

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ПОВЕРХНОСТНО УСИЛЕННОГО ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ДИПОЛЬНО-КВАДРУПОЛЬНОЙ ТЕОРИИ

© 2013 А. М. Полуботко\*, канд. физ-мат наук; В. П. Челибанов\*\*, канд. хим. наук

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт Петербург

\*\* НИУ ИТМО, Санкт Петербург

E-mail: alex.marina@mail.ioffe.ru, Chelibanov@gmail.com

На основе дипольно-квадрупольной теории поверхностно усиленного гиперкомбинационного рассеяния света (Гипер КР) и представления о существовании сильного квадрупольного взаимодействия света с молекулами анализируются спектры усиленного Гипер КР исследованных в литературе симметричных молекул. Показано, что теория предсказывает появление запрещенных линий в спектрах усиленного Гипер КР (в молекулах с достаточно высокой симметрией), обусловленных полносимметричными колебаниями, преобразующихся по единичному неприводимому представлению. Рассмотрение экспериментальных спектров феназина, пиразина и пиридина подтвердил существование указанных запрещенных линий и позволил объяснить особенности спектров этих молекул. Представлена критика теоретического анализа спектров усиленного Гипер КР транс-1,2-бис(4-пиридил)этилена и кристаллического фиолетового, проведенного другими авторами.

**Ключевые слова:** сильное квадрупольное взаимодействие, усиленное гиперкомбинационное рассеяние, правила отбора, запрещенные линии.

Коды OCIS: 300.6170, 300.6390, 300.6450, 300.6490, 290.5820, 290.5825, 290.5860, 290.5880, 240.5770.

Поступила в редакцию 19.08.2013.

### Основные положения дипольно-квадрупольной теории поверхностно усиленного гиперкомбинационного рассеяния (Гипер КР)

В работе [1] изложена дипольно-квадрупольная теория гигантского комбинационного рассеяния света (Гиг. КР). Основным механизмом усиления в этой теории является сильное возрастание дипольного и квадрупольного взаимодействий, возникающих в сильно меняющихся в пространстве поверхностных полях, существующих вблизи шероховатой поверхности металла. Согласно [1], вблизи выпуклых областей поверхностной шероховатости (рис. 1) происходит сильное возрастание как компонента поля  $E_n$ , перпендикулярного поверхности, так и производных поля  $\partial E_\alpha / \partial x_\alpha$ , ответственных

за возрастание дипольного и квадрупольного взаимодействий соответственно. Гамильтонианы взаимодействия света с молекулами для падающего и рассеянного полей имеют вид

$$\hat{H}_{e-r}^{\text{inc}} = |E_{\text{inc}}| \frac{(\mathbf{e}^* \mathbf{f}_e^*)_{\text{inc}} e^{i\omega_{\text{inc}} t} + (\mathbf{e} \mathbf{f}_e)_{\text{inc}} e^{-i\omega_{\text{inc}} t}}{2}, \quad (1)$$

$$\hat{H}_{e-r}^{\text{scat}} = |E_{\text{scat}}| \frac{(\mathbf{e}^* \mathbf{f}_e^*)_{\text{scat}} e^{i\omega_{\text{scat}} t} + (\mathbf{e} \mathbf{f}_e)_{\text{scat}} e^{-i\omega_{\text{scat}} t}}{2}. \quad (2)$$

Здесь  $E_{\text{inc}}$  и  $E_{\text{scat}}$  – падающее и рассеянное поля,  $\omega_{\text{inc}}$  и  $\omega_{\text{scat}}$  соответственно их частоты,  $\mathbf{e}$  – вектор поляризации,

$$f_{e\alpha} = d_{e\alpha} + \frac{1}{2E_\alpha} \sum_\beta \frac{\partial E_\alpha}{\partial x_\beta} Q_{e\alpha\beta} \quad (3)$$

– обобщенный коэффициент взаимодействия света с молекулой (электронами молекулы),

$$d_{ea} = \sum_i e x_{ia}, \quad (4)$$

$$Q_{ea\beta} = \sum_i e x_{ia} x_{i\beta}, \quad (5)$$

где  $d_{ea}$  – компонент вектора дипольного момента,  $Q_{ea\beta}$  – компонент тензора квадрупольного момента взаимодействия света с электронами молекулы. Здесь под  $x_{ia}$  и  $x_{i\beta}$  подразумеваются координаты ( $x, y, z$ )  $i$ -го электрона.

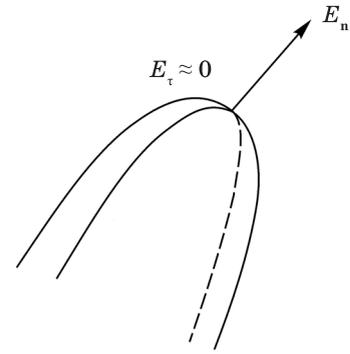
Возрастание дипольного и квадрупольного взаимодействия света с молекулой может быть продемонстрировано на примере молекулы, находящейся в электромагнитном поле вблизи вершины такой модели шероховатости, как конус, которая хорошо аппроксимирует поле вблизи выпуклой шероховатости. Обычно при оценке роли квадрупольного взаимодействия сравниваются операторы квадрупольного и дипольного взаимодействия. Однако все макроскопические физические величины выражаются через матричные элементы этих операторов. Поэтому необходимо сравнивать именно матричные элементы. Отношение квадрупольного и дипольного взаимодействий в электрическом поле в окрестности вершины конуса можно оценить, рассматривая отношение неких средних значений матричных элементов –

$$\frac{\langle m | Q_{ea\beta} | n \rangle}{\langle m | d_{ea} | n \rangle} \frac{1}{2E_\alpha} \frac{\partial E_\alpha}{\partial x_\beta} = B_{a\beta} a \frac{1}{2E_\alpha} \frac{\partial E_\alpha}{\partial x_\beta}. \quad (6)$$

где

$$\frac{\langle m | Q_{ea\beta} | n \rangle}{\langle m | d_{ea} | n \rangle} = B_{a\beta} a \quad (7)$$

– есть отношение неких средних значений матричных элементов квадрупольных и дипольных моментов,  $a$  – размер молекулы. Обычно при сравнении операторов считается, что коэффициенты  $B_{a\beta} \approx 1$ . Однако такое предположение, по-видимому, верно лишь для коэффициентов  $B_{a\beta}$  с  $\alpha \neq \beta$ . В случае  $\alpha = \beta$  необходимо учитывать, что такие квадрупольные моменты имеют постоянный знак, в то время как дипольные моменты есть величины переменного знака. Это приводит к некоторой сильной “интерференции” в подинтегральных выражениях для



**Рис. 1.** Модель реальной шероховатости. Нормальный компонент поля  $E_n$  сильно возрастает, в то время как тангенциальный компонент  $E_t$  близок к нулю.

