

НАРУШЕНИЕ ЗЕРКАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

И. С. Осадько

В адиабатическом приближении получены формулы для интенсивности примесного вибронного поглощения и люминесценции, расположенных в области прозрачности кристалла—растворителя. Рассмотрен случай, когда при фотопереходе изменяются или положение равновесия ядер, или частота внутримолекулярного колебания. Показано, что в обоих случаях в упомянутом приближении как для полностью симметричных, так и для неполностью симметричных вибронных фотопереходов распределение интенсивности по прогрессии в поглощении и люминесценции могут не совпадать друг с другом.

1. В ряде чистых и примесных органических кристаллов, в частности в примесных кристаллах, получаемых по методу Шпольского [1], электронно-колебательные (вибронные) спектры поглощения и люминесценции состоят при низких температурах из узких линий.

В настоящее время имеется очень мало количественных данных относительно выполнения закона зеркальности¹ для таких спектров. Вместе с тем имеются данные о нарушении этого закона. Так, в работе [2] на примере моноклорбензола качественно, а в [3] на примере фенантрена количественно показано, что для некоторых полностью симметричных (ПС) вибронных переходов² зеркальность нарушается. Исследование зеркальности неполностью симметричных (НПС) вибронных переходов до настоящего времени не проводилось.

В данной работе рассматривается проблема зеркальности дипольно разрешенных вибронных спектров примесных молекул. Рассматриваются вибронные прогрессии, связанные с проявлением в спектре примеси как ПС, так и НПС внутримолекулярных колебаний. ПС колебания рассматриваются вновь потому, что в формуле для люминесценции работы [3] допущена неточность.

2. Пусть примесная молекула совершает фотопереход между невырожденными электронными уровнями с одновременным рождением p квантов невырожденного внутримолекулярного колебания. В адиабатическом приближении распределение интенсивности по вибронной прогрессии определяется матричными элементами

$$\left. \begin{aligned} W_p &= \langle \Phi_p^f(R) M^0(R) \Phi_0^0(R) \rangle \quad (\text{поглощение}), \\ \bar{W}_p &= \langle \Phi_p^0(R) M^f(R) \Phi_0^f(R) \rangle \quad (\text{люминесценция}). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь $\Phi_p^f(R)$ и $\Phi_p^0(R)$ — волновые функции внутримолекулярного осциллятора в электронновозбужденной и невозбужденной молекуле;

$$M^g(R) = [d(R + R_g) E], \quad g = 0, f,$$

¹ Под зеркальностью здесь и далее понимается равенство интенсивностей вибронных линий поглощения и люминесценции, расположенных зеркально относительно чисто электронной.

² Под ПС вибронным переходом понимается фотопереход, связанный с возбуждением ПС колебания.

где \mathbf{E} — электрический вектор световой волны, а $\mathbf{d}(R+R_g)$ — электрический дипольный момент перехода между основным и возбужденным матричными электронными состояниями. Он зависит от координат ядер в исходном и возбужденном электронном состоянии; R_g — положения равновесия ядер в g -м электронном состоянии молекулы.

Согласно формулам (1), зеркальная симметрия между поглощением и люминесценцией отсутствует, так как

$$I_p = \frac{W_p^2}{W_0^2} \neq \frac{\bar{W}_p^2}{\bar{W}_0^2} = I_p.$$

Зеркальность существует только в двух частных случаях:

а) когда потенциальная энергия колебаний ядер не зависит от электронного состояния молекулы, и поэтому в формулах (1) верхние индексы можно отбросить;

б) когда эта зависимость существует, а зависимостью электронного матричного элемента от координат ядер можно пренебречь (гармоническое приближение Борна—Оппенгеймера).³

В реальных кристаллах эти два случая приблизительно реализуются очевидно, часто. Так, случай а) реализуется, по-видимому, для относительно хорошо развитых НПС прогрессий, а случай б) для хорошо развитых ПС прогрессий. Тем не менее случаи заметного нарушения зеркальности должны быть не так уже редки. В последнем случае основной вопрос — с чем связана незеркальность? Полученные ниже формулы выведены в предположении, что при электронном возбуждении не меняется симметрия молекулы, а внутримолекулярное колебание не вырождено и является гармоническим.

3. Влияние электронного возбуждения на потенциальную энергию ПС колебания проявляется прежде всего в сдвиге положения равновесия, т. е.

$$\Phi_p^0(R) = \Phi_p\left(\frac{R}{\bar{R}}\right), \quad \Phi_p^f(R) = \Phi_p\left(\frac{R}{\bar{R}} + F\right),$$

где $\Phi_p(x)$ — функция гармонического осциллятора, а F — безразмерный сдвиг положения равновесия; значению $F=1$ соответствует сдвиг, равный амплитуде нулевых колебаний $\bar{R} = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$.

