

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194 : 547.651

РАСЧЕТ МУЛЬТИПЛЕТНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ
ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ МОЛЕКУЛЫ НАФТАЛИНА
В МОДЕЛИ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ

Л. В. Иогансен, В. В. Малов и О. Б. Бутусов

Электронные спектры поглощения и люминесценции нафталина в парах при комнатных температурах [1-4] и в кристаллах при гелиевых температурах [5-8] распадаются в сложные мультиплеты с расстоянием от единиц до десятков обратных сантиметров между компонентами. В парах наблюдаемое расщепление приписывают проявлению разностей ранее неизвестных низких частот колебаний горячей молекулы [1, 4]. Для молекул нафталина, внедренных в специально подобранные инородные кристаллические матрицы, расщепление (эффект Шпольского [5]) объясняют гипотезой о многообразии способов внедрения. Для молекул нафталина, распределенных в родственной кристаллической решетке дейтеронафталина, расщепление приписывают особенностям плотности состояний фоонов в невозмущенном кристалле [7, 8]. Мы хотим обратить внимание на то, что, в частности, расщепление 10 и 55 см⁻¹ наблюдается одновременно и в парах, и в кристаллах, что в рамках рассматриваемых в [1-8] трех совершенно различных интерпретаций выглядит весьма странным совпадением. Нам кажется, что наблюдаемые эффекты [1-8] проще интерпретировать единым образом, полагая, что сами электронные уровни изолированной молекулы нафталина расщеплены в мультиплеты, как это предсказывает модель коллективных движений [9-12]. В настоящей статье мы рассчитываем это расщепление для 0-0-перехода в поглощении и флуоресценции.

Система электронных уровней молекулы нафталина в модели коллективных движений рассмотрена в [12], там же приведено сопоставление с экспериментом. Каждый из рассмотренных в [12] уровней нафталина в свою очередь является многократным и должен, согласно [10], расщепиться в мультиплет. Это внутримолекулярное расщепление физически связано с образованием различных антиферромагнитных спиновых структур в сильнокоррелированной π-электронной вигнеровской цепочке. Кратность термина, т. е. число возможных структур в кольцевой цепочке для заданного числа π-электронов n , спина S и квазимомента M определена в [10] с помощью перестановочно-групповых соображений. Согласно [10], основное состояние молекулы нафталина ($n=10$, $S=M=0$) шестикратно, а ответственный за флуоресценцию возбужденный синглетный уровень $E_{M=5}=3.9$ эВ ($n=10$, $S=0$, $M=5$) четырехкратен, т. е. в данной модели 0-0-переход в поглощении и флуоресценции нафталина может иметь число компонент от 4 и до 24 в зависимости от заселенности подуровней мультиплета.

Искомое расщепление многократно вырожденных при $T_r=0$ уровней является следствием того, что взаимная прозрачность двух π-электронов хотя и очень мала, но отлична от нуля: $0 < T_r \ll 1$ [11]. Мы не будем учитывать заторможенность вигнеровской цепочки полем остова, которая не очень существенна для $n \leq 10$, а силы продольного отталкивания двух электронов будем считать короткодействующими, что обоснованно в [11]. При этом уравнение Шредингера для продольного движения π-электронов принимает вид

$$-\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z_i^2} + 2c \sum_{i < j=1}^n \delta(Z_i - Z_j) \Psi = \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi, \quad (1)$$

Z_i — продольная координата π-электрона, $\delta(Z)$ — дельта-функция, m — масса электрона, \hbar — постоянная Планка, E — энергия системы. Решение ищем на кольце периметром $L=2\pi r=na$, $a=1.4$ Å — среднее расстояние между π-электронами. Безразмерная константа взаимодействия $(ac) \gg 1$, так как $T_r \approx (ac)^{-2}$. Малым параметром задачи является величина $(ac)^{-1} \ll 1$. Решение уравнения (1) имеет вид [13, 14]

$$\Psi = \sum_P [PQ] \exp i [K_{P1} Z_{Q1} + \dots + K_{Pn} Z_{Qn}]$$

где $[PQ]$ — матрица коэффициентов, нумеруемых перестановками P и Q цифр $1, 2, \dots, n$.