матричных элементов дипольных моментов и к относительному росту матричных элементов квадрупольных моментов. В результате в этом случае величина  $B_{aa} \gg 1$ . Оценки, сделанные для молекул пиридина, пиразина и бензола [1], дают значение  $B_{aa} \approx 2 \times 10^2$ . Электрическое поле вблизи модели шероховатости в виде конуса вблизи вершины можно аппроксимировать как

$$E_r \approx |E_{0,inc}| C_0 \left( \frac{l_1}{r} \right)^\beta, \quad (8)$$

где  $|E_{0,inc}|$  – амплитуда падающей волны,  $C_0 \approx 1$  – некоторый численный коэффициент,  $l_1$  – характерный размер конуса,  $r$  – расстояние до вершины конуса,  $\beta$  – коэффициент, который лежит в пределах  $0 < \beta < 1$  и зависит от угла раскрытия конуса. Тогда для молекулы, находящейся вблизи вершины, квадрупольное взаимодействие будет больше дипольного на расстояниях

$$r < \frac{Ba\beta}{2}, \quad (9)$$

что говорит о необходимости его учета в сильно меняющихся в пространстве полях, где производные  $\partial E_\alpha / \partial x_\alpha$  велики. Вблизи самой поверхности, в окрестности областей с большой кривизной, наибольшим будет квадрупольное взаимодействие с моментами  $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$  и  $Q_{zz}$  (здесь мы перешли от обозначений координат греческими буквами  $\alpha$  и  $\beta$  к координатным обозначениям  $x, y, z$ , а индекс  $e$ , означающий, что моменты относятся к электронам, будем опускать). Значительно усиленным также будет дипольное взаимодействие с моментом  $d_z$ , перпендикулярным поверхности. Последнее связано

с большим усилением компонента поля, нормального к поверхности. Отметим также, что как компонент поля  $E_z$ , так и производные поля  $\partial E_\alpha / \partial x_\alpha$  претерпевают очень большое усиление именно вблизи поверхности или, фактически, на самой поверхности, что можно видеть по поведению поля вблизи модели шероховатости в виде конуса (8) при  $r \rightarrow 0$ . При отходе от поверхности усиление как поля, так и его одноименных производных

стремительно уменьшается. Это поведение обуславливает так называемый эффект первого слоя во всех поверхностно усиленных явлениях, когда все поверхностно усиленные эффекты максимальны в первом адсорбированном слое молекул.

Сечение поверхностно усиленного Гипер КР рассеяния симметричной молекулы, с учетом дипольного и квадрупольного взаимодействия имеет вид

$$d\sigma_{\text{SEHRS}_s} \left( \begin{array}{c} St \\ AnSt \end{array} \right) = \frac{\omega_{\text{inc}} \omega_{\text{scat}}^3}{64\pi^2 \hbar^4 \epsilon_0^2 c^4} |\mathbf{E}_{\text{inc}}|_{\text{vol}}^2 \frac{|\mathbf{E}_{\text{inc}}|_{\text{surf}}^2 |\mathbf{E}_{\text{inc}}|_{\text{surf}}^2 |\mathbf{E}_{\text{scat}}|_{\text{surf}}^2}{|\mathbf{E}_{\text{inc}}|_{\text{vol}}^2 |\mathbf{E}_{\text{inc}}|_{\text{vol}}^2 |\mathbf{E}_{\text{scat}}|_{\text{vol}}^2} \sum_p \left( \frac{V_{(s,p)} + 1}{2} \right) \left| \sum_{f_1, f_2, f_3} T_{f_1 - f_2 - f_3} \right|^2 dO. \quad (10)$$

Здесь

обозначение SEHRS при сечении – Surface enhanced hyper Raman scattering (поверхностно усиленное Гипер КР);

$|\mathbf{E}_{\text{inc}}|_{\text{surf}}$  – поле, локализованное вблизи поверхности, воздействующее на молекулу, обусловленное падающим полем  $|\mathbf{E}_{\text{inc}}|_{\text{vol}}$ , т. е. полем, падающим в свободном пространстве;

$|\mathbf{E}_{\text{scat}}|_{\text{surf}}$  – поверхностное рассеянное поле, т.е. то поверхностное поле, которое образуется при рассеянии света молекулой (на основании теоремы взаимности это поле есть фактически поверхностное поле, возникающее при облучении поверхности полем  $|\mathbf{E}_{\text{scat}}|_{\text{vol}}$  из точки наблюдения);

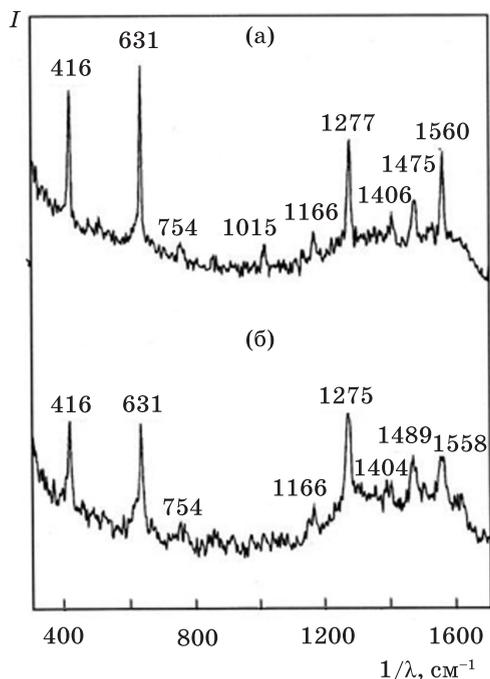
$V_{(s,p)}$  – колебательное квантовое число ( $s, p$ ) моды колебаний (здесь  $s$  нумерует группы вырожденных колебательных состояний,  $p$  нумерует состояния внутри группы);

