

高压下吡啶的 Raman 散射谱

贾惟义 商玉生 唐汝明 姚振益 王彦云 刘竞青 何寿安

(中国科学院物理研究所)

1984年10月15日收到

提 要

在高静水压下研究了吡啶的 Raman 散射谱,研究了液-固相变前后振动模的高压行为. 在 60 kbar 附近,观察到晶态-塑料态的相变. 在全呼吸模 992cm^{-1} 的高频边,观测到随压力移动较快的伴峰,它被认为是红宝石颗粒上吸附分子(界面分子)的全呼吸振动模. 这一伴峰可能因 Mie 氏结构共振散射而受到极大的增强.

引 言

对分子晶体的振动模常常可以分类,每一类振动模的特性和相应的键的性质相关. 晶格模(外振动模)比内振动模更强地依赖于压力,或更一般地,弱键合的原子团振动频率比强键合原子团更明显地依赖于所受的静水压. 一个典型的例子是苯 C_6H_6 , 其高压下的 Raman 散射曾获得深入的研究^[1,2]. 苯分子的对称性为 D_{6h} . 在 6.4 kbar 液态苯转变为固态苯,对称性为 D_{2h}^{15} , 在 19 kbar 又进一步转变为第二固相,对称性为 C_{2h}^5 .

吡啶具有类似苯的环结构,但环中一个碳原子为氮原子所代替,对称性退化为 C_{2v} , 所有 27 个振动模都是 Raman 活性的. 吡啶分子不具备反演对称中心,属于极性分子,在银表面上曾显示出很强的 Raman 散射增强效应^[3,4]. 这些特性表明,研究固体吡啶的电学和光学性能可能是有意义的.

本文研究了高压下吡啶的 Raman 谱,研究了液-固及晶态-塑料态相变附近振动模的行为,并对在红宝石颗粒表面上吸附的吡啶分子(界面分子)被增强的 Raman 散射进行了初步的讨论.

实验结果与讨论

实验在室温下进行. 使用金刚石压砧压力室. 液体吡啶被放在压砧之间的金属封垫上的小孔内,小孔直径 0.2mm. 在小孔构成的压力室内还放有数微米大小的红宝石小颗粒,以利用其 R 荧光线的压力红移对压力进行标定. 利用 Spex 双光栅光谱仪和光子计数系统分析散射讯号. 狭缝的谱宽度小于 2cm^{-1} . 激发光为氩激光器的 $5145\text{\AA}$ 线,功率为 300mW.

图 1 描述了吡啶振动模的压力关系. 为了方便,实验上仅检测三个振动模: 全环呼

吸模 992cm^{-1} , 三角呼吸模 1032cm^{-1} 和 C—H 伸缩模 3060cm^{-1} . 在 12.5kbar , 吡啶由液相转变为固相. 在相变点附近, 可以发现: (1) 内振动模频率随压力的变化有突变; (2) 液态吡啶的 Rayleigh 散射区很宽, 延续至离开激光线 200cm^{-1} 以上的频率, 接近相变时, 突然收缩, 留下一个低而宽的肩膀; (3) 相变完成后, 在低频区出现晶格模. 图 2 给出不同压力下固体吡啶的晶格模.

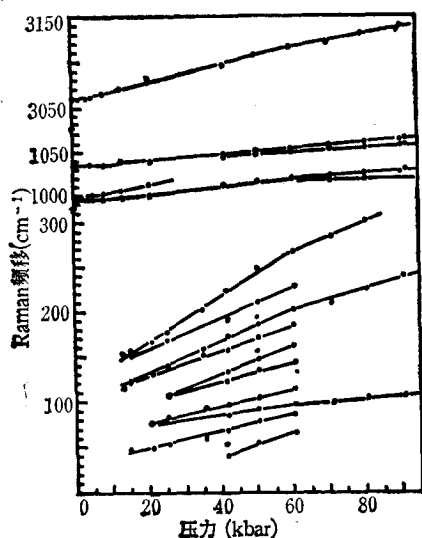


图 1

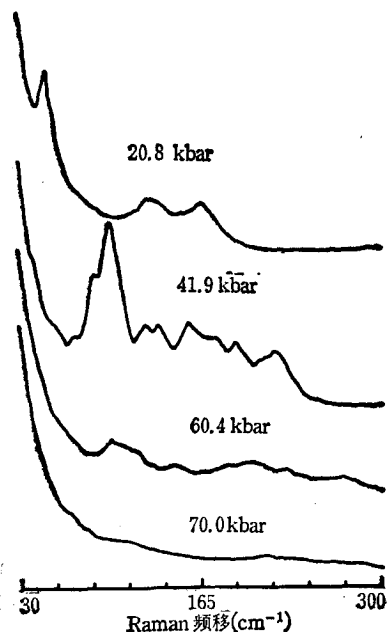


图 2

由图 1 看出, 晶格模频率随压力而增加的速度比内振动模快, 而在内振动模中, C—H 伸缩模比环呼吸模更强烈地依赖于压力. 这表明环键最强、最稳定. 分子晶体的压缩率主要来源于分子间距离的收缩, 而分子本身的收缩仅仅贡献很小一部分.

