

## "ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙНИЕ" ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ

А.В.Баранов, Я.С.Бобович

Обнаружен богатый спектр комбинационного рассеяния (КР) молекул перилена, адсорбированных при концентрации  $10^{-7}$  М на частицах гидрозоля серебра, содержащий линии основных колебаний, а также обертонов и составных тонов до четвертого порядка включительно. Изучено распределение интенсивностей в спектрах в зависимости от частоты возбуждения.

Сущность явления, получившего название "гигантского КР", состоит в весьма резком (вплоть до  $10^6$  раз) увеличении сечения КР для веществ, адсорбированных на поверхности некоторых металлов, и в особенности серебра<sup>1</sup>. В одном из методов наблюдения этого явления адсорбентом служат частицы гидрозоля металла<sup>2</sup>.

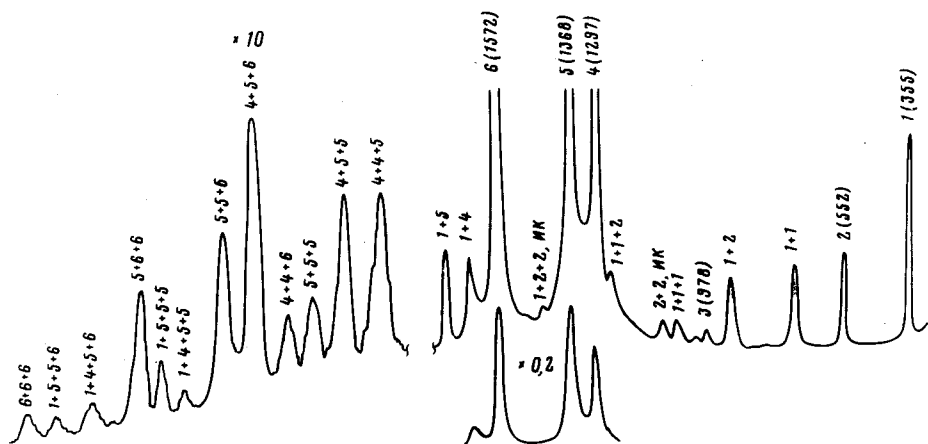
Нами синтезирован и использован устойчивый, свободный от побочных продуктов золь серебра путем восстановления его окиси в водном растворе водородом. Процедура получения золя, а также его оптические свойства описаны в<sup>3</sup>. Вещества, нерастворимые в воде, вводились в золь через раствор в пиридине. КР возбуждалось излучениями лазеров на  $\text{Ag}^+$  и  $\text{He} + \text{Cd}^+$  с длинами волны 514,5; 496,5; 488,0; 476,5 и 441,6 нм в обычной геометрии приблизительно под  $90^\circ$  к направлению наблюдения. Спектральный прибор – ДФС-24.

Исследовались спектры КР перилена в интервале концентраций  $10^6 \div 10^{-10}$  М. Зарегистрировано семь линий основных колебаний и 39 обертонов и составных тонов разного порядка. Часть результатов приведена на рисунке.

Отнесение всех наблюдаемых линий к "гигантскому КР" подкрепляется следующим. 1) Сечения рассеяния очень велики, что и позволило получить четкие спектры при необычайно низких содержаниях перилена в растворе. 2) Обнаружение обширной гаммы обертонов и составных тонов доказывает острорезонансный характер процесса. В то же время свободные молекулы перилена перестают заметно поглощать уже в зеленой части спектра. 3) Практически отсутствует люминесценция (которая не позволяет возбудить КР в жидких растворах перилена, не содержащих частиц серебра)<sup>3</sup>. 4) Степень деполяризации всех линий спектра велика, что является отличительным свойством "гигантского КР"<sup>4</sup>.