$T_{f_1 - f_2 - f_3}$  – вклады в рассеяние, обусловленные различными комбинациями дипольных и квадрупольных моментов, которые здесь обозначены  $f_1, f_2$  и  $f_3$ . Отметим также, что в общем случае под  $f_1, f_2$  и  $f_3$  должны пониматься линейные комбинации дипольных и квадрупольных моментов, преобразующихся по неприводимым представлениям группы симметрии молекулы. В дальнейшем мы будем анализировать спектры молекул, обладающие группами симметрии  $C_{2v}, C_{2h}$  и  $D_{2h}$ , в которых дипольные и квадрупольные моменты преобразуются по неприводимым представлениям этих групп симметрии. Поэтому последнее замечание в нашем случае не имеет большого значения. Суммирование по моментам означает учет всех возможных комбинаций. В силу большой громоздко-

сти мы не выписываем здесь выражения для вкладов. Указанные вклады подчиняются правилам отбора –

$$\Gamma_{(s,p)} \in \Gamma_{f_1} \Gamma_{f_2} \Gamma_{f_3}. \quad (11)$$

Здесь символ  $\Gamma$  обозначает неприводимое представление, по которому преобразуется колебательная мода ( $s, p$ ) и моменты  $f_1, f_2$  и  $f_3$ . В зависимости от того, какими моментами определяются вклады в (10), они могут очень сильно отличаться по величине, в связи с чем само сечение может определяться только несколькими самыми большими вкладами. Поэтому введем некоторую классификацию вкладов по степени усиления, которая зависит от входящих в них моментов. В соответствии с нашими предыдущими рассуждениями, наиболее сильным взаимодействием является квадрупольное взаимодействие с моментами  $Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}$ . Из-за мощного усиления компонента поля  $E_z$  перпендикулярного поверхности, дипольное взаимодействие с дипольным моментом  $d_z$  также будет значительно усилено. В соответствии с нашими предыдущими рассуждениями квадрупольное взаимодействие с моментами  $Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz}$  не будет существенным для рассеяния, точно так же, как и дипольное взаимодействие с моментами  $d_x, d_y$ , поскольку последнее определяется компонентами поля  $E_x, E_y$ , параллельными поверхности, которые фактически обращаются в нуль. В соответствии с этими рассуждениями все моменты можно разделить на основные, существенные для рассеяния (это будут квадрупольные моменты  $Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}$  и дипольный момент  $d_z$ ) и неосновные  $Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz}, d_x, d_y$ , несущие



**Рис. 2.** Спектр усиленного Гипер КР феназина [2] для приложенных потенциалов 0 (а) и  $-0,2$  В (б). Здесь  $I$  – интенсивность,  $1/\lambda$  – волновое число.

ществленные для рассеяния. Основные моменты будем обозначать как моменты  $Q_{\text{main}}$  и  $d_{\text{main}}$ , неосновные – как моменты  $Q_{\text{min or}}$  и  $d_{\text{min or}}$ . Заметим, что вышеприведенная классификация относится только к монослойному покрытию поверхности молекулами, когда ориентация молекул на поверхности достаточно строго определена. В случае многослойного покрытия поверхности, когда ориентация молекул во втором и более высоких слоях может быть произвольной, проекции дипольного момента молекулы  $d_x$  и  $d_y$  на компонент усиленного поля  $E_z$  могут быть отличны от нуля и все дипольные моменты могут быть основными.

В соответствии с классификацией взаимодействий и моментов проведем качественную классификацию вкладов в рассеяние, которые мы будем просто обозначать как  $(f_1 - f_2 - f_3)$ .

1. Наиболее усиленными вкладами, в соответствии с нашими представлениями об отдельной роли дипольных и квадрупольных моментов, будут вклады типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}})$ .

2. Вклады типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_{\text{main}})$  должны быть также усилены, но в меньшей степени, чем предыдущие.

3. Вклады типа  $(Q_{\text{main}} - d_{\text{main}} - d_{\text{main}})$  тоже должны быть усилены, как и предыдущие два, но в меньшей степени.

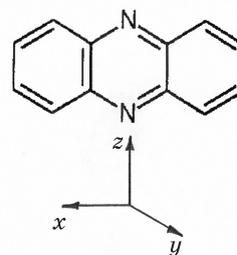
4. Вклады типа  $(d_{\text{main}} - d_{\text{main}} - d_{\text{main}})$  также будут усилены, но в меньшей степени, чем предыдущие три.

Остальные вклады, содержащие  $Q_{\text{min or}}$  и  $d_{\text{min or}}$ , по-видимому, будут достаточно слабы. Поэтому их рассмотрение не представляет интереса.

Далее проанализируем и прокомментируем результаты измерений всех спектров поверхностно усиленного Гипер КР всех симметричных молекул, представленных в литературе. Это молекулы пиразина, феназина, пиридина, транс-1,2-бис(4-пиридил)этилена и кристаллического фиолетового (Crystal Violet). Во всех этих молекулах, за исключением последнего, основными квадрупольными моментами являются моменты  $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$ ,  $Q_{zz}$ , которые преобразуются по единичному неприводимому представлению группы симметрии этих молекул. Поэтому, в соответствии с классификацией вкладов и правилами отбора для вкладов (11), в спектрах этих молекул наиболее усиленными линиями будут линии, обусловленные полностью симметричными колебаниями, преобразующимися по единичному неприводимому представлению. В молекулах феназина и пиразина, имеющих группу симметрии  $D_{2h}$ , такие линии являются запрещенными в обычном Гипер КР.