Если зависимость электронного матричного элемента $M^g(R)$ от ядерной координаты существенна, то зеркальность спектров пропадает. В настоящее время нет данных, на основании которых можно было бы сказать, какие члены в разложении M^g в ряд по R более существенны, а какие менее. Поэтому, как и в [3], ограничимся учетом только нулевого и линейного по R членов, т. е.

$$\left. \begin{aligned} M^0(R) &= M(0) + M_1(0) \frac{R}{\bar{R}}, \\ M^f(R) &= M(0) + M_1(0) F + M_1(0) \frac{R}{\bar{R}}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

В отличие от работы [3] здесь учтено, что нулевые по R члены в люминесценции и поглощении обязательно должны различаться. Поэтому формулы для поглощения и люминесценции, получающиеся при подстановке (4) в (1) и после вычисления интегралов, выглядят так:

$$\left. \begin{aligned} I_p &= \left(1 + \frac{2p\alpha}{F(2-\alpha F)}\right)^2 \left(\frac{F}{\sqrt{2}}\right)^{2p} \frac{1}{p!} \quad (\text{поглощение}), \\ I_p &= \left(1 - \frac{2p\alpha}{F(2+\alpha F)}\right)^2 \left(\frac{F}{\sqrt{2}}\right)^{2p} \frac{1}{p!} \quad (\text{люминесценция}). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

³ Если существует ангармонизм колебаний, то в случае б) зеркальности тоже может не быть.

Безразмерный параметр $\alpha = M_1(0)/M(0)$ равен нулю, если электронный матричный элемент не зависит от ядерных координат. Согласно (5), зеркальность максимальна, если α и F одного порядка.

Так, при

$$\alpha = 2F/(F^2 - 2p) \quad (5a)$$

в поглощении исчезает p -й вибронный переход и подавлены соседние. В люминесценции в этом случае, наоборот, p -й и соседние с ним переходы усилены. Если

$$\alpha = -2F/(F^2 - 2p), \quad (5b)$$

то картина противоположная, т. е. усилены переходы в поглощении и подавлены в люминесценции, а p -й переход в люминесценции отсутствует. Формула для люминесценции в аналогичном приближении ранее была получена в работе [4], но она отличается от формулы (5) знаком у p , что неправильно.

4. Если положение равновесия при фотопереходе не меняется, как например у НПС колебаний, то появляется необходимость учитывать изменение частоты колебания. В этом случае осцилляторные волновые функции обладают определенной четностью в обоих электронных состояниях и поэтому ряд интегралов перекрывания обращается в нуль. Вследствие этого на интенсивность нечетных и четных ⁴ вибронных переходов влияют различные члены разложения $M(R)$ по R , т. е.,

$$\left. \begin{aligned} W_{2p} &= M_0 \langle \Phi_{2p}^f \Phi_0^g \rangle + M_2 \Phi_{2p}^f R^2 \Phi_0^g + \dots \\ W_{2p+1} &= M_1 \langle \Phi_{2p+1}^f R \Phi_0^g \rangle + M_3 \langle \Phi_{2p+1}^f R^3 \Phi_0^g \rangle + \dots \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Формулы для люминесценции получают из (6) перестановкой верхних индексов в интегралах перекрывания.

В отличие от формул (3) в рассматриваемом случае имеем

$$\Phi_p^g(R) = \Phi_p\left(\frac{R}{R_g}\right), \quad g=0, f, \quad (7)$$

где $R_g = \sqrt{\hbar/\mu\omega_g}$ — амплитуда нулевых колебаний в g -м электронном состоянии. Поскольку

$$R \Phi_0^g(R) = \frac{R_g}{\sqrt{2}} \Phi_1^g(R), \quad (8)$$

то для одноквантовых вибронных переходов на основе формулы (6) получаем

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= \frac{R_0}{\sqrt{2}} (M_1 \langle \Phi_1^f \Phi_0^g \rangle + M_3 \langle \Phi_1^f R^2 \Phi_0^g \rangle + \dots), \\ W_1 &= \frac{R_f}{\sqrt{2}} (M_1 \langle \Phi_1^g \Phi_0^f \rangle + M_3 \langle \Phi_1^g R^2 \Phi_0^f \rangle + \dots), \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

т. е. между интенсивностью поглощения и люминесценции существует простая связь

$$\frac{I_1'}{I_1} = \frac{\omega_f}{\omega_0}. \quad (10)$$

Этот результат получен в адиабатическом приближении в отсутствие сдвига положений равновесия и изменения симметрии молекулы при фотопереходе. Поэтому нарушение равенства (10) может служить указанием на нарушение одного из вышеперечисленных условий.

При отсутствии сдвига положений равновесия интенсивность членов вибронной прогрессии определяется коэффициентами M_j и изменением

⁴ Нечетным (четным) называем вибронный переход, связанный с рождением нечетного (четного) числа квантов колебания.