При $(ac)^{-1} = 0$ с помощью выведенных в [14] алгебраических уравнений нетрудно найти волновые числа.

$$\text{для нечетных } n \quad K_j r = m_j + \frac{M}{n}, \quad m_j = 0, \pm 1, \dots, \pm \left(\frac{n-1}{2}\right);$$

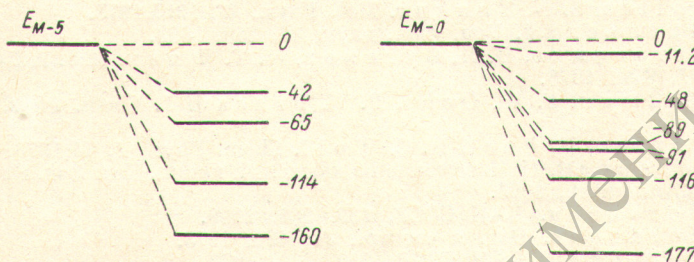
$$\text{для четных } n \quad K_j r = m_j + \frac{M}{n}, \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm \left(\frac{n-1}{2}\right); \quad (2)$$

$$M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Полная энергия системы

$$E = \sum_{j=1}^n \frac{\hbar^2 K_j^2}{2m} = E_{\xi}^{(0)} + \frac{\hbar^2 M^2}{2(nm)r^2}, \quad E_{\xi}^{(0)} = \frac{(n^2 - 1)n\hbar^2}{24mr^2}, \quad (3)$$

$E_{\xi}^{(0)}$ в терминах [10] дает энергию нулевых вигнеровских колебаний. Второе слагаемое дает энергию свободного вращения цепочки. Возбуждение первого вигнеровского фона требует энергии $E_{w_j}^{(1)} = n\hbar^2/2mr^2$, что в n^2 раз больше первого вращательного возбуждения цепочки.



Расщепление основного синглетного электронного уровня нафталина $E_{M=0} = 0$ и ответственного за флуоресценции синглетного уровня $E_{M=5} = 3.9$ эВ в единицах $(ac)^{-1}$ эВ.

Поскольку $(ac)^{-1} \sim 10^{-4}$, приведенные цифры по порядку величины дают расщепление в обратных сантиметрах.

При $0 < (ac)^{-1} \ll 1$ волновые числа ищем в виде $K_j = K_j^{(0)} + K_j^{(1)}$, где $K_j^{(0)}$ определяются из (2), а $K_j^{(1)}$ — малая поправка порядка $(ac)^{-1}$. Разлагая в ряд по малому параметру и ограничиваясь первыми степенями, получим

$$K_j^{(1)} r = -\frac{4}{n(ac)} \left[(K_j^{(0)} r) - \frac{M}{n} \right] \sum_{\alpha=1}^{\frac{n}{2}-s} \frac{1}{1 + \Lambda_{\alpha}^2}, \quad (4)$$

где Λ_{α} — корни системы трансцендентных уравнений

$$\left(\frac{\Lambda_{\alpha} - i}{\Lambda_{\alpha} + i} \right)^n = - \prod_{\beta=1}^{\frac{n}{2}-s} \frac{\Lambda_{\beta} - \Lambda_{\alpha} + 2i}{\Lambda_{\beta} - \Lambda_{\alpha} - 2i}, \quad (5)$$

$$\exp\left(2\pi i \frac{M}{n}\right) = (-1)^{n+1} \prod_{\beta=1}^{\frac{n}{2}-s} \frac{\Lambda_{\beta} - i}{\Lambda_{\beta} + i}. \quad (6)$$

Полная энергия системы вместо (3) равна

$$E = E_{\xi}^{(0)} \left[1 - \frac{8}{n(ac)} \sum_{\alpha=1}^{\frac{n}{2}-s} \frac{1}{1 + \Lambda_{\alpha}^2} \right] + \frac{\hbar^2 M^2}{2(nm)r^2}. \quad (7)$$

Предполагается, что $\Lambda \neq \pm i$, при $\Lambda = \pm i$ два слагаемых $[1/(1+(i)^2) + 1/(1+(-i)^2)]$ в сумме в (7) и в (4) следует заменить на $1/2$.

Для многократных термов различным наборам Λ_α соответствуют, вообще говоря различные поправки в (7), что и ведет к мультиплетному расщеплению. В случае нафталина $n=10$ для синглетных уровней $S=0$, $(n/2)-S=5$, т. е. набор Λ_α состоит из пяти чисел, определяемых из системы уравнений (5), (6) десятой степени. Для $M=0$ набор Λ_α имеет вид: $\Lambda_1=0$, $\Lambda_2=-\Lambda_3$, $\Lambda_4=-\Lambda_5$, т. е. уравнения (5), (6) содержат два неизвестных. Для $M=5$ набор Λ_α имеет вид: $\Lambda_1=0$, $\Lambda_2=-\Lambda_3=i$, $\Lambda_4=-\Lambda_5$, т. е. уравнения (5), (6) содержат одно неизвестное.

Решение уравнений производилось нами численно с помощью БЭСМ. Для $M=0$ получены следующие 6 наборов Λ_α^2 и Λ_α^4 : -18.732 и -4.0001 , -4.0045 и 2.266 , -4.033 и 0.425 , 0.04978 -2.0645 i и $0.04978+2.0645$ i , -4.3665 и 0.0566 , 0.187 и 1.458 . Для $M=5$ получены значения Λ_α^2 : -3.98 , -10.1 , 1.65 , 0.223 . Соответствующее расщепление, вычисленное с помощью (7) и (3) в единицах $(ac)^{-1}$ эВ, приведено на рисунке. Полагая $T_r \approx 10^{-8}$, что получено в [15] на основе расчета расщепления в бензоле, имеем $(ac)^{-1} \approx 10^{-4}$, поэтому $(ac)^{-1}$ эВ ~ 1 см $^{-1}$, т. е. приведенные на рисунке цифры по порядку величины передают ожидаемое расщепление в обратных сантиметрах.

Литература

- [1] D. P. Craig, J. M. Hollas, M. F. Redies, S. C. Wait, Jr. Phil. Trans. Roy. Soc., *A253*, 543, 1961.
- [2] J. C. Hsieh, U. Laor, P. K. Ludwig. Chem. Phys. Lett., *10*, 412, 1971.
- [3] E. W. Schlag, S. Schneider, D. W. Chandler. Chem. Phys. Lett., *11*, 474, 1971.
- [4] J. M. Hollas, S. N. Thakur. Mol. Phys., *25*, 1315, 1973.
- [5] Э. В. Шпольский. Усп. физ., наук, *80*, 255, 1963.
- [6] Н. И. Остапенко, В. И. Сугаков, М. Т. Шапак. Изв. АН СССР, сер. физ., *37*, 479, 1973.
- [7] R. Korelman, F. W. Ochs, P. N. Prasad. J. Chem. Phys., *57*, 5409, 1972.
- [8] K. E. Mauser, H. Port, H. C. Wolf. Chem. Phys., *1*, 74, 1973.
- [9] Л. В. Иогансен. III совещание по квантовой химии. Тез. Изд. Картия молдовеняскэ, Кишинев, 1963.
- [10] Л. В. Иогансен. ДАН СССР, *182*, 281, 1969.
- [11] Л. В. Иогансен. Опт. и спектр., *34*, 434, 1973.
- [12] Л. В. Иогансен. ДАН СССР, *210*, 630, 1973.
- [13] M. Gaudin. Phys. Lett., *24A*, 55, 1967.
- [14] C. N. Jang. Phys. Rev. Lett., *19*, 1312, 1967.
- [15] Л. В. Иогансен, В. В. Малов. Опт. и спектр., *37*, 49, 1974.

Поступило в Редакцию 29 марта 1974 г.

УДК 539.194+535.34-15

АБСОЛЮТНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ ИК ПОЛОСЫ ν_3 СЕРОУГЛЕРОДА В РАСТВОРАХ

А. В. Иогансен и Н. М. Грушина

Теории внутреннего поля [1, 2] предсказывают обязательное («универсальное») усиление наблюдаемого спектра поглощения в поляризуемой среде. В частности, в растворе с показателем преломления n ожидается 20÷60% увеличение измеряемой интенсивности полосы поглощения (A_{p-p}) по сравнению с газом ($A_{\text{газ}}$), согласно распространенной формуле

$$A_{p-p}/A_{\text{газ}} = (n^2 + 2)^2/9n. \quad (1)$$

Эти предсказания теории были опровергнуты экспериментом: согласно измерениям [3], в отсутствие специфических взаимодействий сильные ИК полосы поглощения — в том числе, полоса $\nu_3=1535$ см $^{-1}$ сероуглерода — имеют равную интенсивность в газе и в растворах. Позднее в [4] было получено, хотя и не соответствующее (1), но заметно повышенное значение интенсивности ν_3 сероуглерода в растворах. Для выяснения вопроса мы повторили и дополнили измерения [4], применив лучшую аппаратуру и расширив интервал значений n .

Растворы сероуглерода ($c=0.05\div 0.15$ М) готовили в калиброванных пикнометрах. Спектры [раствор против растворителя в парных неразъемных кюветах с выверенной по интерференционной картине толщине l (от 0.0015 до 0.020 см)] записывали в шкале оптических плотностей ($\lg T_0/T$) на спектрофотометре Перкин—Эльмер 325, в условиях исключавших инструментальные искажения (щель ≤ 1 см $^{-1}$, скорость развертки 0.1 см $^{-1}$. с $^{-1}$). На спектрограммах, пример которых дан на рисунке, виден