#### Анализ поверхностно усиленного спектра Гипер КР феназина

Рассмотрим представленный на рис. 2. спектр усиленного Гипер КР феназина, полученный в [2]. Геометрия молекулы феназина, имеющей группу симметрии  $D_{2h}$ , показана на рис. 3. Основной трудностью является соотнесение колебаний феназина неприводимым представлениям, которое оказывается не совсем однозначно в силу больших размеров мо-



**Рис. 3.** Геометрия молекулы феназина.

лекулы и, как следствие, малого расстояния между частотами различных колебаний, а также достаточно большой погрешности определения их значений. Здесь мы используем соотношение, взятое из работы [3]. Оказывается, что некоторые колебательные моды могут быть отнесены различным неприводимым представлениям из-за близости волновых чисел рассчитанных значений, принадлежащих различным неприводимым представлениям, по которым производится их идентификация. Это обстоятельство препятствует однозначному соотношению колебательных мод. В табл. 1 приведено соотношение линий спектра поверхностно усиленного Гипер КР феназина для приложенных потенциалов 0 и 0,2 В, взятое из [3]. Основной особенностью спектра является появление запрещенных линий, обусловленных полносимметричными колебаниями с  $A_g$ -симметрией, что находится в полном соответствии с теорией. Усиление этих линий обусловлено вкладами типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}})$  и  $(Q_{\text{main}} - d_\alpha - d_\alpha)$  где  $\alpha = x, y, z$ . Здесь мы учитываем, что при произвольной ориентации все дипольные моменты являются основными.

Линии  $1277 \text{ см}^{-1}$  и  $1475 \text{ см}^{-1}$  могут быть обусловлены колебаниями как  $A_g$ - так и  $B_{1u}$ -симметрии из-за неопределенности точного

**Таблица 1.** Симметрия и волновые числа линий поверхностно усиленного спектра Гипер. КР феназина. Значения волновых чисел в скобках взяты из [3].

Усиленное КР		Отнесение к неприводимым представлениям			
0 В ( $\text{см}^{-1}$ )	0,2 В ( $\text{см}^{-1}$ )	$A_g$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$
416 с	416 с	$A_g$	$B_{1u}$ (657)		
631 ос	631 ос				
754 сл	754 о сл			$B_{2u}$ (749)	
1015 сл		$A_g$			
1166 сл	1166 сл	$A_g$			
1277 с	1275 с	$A_g$ (1280)	$B_{1u}$ (1275)		
1406 сл	1404 сл	$A_g$			
1475 ср	1469 ср	$A_g$ (1479)	$B_{1u}$ (1471)		
1560 с	1558 ср	$A_g$			

*Примечание.* ос – очень сильная интенсивность, с – сильная, сл – слабая, о сл – очень слабая, ср – средняя.

соотнесения, связанного с близостью значений волновых чисел рассчитанных колебаний с этой симметрией [3]. Однако в обоих случаях их усиление может быть объяснено рассеянием типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}})$  и  $(Q_{\text{main}} - d_\alpha - d_\alpha)$  для симметрии типа  $A_g$  и рассеяниями типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_2)$  и  $(d_\alpha - d_\alpha - d_2)$  с  $\alpha = x, y, z$  произвольно ориентированных молекул для  $B_{1u}$  типа симметрии. Оба типа линий должны быть значительно усилены и проявляться в поверхностно усиленном спектре Гипер КР феназина. Линия  $754 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями типа  $B_{2u}$ , может быть объяснена рассеянием типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_y)$  и  $(d_\alpha - d_\alpha - d_y)$  произвольно ориентированных молекул. Таким образом, существование всех линий феназина, наблюдаемых в [2], может быть объяснено дипольно-квадрупольной теорией.

### Анализ поверхностно усиленного спектра Гипер КР пиразина

Анализ экспериментальных спектров поверхностно усиленного Гипер КР пиразина, полученных в [4, 5] (рис. 4), также подтверждает дипольно-квадрупольную теорию, поскольку позволяет объяснить появление сильных запрещенных линий, обусловленных колебаниями с  $A_g$ -симметрией. Спектры усиленного Гипер КР, полученные в [4, 5], несколько отличаются друг от друга из-за некоторого различия в экспериментальных условиях. Однако соотношение линий хорошо известно, что достаточно для анализа спектров усиленного Гипер КР. Ниже мы анализируем спектр Гипер КР, полученный в [4]. К сожалению, авторы не указали число адсорбированных слоев или степень покрытия, что необходимо для анализа реальной экспериментальной ситуации. По-видимому, в эксперименте мы имеем дело с многослойным покрытием. В этом случае пиразин может адсорбироваться тремя способами (плоско, произвольно и вертикально), связываясь атомом азота с поверхностью. Благодаря всем возможным ориентациям, все дипольные моменты являются основными и существенными для рассеяния. В соответствии с правилами отбора для вкладов (11), линии, обусловленные колебаниями с различным типом симметрии наблюдаются в спектре усиленного Гипер КР (табл. 2). Ниже перечислены рассмотренные типы симметрии.

**Таблица 2.** Волновые числа и тип симметрии линий спектра усиленного Гипер. КР пиразина

Тип симметрии	Волновые числа для усиленного Гипер. КР, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность
$A_g$	1624	ср
$A_g$	1593	ос
$A_g$	1228	с
$A_g$	1021	с
$A_g$	636	с
$A_g$	1044	ср
$A_g$	796	с
$A_g$	436	ос
$A_g$	1162	ср
$A_g$	1516	сл
$A_g$	742	сл

*Примечание.* Обозначения интенсивности те же, что в табл. 1.

1.  $A_g$  – обусловленные главным образом типами рассеяния  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}})$  и  $(Q_{\text{main}} - d_\alpha - d_\alpha)$  с  $\alpha = x, y, z$  вертикально, горизонтально и произвольно ориентированных молекул. Эти линии запрещены в обычном Гипер КР, и их появление иллюстрирует правомерность наших рассуждений.

2.  $B_{1u}$  – обусловленные главным образом рассеянием типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_z)$  и  $(d_\alpha - d_\alpha - d_z)$  вертикально и произвольно ориентированного пиразина. По-видимому, вклады  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_z)$  и  $(d_y - d_y - d_z)$  горизонтально адсорбированного пиразина малы, поскольку содержат момент  $d_z$ , который связан с неусиленным тангенциальным компонентом поля  $E_y$  для этой ориентации.

3.  $B_{2u}$  – обусловленные главным образом рассеянием типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_y)$ ,  $(d_y - d_y - d_y)$  и  $(d_\alpha - d_\alpha - d_y)$  с  $\alpha = x, y, z$  горизонтально и произвольно ориентированных молекул. По-видимому, вертикально адсорбированный пиразин не влияет на интенсивность линий с симметрией  $B_{2u}$ , так как соответствующие вклады содержат неусиленный тангенциальный компонент поля  $E_y$ .