固态吡啶单胞的对称性及所含分子的个数尚不清楚, 因此很难预言应该观测到多少 Raman 活性晶格模. 在较低的压力下, 仅能观测到三、四个晶格模. 随着压力的增加, 晶格模扩展至较高的频率, 在低压下处于偶然简并的模也开始劈裂, 淹没于 Rayleigh 散射背景的某些低频模渐渐移动出来. 这样一来, 在较高压力下, 有更多的晶格模可以观测到. 在我们的实验中, 最多观测到了十二条晶格模谱线. 由于液—固相变中自发结晶过程, 晶粒相对激光束的相对取向是随机的, 每次实验所激发的 Raman 谱图可能有差异, 对应于不同的散射配置或其不同组合.

在 60 kbar 附近, 发生了一次固态—固态相变. 在相变中, 振动模频率随压力的变化率有突变(图 1), 晶格模变得很宽、很弱, 大多数晶格模逐渐消失(图 2). 内振动模也逐渐变宽. 全环呼吸模和三角呼吸模强度比例发生很大变化, 前者明显地变弱. 这一相变是缓慢的, 逐渐完成的, 找不到一个十分确定的相变压力点. 这似乎是一类由晶态到塑料态(非晶态)的相变. 其主要的证据是, 相变后晶格模变弱、变宽和逐渐消失.

这类晶态—塑料态的相变在分子晶体 $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ 中发现过^[5], 但不是压力感生的, 而是温度感生的相变. 在 315 K 以上, $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ 由晶态变为非晶态, 即塑料态, 所有晶格模消

失。在我们的吡啶情况,这一相变不是完全的,某些晶格模仍留下一点痕迹,内振动模的简群分裂仍能观测到。图 3 表示在较高压力下全呼吸模和三角呼吸模 Raman 谱。可以看到,在 40 kbar 以上,三角呼吸模开始慢慢地变为复峰。在 60 kbar 以上,这种复峰的谱形仍然保持着。在 80 kbar 附近,全环呼吸模也开始变得很宽,由谱形的不对称性看出,这种变宽不是应力不均匀分布引起,而是谱分裂引起的。

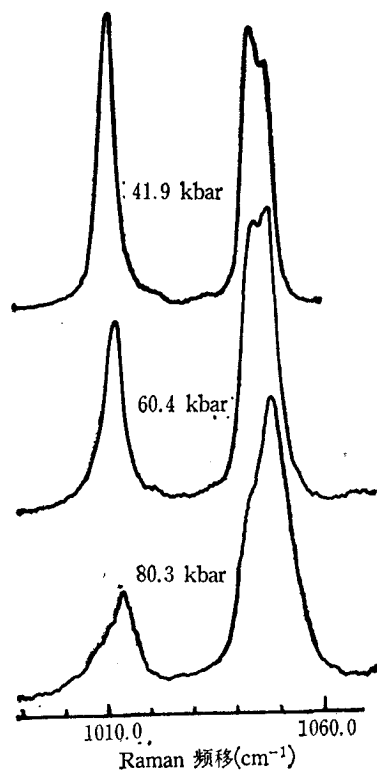


图 3

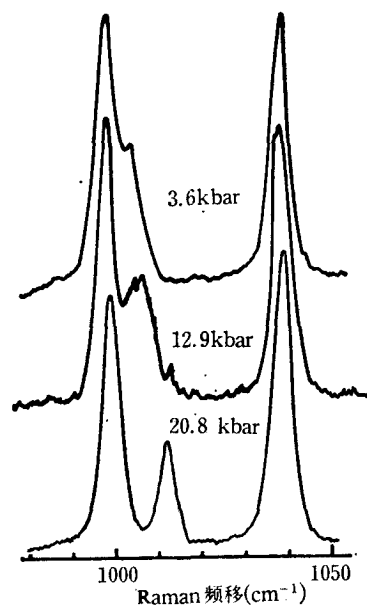


图 4

这种压力感生的晶态—塑料态相变,可能是高压下晶格崩溃引起的。

图 4 表示的是在较低压力下的呼吸模 Raman 谱。在全环呼吸模的高频边,出现一个肩峰。随着压力的增加,肩峰以更快的速度移向高频。在 20.4 kbar,它发展为一个独立的峰。在某些测量中,在 60 kbar 以上,此峰仍存在,但强度变弱。这一 Raman 散射峰可能来自压力室中吸附在红宝石颗粒上的吡啶分子。Hendra 等人曾经观测到吸附在 SiO_2 胶体上的吡啶分子的全呼吸模 Raman 散射峰,其频率高于正常吡啶分子^[6]。全呼吸模 (992cm^{-1}) 对溶剂及氧化物表面吸附最敏感,常用来研究吡啶分子的吸附键的性质。

