

## О ФОРМЕ СПЕКТРОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭНЕРГИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

В. Л. Богданов

На основе модели гармонического осциллятора рассмотрены спектры селективной энергии сложных молекул. Показано, что такая модель, применявшаяся ранее для описания контуров сплошных полос [1, 2], позволяет описать и их зависимость от температуры. Получены соотношения, с помощью которых из спектра селективной энергии можно найти параметры, определяющие контур полосы.

В работах [1, 2] показано, что сплошные, бесструктурные полосы поглощения и испускания сложных молекул можно описывать с помощью известного соотношения для распределения вероятностей переходов по колебательным уровням гармонического осциллятора

$$W(0 \rightarrow n) = \exp(-x^2) \frac{x^{2n}}{n!}, \quad (1)$$

где  $W(0 \rightarrow n)$  — вероятность перехода с нулевого колебательного уровня исходного электронного состояния на  $n$ -й колебательный уровень конечного электронного состояния, а  $x$  — параметр распределения, пропорциональный величине изменения равновесного расстояния осциллятора при электронном переходе. Применимость соотношения (1) к сплошным спектрам свидетельствует о том, что этим спектрам присуща скрытая колебательная структура, образованная прогрессией наиболее оптически активного высокочастотного колебания молекулы. В настоящей работе такая модель образования сплошных спектров будет использована для объяснения их зависимости от температуры для изолированных молекул паров.

Известно, что распределение интенсивности в сплошных спектрах слабо зависит от температуры. Так, для замещенных фталимидов повышение температуры сопровождается лишь незначительным уширением полос [3]. Это уширение вызвано тем, что с ростом температуры вероятности оптических переходов на краях полос (сильнее в антистоксовской области) увеличиваются, а вблизи максимумов уменьшаются. Обычно перераспределение интенсивности в сплошных спектрах при вариации температуры не сопровождается изменением интегральных вероятностей оптических переходов.

Важная количественная характеристика влияния температуры на форму спектров — селективная энергия — была введена Борисевичем и Толкачевым в работах [3, 4]. При поглощении зависимости коэффициента поглощения  $\kappa(\nu)$  на частоте  $\nu$  по формуле

$$E_c(\nu) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \kappa(\nu), \quad (2)$$

где  $\beta = 1/kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана, а  $T$  — температура). Согласно [3, 4],

$$E_c(\nu) = \bar{E}^*(\nu) - \bar{E} - h\nu. \quad (3)$$

В формуле (3)  $\bar{E}^*(\nu)$  — средняя энергия молекул, приходящих в возбужденное состояние при поглощении фотона с энергией  $h\nu$ , а  $\bar{E}$  — средняя энергия молекул в основном состоянии.

Выполненные в [3, 4] исследования показали, что величина селективной энергии существенно зависит от частоты в спектре поглощения или испускания. Для сплошных полос типичным является спектр  $E_c(\nu)$  при поглощении паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида, приведенный на рис. 1. Отметим основные особенности этого спектра: в антистоксовской части полосы поглощения  $E_c(\nu) > 0$  и с увеличением  $\nu$  убывает по линейному закону с тангенсом угла наклона, равным  $\sim 1$ ; в области максимума полосы  $E_c(\nu) < 0$  и имеет минимум; на коротковолновом краю  $\bar{E}_c(\nu) > 0$  и медленно возрастает с ростом  $\nu$ .

Из вида спектров  $E_c(\nu)$  и соотношения (3) следует, что на краях сплошных полос в оптических переходах участвуют преимущественно молекулы с энергией, большей  $\bar{E}$ , а вблизи максимумов — с энергией, меньшей  $\bar{E}$ .

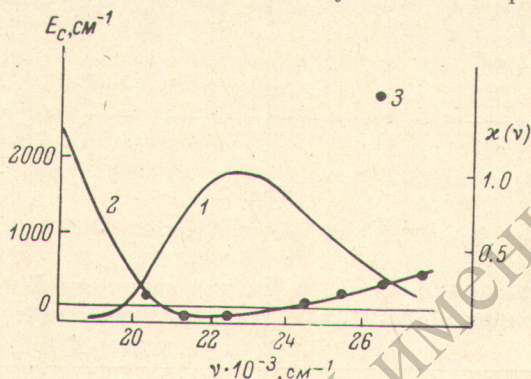


Рис. 1. Поглощение паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида  $T=513$  К [3].

1 — спектр поглощения, 2 — спектр селективной энергии, 3 — рассчитанный спектр селективной энергии.