4.  $B_{3u}$  – обусловленные главным образом вклады типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_x)$  и  $(d_\alpha - d_\alpha - d_x)$ ,  $\alpha = x, y, z$ , произвольно ориентированного пиразина.

5. Линии, обусловленные колебаниями с симметрией  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  могут быть обусловле-

ны главным образом вклады  $(Q_{\text{main}} - d_z - d_x)$  и  $(Q_{\text{main}} - d_z - d_y)$  произвольно ориентированных молекул. По-видимому, вертикально и горизонтально адсорбированные молекулы не вносят вклада в интенсивность этих линий из-за присутствия в них неусиленных тангенциальных компонентов электрического поля.

Отсутствие линий, обусловленных колебаниями с симметрией  $A_u$  и  $B_{1g}$  и вклады типа  $(d_z - d_x - d_y)$  и  $(Q_{\text{main}} - d_x - d_y)$  может быть связано со слабым усилением этих линий из-за присутствия большого числа компонентов электрического поля, которые могут быть не столь существенно усилены. Таким образом, появление всех указанных линий может быть успешно объяснено нашей теорией.

### Анализ поверхностно усиленного спектра Гипер КР пиридина

Спектры усиленного Гипер КР пиридина были представлены в работах [4–7]. Эти спектры отличаются друг от друга из-за разных экспериментальных условий, в которых они снимались. Однако положение линий, наблюдавшихся в этих спектрах, практически одно и то же. Поэтому проанализируем спектр, полученный в [6] (рис. 5). Основные особенности усиленного спектра пиридина могут быть объяснены чисто дипольной теорией. Этот факт связан со спецификой группы симметрии пиридина  $C_{2v}$ , а именно с тем, что момент  $d_z$  в этой молекуле преобразуется по единичному неприводимому представлению (здесь ось  $z$  выбрана проходящей через атом азота и противоположный атом углерода, в то время как ось  $y$  перпендикулярна плоскости молекулы). Это является причиной того, что все наблюдаемые линии разрешены в дипольном приближении. Поэтому пиридин не является молекулой, в которой ярко проявляется сильное квадрупольное взаимодействие. Однако мы можем рассмотреть особенности спектра пиридина на основе дипольно-квадрупольной теории и объяснить все его особенности. Прежде всего отметим, что рассчитанные волновые числа для колебаний пиридина, приведенные в [6], сильно отличаются от значений, полученных экспериментально. Этот результат, по-видимому, связан с использованием очень приближенных методов определения волновых чисел в [6]. Однако экспериментальные значения волновых чисел хорошо соответствуют значениям, приведен-

ным в [8] для спектра Гиг. КР пиридина, адсорбированного на серебре с экспозицией 0,2L. Поэтому для определения симметрии колебаний мы используем значения из работы [8].

Молекула пиридина адсорбируется преимущественно вертикально, связываясь с поверхностью через атом азота. Однако часть молекул из-за возможного наложения друг на друга даже в первом адсорбированном слое может адсорбироваться горизонтально или произвольно. Тогда, в соответствии с нашей теорией, все моменты  $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$ ,  $Q_{zz}$ ,  $d_x$ ,  $d_y$ ,  $d_z$  могут быть существенными для рассеяния и могут относиться к основным. Однако влияние момента  $d_x$ , по-видимому, значительно меньше чем влияние моментов  $d_y$  и  $d_z$ , поскольку наложение двух молекул пиридина не меняет существенно их плоскую ориентацию. Так как моменты  $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$ ,  $Q_{zz}$  и  $d_z$  преобразуются по единичному неприводимому представлению, в соответствии с правилами отбора (11) наиболее усиленные вклады  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}})$ ,  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_z)$ ,  $(Q_{\text{main}} - d_z - d_z)$  и  $(d_z - d_z - d_z)$  определяют наибольшее усиление линий, обусловленных полностью симметричными колебаниями с симметрией  $A_1$  (табл. 3). Появление линий, обусловленных колебаниями с симметрией  $B_2$  объясняется главным образом рассеянием типа  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_y)$  горизонтально адсорбированного пиридина. В этом случае момент  $d_y$ , перпендикулярный плоскости пиридина, параллелен усиленному компоненту поля  $E_z$  и указанный вклад в рассеяние становится большим. Появление линий, обусловленных колебаниями с симметрией  $B_1$ , по-видимому, связано с вкладами

$(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_x)$  от молекул, наложенных друг на друга, которые лежат почти плоско на поверхности. Поскольку преимущественная ориентация адсорбированного пиридина является вертикальной, число других ориентаций, по-видимому, мало и интенсивность линий  $B_1$  и  $B_2$  также мала. Необходимо отметить существование линии  $635 \text{ см}^{-1}$  в экспериментальных спектрах [6, 7]. Эта линия отсутствует в спектрах пиридина в работах [4, 5] и среди рассчитанных волновых чисел пиридина, приведенных в [6, 7]. Поэтому в данной статье мы не обсуждаем происхождение этой линии. Таким образом, в результате анализа спектра усиленного Гипер КР пиридина мы можем утверждать, что дипольно-квадрупольная теория успешно объясняет его спектр.

#### Некоторые замечания по поводу интерпретации усиленного спектра Гипер КР транс-1,2-бис(4-пиридил)этилена

Еще одна молекула, на которой изучалось усиленное Гипер КР в работе [9], – это молекула транс-1,2-бис(4-пиридил)этилена, имеющая группу симметрии  $C_{2h}$ . Основной особенностью приведенного в [9] анализа является то, что он проведен только в дипольной аппроксимации. Кроме того, авторы [9] используют очень приближенные численные методы для вычисления таких характеристик усиленного Гипер КР, как колебательные волновые числа, поляризуемость, гиперполяризуемость, их производные по нормальным координатам, интенсивность

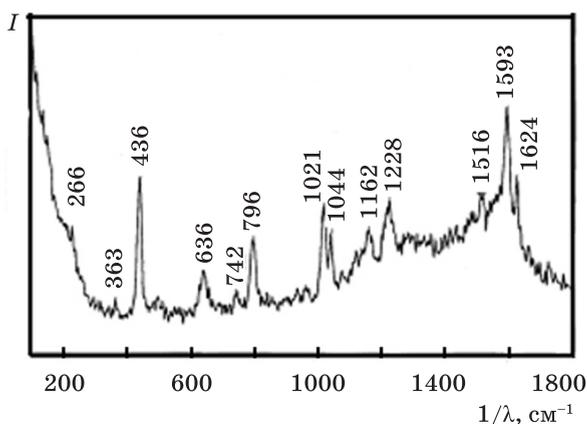


Рис. 4. Спектр усиленного Гипер. КР пиридина [4]. Здесь  $I$  – интенсивность,  $1/\lambda$  – волновое число.