为了证明上述推断,我们在盛有吡啶的液池中置入红宝石微小颗粒(约数微米大小),在常压下观察红宝石颗粒附近吡啶的 Raman 散射,在 992cm^{-1} 峰的高频边,观测到一个明显的肩峰(图 5)。在液池中放入金属封垫或金刚石晶体,其表面附近的吡啶的 Raman 谱和正常吡啶一样,不存在上述肩峰或孤立峰。我们还进一步测量了红宝石的 Raman 谱和荧光谱,在所涉及的光谱范围 ($975-1075\text{cm}^{-1}$),不存在任何一级或二级 Raman 谱峰,也不存在荧光谱峰。这就证明,肩峰来源于红宝石颗粒上吸附的吡啶分子。

吸附分子在数量上显然只占参加散射的吡啶分子的极少部分,但其 Raman 散射峰强

度可以达到主峰的三分之一。这里必定存在着某种增强效应,增强因子应不低于 10^4 。增

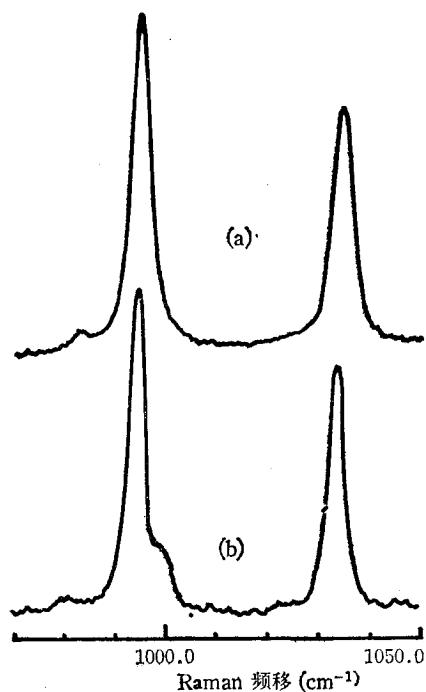


图 5

(a) 常压下吡啶分子的呼吸模; (b) 常压下红宝石颗粒上吸附的吡啶分子的全呼吸模肩峰

强机制可能是红宝石颗粒的 Mie 氏结构共振散射效应^[7,8]。事实上,每次实验所观测到的这一伴峰的强度可有很大差别,这可能和选取的红宝石颗粒尺寸和形状,以及激光照射的部位和散射光收集情况有关。

关于 Mie 结构共振散射对荧光和 Raman 散射的增强效应可参阅文献 [7] 和 [8] 及其所引文献。在介电常数为 ϵ_0 的母体中,一个介电常数为 ϵ , 线度为 a 的颗粒或表面突起,具有特征的自然电磁共振频率 $\omega_n(a, \epsilon/\epsilon_0)$, 当入射光波长与其相等时,就会受到强烈的散射,散射谱上将出现结构,称为 Mie 结构共振散射。此时,在颗粒表面上出现极强的感应电场。这个感应电场对颗粒表面吸附分子或镶嵌分子就会产生高度激发,该分子将可能发射被增强了的荧光或 Raman 散射光。如果相应的荧光或散射光频率与颗粒的某一自然共振频率谐振其增强效应将变得更强。

吸附分子全呼吸模的频率随压力增加的速度比正常分子快。这表明表面吸附键的强度随压力而增强。顺便指出,这里使用吸附分子这一术语多少有些勉强,因为在 12.5 kbar 以上,吡啶已经固化,此时称为界面分子似乎更合适一些。但不管是液态吸附分子,还是固态界面分子,靠近红宝石表面的吡啶分子似乎都应保持着近似相同的键合状态。

参 考 文 献

- [1] H. Bonadeo, M. P. Marzocchi, E. Castelluci and S. Califano, *J. Chem. Phys.*, **57**(1972), 4299.
- [2] W. D. Ellenson and M. Nicol, *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 1380.
- [3] M. G. Albrecht, J. A. Greighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**(1977), 5215.
- [4] J. A. Greighton, C. G. Blatchford and M. G. Albrecht, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75**(1979), 751, 790.
- [5] T. Chattopadhyay, C. Carlone, A. Jayaraman and H. G. V. Schnering, *Phys. Rev.*, **B23**(1981) 2471.
- [6] P. J. Hendra, J. R. Horder and E. J. Loader, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971), 1766.
- [7] H. Chew and D. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 490.
- [8] 贾惟羲、熊季午, *物理学报*, **32**(1983), 1471.

RAMAN SPECTRUM OF PYRIDINE AT HIGH PRESSURES

JIA WEI-YI SHANG YU-SHENG TANG RU-MING YAO ZHEN-YI

WANG YAN-YUN LIU JING-QING HE SHOU-AN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Raman spectrum of pyridine has been investigated at high hydrostatic pressure, the pressure behavior of the vibration modes below and above phase transitions has been studied. A kind of crystalline-plastic phase transition was observed near 60 kbar. A satellite peak at the high frequency side of the ring breathing mode 992 cm^{-1} was detected, which shifted more rapidly to ward high frequency with pressure. It is supposed to be the ring breathing mode of adsorbed (interface) molecules on the surface of ruby particles which was used for pressure calibration. The satellite is extremely enhanced, possibly by a mechanism of Mie structure resonance scattering.