Анализ полных спектров позволяет утверждать, что обертоны и составные тона по частоте мало отличаются от тех значений, которые получаются простым умножением или сложением частот комбинирующих колебаний. Наибольшее различие (около  $30 \text{ см}^{-1}$ ) зафиксировано в случае четверной комбинации колебаний  $1 + 5 + 5 + 5$  (см. рисунок) –  $4459 \rightarrow 4428 \text{ см}^{-1}$ . Утроенные частоты основных колебаний превосходят реальные частоты, как правило, на  $6 \div 7 \text{ см}^{-1}$ . Еще меньше различаются между собой вычисленные и наблюдаемые частоты первых обертонов ( $2594 \rightarrow 2588 \text{ см}^{-1}$ ;  $2736 \rightarrow 2734 \text{ см}^{-1}$ ;  $3144 \rightarrow 3139 \text{ см}^{-1}$  и т.д.), а также двойных составных тонов ( $355 + 1297 \rightarrow 1649 \text{ см}^{-1}$ ;  $355 + 1368 \rightarrow 1721 \text{ см}^{-1}$  и т.д.). Это свидетельствует о том, что постоянные механической ангармоничности, по всей вероятности, имеют обычные значения. Вместе с тем, по аналогии с поверхностными атомами в кристаллах, для адсорбированных молекул в монослое из-за асимметрии силового поля следовало бы ожидать, напротив, увеличения механической ангармоничности<sup>5</sup>. Мы, однако, не исключаем ситуацию, когда в адсорбированном состоянии молекул одновременно проявляется ангармоничность третьего и четвертого порядков, причем последняя с положительным вкладом в частоту, в результате чего имеет место частичная компенсация каждого из вкладов.

Известно, что при адсорбции некоторых ароматических соединений на иодистом серебре в их спектре ИК поглощения активизируется ряд колебаний, запрещенных правилами отбора для свободных молекул<sup>6</sup>. В спектре "гигантского КР" перилена не наблюдалось ИК-активных колебаний в области основных частот. Вместе с тем, две линии в спектре (отмеченные на рисунке индексом ИК) мы сочли возможным отнести к соответствующим комбинациям колебаний симметрии "и", активных в ИК области.



Спектр "гигантского КР" в области основных колебаний и участок спектра "гигантского КР" третьего порядка перилена ( $C = 10^{-7} M$ ), адсорбированного на поверхности частиц гидрозоля серебра.  $\lambda_{\text{возб}} = 441,6 \text{ нм}$ ;  $P = 50 \text{ мВт}$ ; щели —  $6 \text{ см}^{-1}$ ;  $\tau = 2 \text{ сек}$ . Надписи над линиями — интерпретация обертонов и составных тонов. В скобках указаны частоты основных колебаний в  $\text{см}^{-1}$

Интенсивность рассеяния высших порядков определяется совокупным влиянием механической и электрооптической ангармоничности, причем последняя связана с высшими членами разложения поляризуемости в ряд по малым смещениям ядер<sup>7</sup>. Уже полуклассический анализ показывает, что интенсивность обертонов и составных тонов может заметно резко зависеть от частоты возбуждения, чем основных колебаний<sup>7</sup>. Нами получены профили возбуждения тех и других во всем диапазоне использованных лазерных излучений. Репером служила линия колебания  $\text{CH}$  самого перилена, интенсивность которой, как показали предварительные измерения с внешним эталоном, удовлетворяет закону  $I \cong \omega^4$ . Оказалось, что по мере перехода к коротковолновому возбуждению ( $441,6 \text{ нм}$ ) интенсивность обертонов и составных тонов действительно растет резко. Особенно разительно поведение обертона  $2 \times 1368 \text{ см}^{-1}$ : по сравнению с основным колебанием в рабочем диапазоне длин волн его интенсивность возрастает почти на порядок величины.

Отметим, наконец, систематическое уширение линий высших порядков рассеяния, что вполне совместимо с их интерпретацией.

Мы полагаем, что исследования, аналогичные проведенному, могут оказаться полезными в связи с задачей выяснения физической природы явления "гигантского КР".

#### Литература

1. King F.W., Van Duyne R.P., Schatz G. J. Chem. Phys., 1978, 69, 4472.
2. Creighton J.A., Blatchford C.G., Albrecht M.G. J. Chem. Soc. Faraday Transaction II, 1979, № 5, 790.
3. Баранов А.В., Бобович Я.С. Оптика и спектроскопия, 1982, 52, №3.
4. Pettinger B., Wenning V. Chem. Phys. Phys. Lett., 1978, 56, 253.
5. Марадуши А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968.
6. Karagounis G., Peter O. Z. f. Electrochem., 1957, 61, 827; 1959, 63, 1120.
7. Волькенштейн М.В., Ельшвиц М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.-Л.: ГИТТЛ. 1949, т.2.