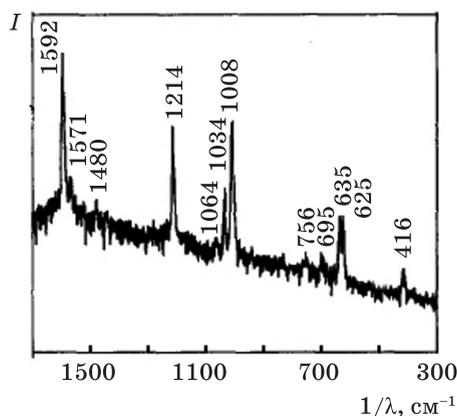


Рис. 5. Спектр усиленного Гипер. КР пиридина [6]. Здесь  $I$  – интенсивность,  $1/\lambda$  – волновое число.

линий и другие. С нашей точки зрения, пренебрежение сильным квадрупольным взаимодействием и использование этих методов приводит к очень большим расхождениям экспериментальных данных, касающихся этих спектров, и их рассчитанных значений. Рассмотрим результаты, относящиеся к транс-1,2-бис(4-пиридил)этилену в геометрии, когда самая длинная ось молекулы перпендикулярна поверхности. В соответствии с вышеизложенной теорией усиленного Гипер. КР в дипольном приближении могут наблюдаться только линии, обусловленные колебаниями с  $A_u$ - и  $B_u$ -симметрией. Это соответствует результатам и условиям, приведенным в [9]. Однако рассмотрение рассчитанных волновых чисел линий показывает почти одни и те же значения для большинства волновых чисел с погрешностью не более  $10 \text{ см}^{-1}$  (табл. 4). Это относится, например, к колебаниям с  $A_g$ - и  $B_u$ -симметрией под номерами ((15–14), (13–12), (12–11), (11–10), (10–9), (8–8), (6–5), (5–4), (4–3), (3–2), (2–1), а фактически и всеми остальными. Здесь первый номер относится к колебанию с  $A_g$ - а второй – с  $B_u$ -симметрией. В этой ситуации отнесение экспериментальных полос усиленного Гипер КР к  $A_g$  и  $B_u$  типу симметрии невозможно, так как погрешность определения рассчитанных волновых чисел линий

с этой симметрией меньше, чем погрешность, связанная с отнесением экспериментальных значений полос Гипер. КР к определенным неприводимым представлениям с симметрией  $A_g$  и  $B_u$ . Последняя достигает значений  $(50–60) \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, в соответствии с данными, приведенными в табл. 4, большая часть экспериментальных линий усиленного Гипер. КР, которые были отнесены к неприводимому представлению  $B_u$ , могут быть отнесены к неприводимому представлению  $A_g$ . Напомним, что в соответствии с закономерностями спектров Гиг. КР, объясненными теоретически дипольно-квадрупольной теорией и наблюдаемыми экспериментально [1], наиболее усиленными являются линии, обусловленные полностью симметричными колебаниями, преобразующимися по единичному неприводимому представлению. В нашем случае это представление  $A_g$ .

Сравнение большого числа волновых чисел линий с  $B_u$ -симметрией, измеренных в экспериментах по усиленному Гипер. КР, с линиями с симметрией  $A_g$ , измеренными в Гиг. КР, показывает, что их отличие (порядка  $1–10 \text{ см}^{-1}$ ) меньше погрешности измерений и вычислений. Это относится к следующим колебаниям  $A_g$ - и  $B_u$ -симметрии соответственно ((847–841), (1008–1007), (1200–1198), (1200–1208), (1338–1341), (1421–1422), (1493–1489), (1544–1548)). Таким образом, оба вышеуказанных результата склоняют нас к предположению, что большое число линий усиленного Гипер. КР, приписанных к симметрии  $B_u$ , могут фактически иметь симметрию  $A_g$ . Принимая во внимание, что линии с симметрией  $A_g$  разрешены в спектрах усиленного Гипер. КР в дипольно-квадрупольной теории, вышеуказанные факты не противоречат объяснению его спектра с помощью сильных дипольного и квадрупольного взаимодействий.

Прежде чем анализировать спектр усиленного Гипер. КР транс-1,2-бис(4-пиридил)этилена, необходимо рассмотреть реальные возможные ориентации этой молекулы по отношению к поверхности. В принципе молекула может адсорбироваться двумя способами – вертикально, когда главная, самая большая ось молекулы  $y$  перпендикулярна поверхности, и горизонтально, когда ось  $y$  параллельна поверхности. Так как взаимодействие молекулы с поверхностью является слабым, можно считать, что симметрия молекулы сохраняется для обеих ориентаций [1]. Усиление линий с  $A_g$ -симметрией вызвано главным образом  $(Q_{\text{main}} - d_z - Q_{\text{main}})$  и  $(Q_{\text{main}} - d_z - d_z)$  вкладом в горизонтальной ори-

**Таблица 3.** Симметрия и волновые числа наблюдаемых линий усиленного спектра Гипер. КР пиридина

Симметрия	Номер моды	Волновые числа, $\text{см}^{-1}$ [6]	Относительная интенсивность
$A_1$	3	625	с
	1	1008	ос
	6	1034	с
	8	1064	ос
	5	1214	ос
	9	1480	о сл
	4	1592	ос
$B_1$	14	1571	о сл
$B_2$	27	416	сл
	26	695	сл
	23	756	сл

*Примечание.* Обозначения интенсивности те же, что в табл. 1.