частот $\omega_0 - \omega_f$. В реальных условиях интенсивность членов НПС при прогрессии быстро убывает с возрастанием их порядкового номера.⁵

Этот факт несомненно свидетельствует о том, что величина коэффициентов M_j быстро убывает с ростом j . Поэтому, учитывая в (6) только выписанные члены, получаем

$$\left. \begin{aligned} W_{2p}^2 &= M_0^2 \left(1 + \frac{\beta}{2} + 2p \frac{\omega_f}{\omega_f - \omega_0} \beta \right)^2 \langle \Phi_{2p}^f \Phi_0^0 \rangle^2, \\ W_{2p+1}^2 &= M_1^2 \frac{R_0^2}{2} \left(1 + \frac{3\gamma}{2} + 2p \frac{\omega_f}{\omega_f - \omega_0} \gamma \right)^2 \langle \Phi_{2p+1}^f \Phi_1^0 \rangle^2. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Здесь безразмерные параметры β и γ определяют относительную величину коэффициентов в разложении электронного матричного элемента

$$\beta = \frac{2\hbar}{\mu(\omega_f + \omega_0)} \frac{M_2}{M_0}, \quad \gamma = \frac{2\hbar}{\mu(\omega_f + \omega_0)} \frac{M_3}{M_1}.$$

Вычисляя интегралы перекрытия в (11), получаем для интенсивности первых трех переходов в поглощении

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \delta \left(\frac{2 + 3\gamma}{2 + \beta} \right)^2 \frac{\omega_f}{\omega_f + \omega_0}, \\ I_2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\omega_f}{\omega_f - \omega_0} \frac{4\beta}{2 + \beta} \right)^2 \left(\frac{\omega_f - \omega_0}{\omega_f + \omega_0} \right)^2, \\ I_3 &= \frac{3\delta}{2} \left(\frac{2 + 3\gamma}{2 + \beta} + \frac{\omega_f}{\omega_f - \omega_0} \frac{4\gamma}{2 + \beta} \right)^2 \left(\frac{\omega_f - \omega_0}{\omega_f + \omega_0} \right)^2 \frac{\omega_f}{\omega_0 + \omega_f}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Здесь введен еще один безразмерный параметр $\delta = 2\hbar / [\mu(\omega_f + \omega_0)] M_1^2 / M_0^2$, характеризующий интенсивность нечетных линий в сравнении с четными. Формулы для люминесценции получаются из (12) перестановкой в них индексов 0 и f у частоты.

Из формул (12) следует, что, если в разложении электронного матричного элемента по R можно пренебречь членами выше первой степени по R , то

$$I_1 = \delta \frac{\omega_f}{\omega_f + \omega_0}, \quad I_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_f - \omega_0}{\omega_f + \omega_0} \right)^2, \quad I_3 = \frac{3\delta}{2} \left(\frac{\omega_f - \omega_0}{\omega_f + \omega_0} \right)^2 \frac{\omega_f}{\omega_0 + \omega_f}, \quad (12a)$$

т. е. двухквантовые и трехквантовые линии при реальных относительных изменениях частоты чрезвычайно слабы. Если же квадратичные и кубические по R члены не очень малы, то в формулах (12) нельзя отбрасывать слагаемые, пропорциональные β и γ . Например, при малых относительных изменениях частоты получаем

$$I_1 = \frac{\delta}{2} \left(\frac{2 + 3\gamma}{2 + \beta} \right)^2, \quad I_2 = 2 \left(\frac{\beta}{2 + \beta} \right)^2, \quad I_3 = 3\delta \left(\frac{\gamma}{2 + \beta} \right)^2. \quad (12b)$$

В этом предельном случае зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции восстанавливается, а интенсивность фотопереходов определяется величиной соответствующих коэффициентов M_j .

5. Формулы (5), (10) и (12) можно непосредственно проверить на опыте. Если в результате такой проверки будет установлена их применимость, то это будет одновременно свидетельствовать о том, что неучтенные здесь эффекты, такие как ангармонизм колебания, одновременное появление сдвига положений равновесия и изменения частот при фотопереходе, учет последующих членов в разложении $M(R)$ по R , не играют существен-

⁵ Здесь речь идет о сопоставлении интенсивностей внутри прогрессий, состоящих отдельно из четных и нечетных переходов.

С пре
оэффи
тольк
ной роли. Формулы (5) годятся только для описания ПС прогрессий, а формулы (10) и (12) как для НПС, так и для ПС. ПС колебания при этом должны обладать очень малым сдвигом положений равновесия.

Литература

- (1) Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 71, 215, 1960; 77, 32, 1962; 80, 255, 1963.
(11) (2) H. Sponer, S. Wollman. J. Chem. Phys., 9, 816, 1941.
(3) D. P. Craig, G. I. Small. J. Chem. Phys., 50, 3827, 1969.
(4) Ф. А. Савин. Опт. и спектр., 26, 114, 1969.

Поступило в Редакцию 4 июня 1970 г.

велич
мента

ности

(12)

M_0^2 ,
ами.
них

рич-
R,

(2a)

ых
ич-
ть
ых

(2б)

ия
ов

на
д-
те
е-
е,
т-

х

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорини