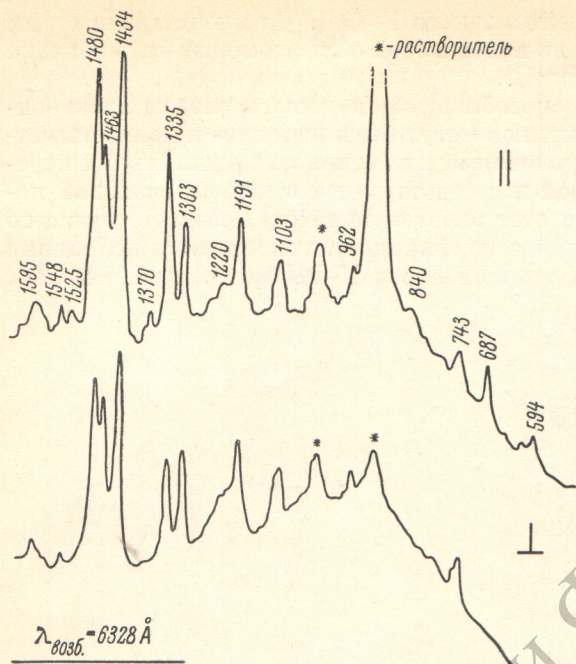


Рис. 3. Поляризационный спектр СКР моноанионов Со-ФЦ.

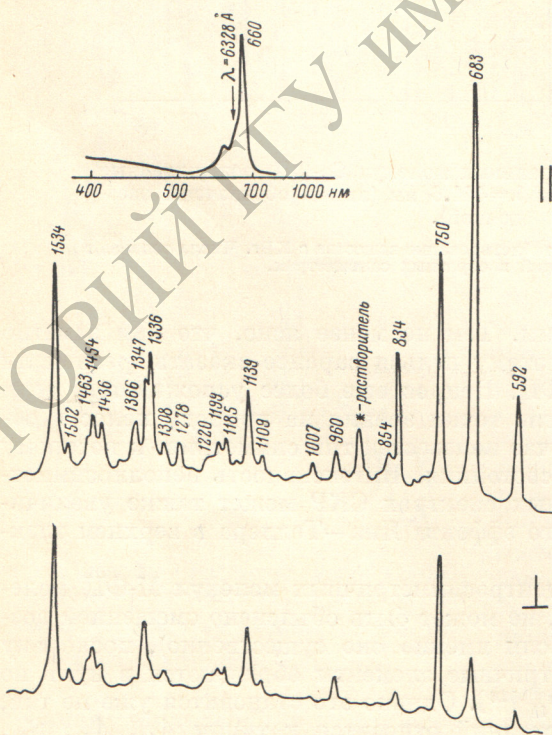


Рис. 4. Поляризационный спектр СКР нейтральных молекул Со-ФЦ.

резонансных спектрах СКР особенно интенсивными должны быть неполносимметричные колебания [9, 15].

Известно, что тензор рассеяния, вообще говоря, можно разложить на изотропную (скалярную), анизотропную (симметричную) и антисимметрич-

приятствует наличие близко расположенных $\pi-\pi^*$ -состояний (типа E_u), которым соответствует длинноволновая полоса поглощения и полоса Cor_e . На возможность существования $n-\pi^*$ -состояний, лежащих между названными полосами, указывают теоретические исследования и некоторые экспериментальные данные [17, 18].

О поляризации спектральных линий

Мы зарегистрировали поляризационные спектры СКР нейтральных молекул Со-ФЦ, его моноанионов и тетраанионов Fe-ФЦ [19, 20]. Спектры двух первых соединений (возбужденные излучением 632.8 нм) приведены на рис. 3 и 4. Тщательная количественная обработка результатов измерения показала, что в спектрах имеются линии с тремя разными характеристиками: сильно поляризованные, деполаризованные и обращенно поляризованные ($\rho \sim 0.17$, 0.75 и >0.75 соответственно). Интенсивность именно последних двух типов линий, как правило, сильно зависит от условий возбуждения спектров, на что обращалось внимание в предыдущем разделе. Тем самым подтверждается правдоподобность обоих предположенных ранее механизмов активизации, ответственных за эти линии колебаний в спектре СКР — смещения разных электронных состояний, либо же снятия вырождения верхнего электронного состояния по Яну—Теллеру: в обоих случаях в

ную (магнитно-дипольную) части. Каждой из них соответствуют свои значения поляризационных характеристик в спектрах — ρ и коэффициентов обращения $P: \rho_{\text{изотр.}} = P_{\text{изотр.}} = 0; \rho_{\text{аниз.}} = 0.75, P_{\text{аниз.}} = 6, \rho_{\text{ант.}} = \infty; P_{\text{ант.}} = 0$ [21]. Таким образом, обращение ρ указывает на асимметрию тензора СКР. Чтобы выявить возможную асимметрию этого тензора в том случае, когда рассматриваемое колебание деполаризовано и по-прежнему одновременно разрешено в анизотропном и антисимметричном типах рассеяния, в работе [20] проведено параллельное измерение величин ρ и P . Отвлекаясь от деталей эксперимента, отметим только, что и здесь обнаруживается асимметрия тензора рассеяния.