ентации и  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}})$  и  $(Q_{\text{main}} - d_y - d_y)$  в вертикальной ориентации, в соответствии с классификацией моментов по степени усиления и правилами отбора (11). Фактически интенсивности этих линий определяются вкладами от обеих ориентаций. Усиление полос с симметрией  $A_u$  обусловлено главным образом вкладами  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_z)$  и  $(d_z - d_z - d_z)$  в горизонтальной ориентации и вкладами  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_z)$  и  $(d_y - d_y - d_z)$  в вертикальной ориентации, где  $d_y$  перпендикулярен поверхности и параллелен  $E_z$  компоненту электрического поля. Последние вклады, по-видимому, малы, поскольку они обусловлены моментом  $d_z$  и тангенциальным не усиленным компонентой  $E_y$ . Полосы с симметрией  $B_u$  обусловлены главным образом вкладами  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_{\text{min or}})$  и  $(d_z - d_z - d_{\text{min or}})$ , где под  $d_{\text{min or}}$  мы подразумеваем  $d_x$  и  $d_y$  компоненты дипольного момента в горизонтальной ориентации и главным образом вкладами  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_y)$  и  $(d_y - d_y - d_y)$ , которые могут быть значительно усилены в вертикальной ориентации. В принципе полосы с симметрией  $B_g$  могут также появляться в спектрах усиленного Гипер. КР благодаря вкладам  $(Q_{\text{main}} - d_z - d_x)$  и  $(Q_{\text{main}} - d_z - d_y)$  в горизонтальной ориентации и главным образом благодаря вкладам  $(Q_{\text{main}} - d_y - d_z)$  в вертикальной ориентации. Анализ экспериментальных полос Гиг. КР и усиленного Гипер. КР показывает также существование очень близких значений волновых чисел полос с  $B_g$ -симметрией в Гиг. КР и  $A_u$ -симметрией в усиленном Гипер. КР (табл. 4). Это относится соответственно к полосам  $((802-803), (881-878), (1064-1060) \text{ см}^{-1})$ . Принимая во внимание большую неопределенность в определении симметрии линий Гиг. КР и усиленного Гипер. КР, возникающую из-за большой погрешности вычислений, можно сделать заключение, что часть линий усиленного Гипер. КР может быть обусловлена колебаниями с  $A_g$ - и  $B_g$ -симметрией. К сожалению, мы не можем объяснить результаты усиленного Гипер. КР работы [9] из-за невысокой точности вычислений волновых чисел и определения симметрии линий в этой работе. Однако рассмотрение сильного квадрупольного взаимодействия и двух возможных ориентаций молекулы транс-1,2-бис(4-пиридил)этилена позволяет фактически объяснить возможность появления полос с  $A_g$ - и  $B_g$ -симметрией в ее усиленных спектрах Гипер. КР.

## Некоторые замечания об усиленных спектрах Гипер. КР кристаллического фиолетового

Одной из симметричных молекул, на которой исследовались ее усиленные спектры Гипер. КР и Гиг. КР, является молекула кристаллического фиолетового. Наиболее надежное определение симметрии колебаний этой молекулы было приведено в [10], где считалось, что ее группа симметрии  $D_3$ . (Однако отметим, что авторы указывают на существование неприводимого представления  $A$ , хотя такого неприводимого представления в этой группе не существует. Существуют неприводимые представления  $A_1$  и  $A_2$ . По-видимому, авторы подразумевали неприводимое представление  $A_1$ .) В [11] частично исследовались спектры инфракрасного поглощения, Гиг. КР и усиленного Гипер. КР. Однако авторы считали, что молекула относится к группе симметрии  $C_3$ . Недавно авторы [12, 13] исследовали спектры Гиг. КР, усиленного Гипер. КР, обычного КР, инфракрасного поглощения и обычного Гипер. КР, считая, что молекула обладает симметрией группы  $D_3$ , как и в [10]. Кроме того, они сделали соотнесение линий на основе квантово-химических методов расчета по теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) и метода B3LYP-311G, который относится к трехпараметрическому функционалу, учитывающим нелокальные корреляции за счет включения нелокального потенциала GYP. Отметим, что тщательное рассмотрение экспериментально измеренных и рассчитанных линий, колебательных волновых чисел и возможное отнесение колебаний к различным неприводимым представлениям выявили большие расхождения в вычисленных значениях и определении симметрии колебаний, относящихся к отдельным линиям (см. [10-13]). Поэтому наши попытки сделать собственное соотнесение линий усиленного Гипер. КР оказались безуспешными и мы считаем, что вопрос точного соотнесения на сегодняшний день является спорным. Однако существует несколько линий, которые могут быть отнесены к неприводимому представлению  $A_1$  во всех этих работах. Это линии с волновыми числами  $1621$  и  $1389 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, сравнение инфракрасных спектров, спектров Гиг. КР и усиленного Гипер. КР, приведенных в [13], указывает, что линии  $1298$ ,  $1370$ ,  $1478$  и  $1588 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются во всех этих спектрах. Поэтому в соответствии с правилами отбора в инфракрасных спектрах эти линии

**Таблица 4.** Рассчитанные и экспериментальные волновые числа колебаний и линий Гиг. КР и усиленного Гипер. КР транс-1,2-бис(4-пиридил) этилена и их типы симметрии в соответствии с [9]

Номера колебаний с симметрией $A_g$	Рассчитанные волновые числа колебаний с симметрией $A_g$ , $\text{см}^{-1}$	Номера колебаний с симметрией $B_u$	Рассчитанные волновые числа колебаний с симметрией $B_u$ , $\text{см}^{-1}$	Экспериментальные волновые числа для полос усиленного Гипер. КР с симметрией $B_u$ , $\text{см}^{-1}$	Экспериментальные волновые числа для полос Гиг. КР с симметрией $A_g$ , $\text{см}^{-1}$
17	280	16	466	552	320
16	645	15	537	599	652
15	675	14	677	688	663
14	866	13	814	841	847
13	986	12	987	972	1008
12	1071	11	1071	1007	1064
11	1097	10	1095	1116	
10	1145	9	1137	1198	1200
9	1201	8	1221	1208	1200
8	1224	7	1239	1289	1244
7	1340	6	1302	1325	1314
6	1363	5	1366	1341	1338
5	1409	4	1418	1422	1421
4	1498	3	1504	1489	1493
3	1560	2	1569	1548	1544
2	1609	1	1610	1593	1604
1	1682				1640
	3018		3012		
	3034		3033		
	3049		3049		
	3061		3061		
	3069		3069		
Номера колебаний с симметрией $B_g$	Рассчитанные волновые числа колебаний с симметрией $B_g$ , $\text{см}^{-1}$	Номера колебаний с симметрией $A_u$	Рассчитанные волновые числа колебаний с симметрией $A_u$ , $\text{см}^{-1}$	Экспериментальные волновые числа для полос усиленного Гипер. КР с симметрией $A_u$ , $\text{см}^{-1}$	Экспериментальные волновые числа для полос Гиг. КР с симметрией $B_g$ , $\text{см}^{-1}$
8	409	9	298	306	400
7	503	8	408	385	491
6	747	7	572	664	738
5	829	6	761	803	802
4	900	5	865	878	881
3	956	4	901		955, 972
2	1029	3	1004		1064
1	1047	2	1033	1060	
		1	1047		

Примечание. Обозначения интенсивности те же, что в табл. 1.

могут быть обусловлены колебаниями только с  $A_2$ - и  $E$ -симметрией. Рассмотрение спектров Гиг. КР и усиленного Гипер. КР на основе дипольно-квадрупольной теории [1] показывает, что эти линии обусловлены преимущественно вкладами типа  $(Q_{\text{main}} - d_z)$  и  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - d_z)$  в Гиг. КР и усиленном Гипер. КР соответственно. Это относится прежде всего к линиям 1370 и 1589  $\text{cm}^{-1}$  из-за их относительно большой интенсивности в спектрах Гиг. КР и усиленного Гипер. КР. Отнесение этих линий к колебаниям с  $E$ -симметрией тоже возможно, поскольку эти линии могут быть обусловлены вкладами типа  $(Q_{\text{main}} - (d_x, d_y))$  и  $(Q_{\text{main}} - Q_{\text{main}} - (d_x, d_y))$  для молекул, которые могут быть наложены друг на друга в первом и втором слоях, и имеющих ориентацию, отличную от параллельной по отношению к подложке. Как было показано ранее, этот факт зависит от степени покрытия подложки, которая в [12] неизвестна. Таким образом, по-видимому, в этих экспериментах мы имеем многослойное покрытие. Появление и существование линий с симметрией  $A_1$  в усиленных спектрах Гипер. КР [11–13] находится в полном соответствии с нашей теорией. Отметим, что появление линий, обусловленных колебаниями со всеми возможными неприводимыми представлениями в молекулах с группой симметрии  $D_3$  в усиленном Гипер. КР, формально возможно в чисто дипольной теории, как в пиридине. Однако появление линий с симметрией  $A_2$  в Гиг. КР может быть объяснено только типом рассеяния  $(Q_{\text{main}} - d_z)$ . Поэтому корректное объяснение спектра усиленного Гипер. КР молекулы кристаллического фиолетового должно осуществляться на основе дипольно-квадрупольной теории, которая, по-видимому, способна также объяснить все особенности спектров Гиг. КР и усиленного Гипер. КР этой молекулы. Необходи-

мо отметить, что спектры усиленного Гипер. КР кристаллического фиолетового были получены, когда частота падающей волны могла быть резонансной. Можно показать, что резонансный характер этих процессов не должен менять правила отбора для вкладов (10). Поэтому тот результат, что линии, обусловленные колебаниями с симметрией  $A_1$  и  $A_2$ , могут наблюдаться, должен быть справедлив также в случае поверхностно усиленного резонансного Гипер. КР, что подтверждает нашу теорию.

## Заключение

Таким образом, анализ спектров усиленного Гипер. КР феназина и пиразина на основе дипольно-квадрупольной теории показал, что она полностью объясняет их спектры, в особенности появление линий, обусловленных полносимметричными колебаниями, преобразующимися по единичному неприводимому представлению их групп симметрии. Анализ спектра усиленного Гипер. КР пиридина показал, что его спектр также может быть объяснен на основе дипольно-квадрупольной теории. Отсутствие запрещенных линий связано со спецификой группы симметрии этой молекулы, когда компонент дипольного момента  $d_z$  преобразуется также по единичному неприводимому представлению. Анализ работ, касающихся спектров усиленного Гипер. КР транс-1,2-бис(4-пиридил)этилена и кристаллического фиолетового, показал, что данные по этим молекулам являются во многом недостоверными, однако даже в этой ситуации имеющиеся данные говорят в пользу возможности объяснения их спектров на основе дипольно-квадрупольной теории.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Polubotko A.M. The Dipole-Quadrupole Theory of Surface Enhanced Raman Scattering. New York: Nova Science Publishers, 2009. 136 p.
2. Wu-Hu Li, Xiao-Yuan Li, Nai-Teng Yu // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 327. P. 153–161.
3. Thomas J. Durnick, Samuel C. Wait Jr // J. Mol. Spectrosc., 1972. V. 42. P. 211–226.
4. Wu-Hu Li, Xiao-Yuan Li, Nai-Teng Yu // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 305. P. 303–310.
5. Xiao-Yuan Li, Qun-Jian Huang, Vladimir I. Petrov, Yu-Tao Xie, Qi Luo, Xiangyang Yu, Yi-Jing Yan // J. Raman Spectrosc. 2005. V. 36. P. 555–573.

6. *Golab J.T., Sprague J.R, Carron K.T., Schatz G.C., Van Duyne R.P. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 7942–7951.*
  7. *Yang Wen-Hui, Schatz G.C. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 3831–3845.*
  8. *Pockrand I. Springer Tracts in Modern Physics: Surface Enhanced Raman Vibrational Studies at Solid/Gas Interfaces. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984. V. 104. 164 p.*
  9. *Yang Wen-Hui, Hulteen J., Schatz G.C., Van Duyne R.P. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 4313–4323.*
  10. *Angelony L., Smulevich G. and Marzocchi M.P. // J. Raman Spectrosc. 1979. V. 8. № 6. P. 305–312.*
  11. *Schneider S., Brehm G., Freunscht P. // Phys. Stat. Sol. (b). 1995. V. 189. P. 37–42.*
  12. *Maria Vega Canamares, Cat Chenal, Ronald L. Birke and John R. Lombardi // J. Phys Chem. C. 2008. V. 112. P. 20295–20300.*
  13. *Katsuyshi Ikeda, Mai Takase, Yoshitaka Sawai, Hideki Nabika, Kei Murakoshi and Kohei Uosaki // The Journal of Chemical Physics. 2007. V. 127. P. 111103-1–111103-4.*
-