Одна из особенностей обсуждаемых результатов состоит в том, что спектры рис. 3 и 4 не обнаруживают линий с $\rho \rightarrow \infty$. Это может означать, что в исследованных молекулах не возбуждаются новые колебания, активные только в антисимметричном типе рассеяния. Такие наблюдения, как мы полагаем, окажутся очень полезными в связи с идентификацией колебаний и определением истинной симметрии молекул, когда будет создана полная теория явления. Другая особенность установлена при возбуждении поляризационного спектра моноанионов Со-ФЦ излучением с длиной волны 441.6 нм. Оказалось, что в этих условиях «аномальные» значения ρ модифицируются в значения, не выходящие за пределы обычных. Этим определенно подчеркивается связь «аномалий» ρ с резонансным характером СКР, что вполне согласуется с результатами авторов [22] и выводами теории [23]. Что касается сильно поляризованных линий в исследованных нами резонансных спектрах, то это явление можно поставить в прямую связь с двукратным вырождением виртуального электронного состояния. Путем анализа дисперсионной формулы легко показать, что в этом случае в условиях нашего эксперимента ρ должно стремиться к значению 1/8, которое близко к действительно наблюдаемой величине.

Литература

- [1] И. В. Александров, Я. С. Бобович, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров. Письма в ЖЭТФ, 17, 306, 1973; Опт. и спектр., 35, 264, 1973.
- [2] В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров. Сб. «Молекулярная фотоника», 208. Изд. «Наука», Л., 1970.
- [3] А. Н. Сидоров. Ж. структ. химии, 14, 255, 1973.
- [4] А. Н. Сидоров, И. П. Котляров. Опт. и спектр., 11, 175, 1961.
- [5] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Изд. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [6] Н. М. Ксенофонтова, К. Н. Соловьев, М. Я. Центер, Я. С. Бобович, С. Ф. Шкирман, Т. Ф. Качура. Ж. прикл. спектр., 17, 918, 1972.
- [7] И. Брандмюллер, Р. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. Изд. «Мир», М., 1964.
- [8] S. C. Mathur, I. Singh. Internat. J. Quant. Chem., 8, 57, 1972.
- [9] J. Tang, A. C. Albrecht. In «Raman Spectroscopy», 2, ed. H. A. Szymanski. Plenum Press. N. Y., 1970.
- [10] M. Zerner, M. Gouterman. Theoret. Chim. Acta, 4, 44, 1966.
- [11] V. W. Dale. Trans. Far. Soc., 65, 331, 1969.
- [12] H. Kobayashi, J. Janagawa. Bull. Chem. Japan, 45, 450, 1972.
- [13] M. J. Cowan, J. M. Drake, R. Y. P. Williams. Disc. Far. Soc., № 27, 217, 1959.
- [14] К. Н. Соловьев. Опт. и спектр., 10, 737, 1961.
- [15] Э. М. Верлан. Автореф. канд. дисс. КГУ, Киев, 1967.
- [16] Р. Хоштрассер. Молекулярные аспекты симметрии. Изд. «Мир», М., 1968.
- [17] A. M. Schaffer, M. Gouterman, E. R. Davidson. Theor. Chim. Acta, 30, 9, 1973.
- [18] А. Н. Савченко, С. Ф. Шкирман, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев. ДАН СССР, 175, 545, 1967.
- [19] Я. С. Бобович, И. В. Александров, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров. Письма в ЖЭТФ, 18, 175, 1973.
- [20] И. В. Александров, Я. С. Бобович, В. Г. Маслов. Письма в ЖЭТФ, 19, 264, 1974.
- [21] Г. Плачек. Релеево рассеяние в раман-эффект. ОНТИУ, 1935.
- [22] L. A. Nafie, M. Pezolet, W. L. Reticolas. Chem. Phys. Lett., 20, 563, 1973.
- [23] Дж. А. Конингстейн. Опт. и спектр., 35, 260, 1973.

Поступило в Редакцию 23 марта 1973 г.