Причина отбора «горячих» молекул в антистоксовской области достаточно очевидна: в этой области участвовать в оптических переходах могут только молекулы с высокими колебательных уровней. Объяснение же формы спектра  $E_c(\nu)$  в стоксовской области следует искать в зависимости вероятности электронно-колебательных переходов от запаса колебательной энергии молекул.

Если считать, что сплошные полосы образованы прогрессией оптически активного колебания, то можно предположить, что спектр селективной энергии таких полос определяется различием распределения вероятностей переходов с разных колебательных уровней данного колебания. Это предположение подтверждается сопоставлением приведенных на рис. 2 распределений вероятностей переходов с нулевого [ $W(0 \rightarrow n)$ ] и с первого колебательного уровня [ $W(1 \rightarrow n+1)$ ] гармонического осциллятора при  $x=1.41$ . Расчет  $W(0 \rightarrow n)$  выполнен по формуле (1), а  $W(1 \rightarrow n+1)$  по формуле

$$W(1 \rightarrow n+1) = \exp(-x^2) \frac{x^{2n}}{n!} (n+1) \left(1 - \frac{x^2}{n+1}\right)^2, \quad (4)$$

которая следует из приведенных в [5] соотношений для вероятностей переходов.

Распределение вероятностей переходов с более высоких, чем первый, колебательных уровней гармонического осциллятора также отлично от  $W(0 \rightarrow n)$ . Однако поскольку частота оптически активного колебания, определяющего форму спектров сложных молекул ( $\nu_n$ ), как правило,  $\geq 1000$   $\text{cm}^{-1}$  [1], то при обычных температурах заселенность высоких колебательных уровней очень мала. Поэтому при рассмотрении спектральной зависимости селективной энергии можно ограничиться учетом лишь

нулевого и первого колебательных уровней указанного колебания и считать, что эта зависимость обусловлена температурным перераспределением молекул по этим двум уровням и различием  $W(0 \rightarrow n)$  и  $W(1 \rightarrow n+1)$ . Полагая, что отношение заселенностей нулевого и первого колебательного уровней в исходном электронном состоянии равно  $\exp(h\nu_k \beta)$ ,

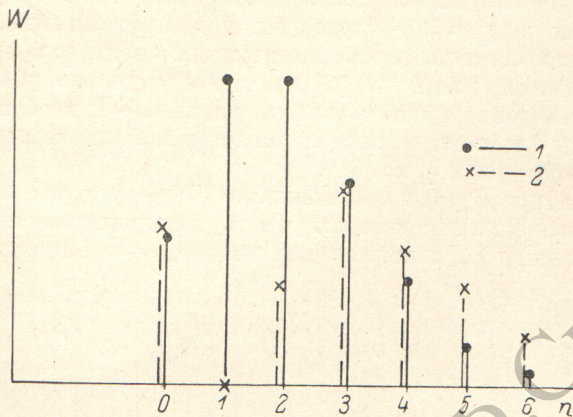


Рис. 2.

1 —  $W(0 \rightarrow n)$ , 2 —  $W(1 \rightarrow n+1)$ .

и используя соотношения (1), (2) и (4), для величины  $E_c(\nu)$  в стоксовской части полосы можно получить следующее выражение:

$$E_c(\nu) = \frac{h\nu_k}{1 + \exp(h\nu_k \beta)} \frac{W(1 \rightarrow n+1)/W(0 \rightarrow n) - 1}{1 + \exp(-h\nu_k \beta) W(1 \rightarrow n+1)/W(0 \rightarrow n)} =$$

$$= \frac{h\nu_k}{1 + \exp(h\nu_k \beta)} \frac{(n+1) \left(1 - \frac{x^2}{n+1}\right)^2 - 1}{1 + \exp(-h\nu_k \beta) (n+1) \left(1 - \frac{x^2}{n+1}\right)^2}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что если выполнено условие

$$(n+1) \left(1 - \frac{x^2}{n+1}\right)^2 = 1, \quad (6)$$

то  $E_c(\nu) = 0$  и вероятности переходов с нулевого и первого колебательных уровней равны. Уравнение (6) имеет два корня

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= x^2 - 1/2 - \sqrt{x^2 + 1/4}, \\ n_2 &= x^2 - 1/2 + \sqrt{x^2 + 1/4}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Значения  $n_1$  и  $n_2$  определяют номера членов прогрессии, у которых вероятность оптических переходов не зависит от температуры.

Из вида формулы (5) следует, что спектральная зависимость селективной энергии определяется вторым сомножителем, а первый сомножитель задает лишь масштаб изменения величины  $E_c(\nu)$ . Наименьшее значение, равное  $h\nu_k [1 + \exp(h\nu_k \beta)]^{-1}$ , селективная энергия имеет в случае, когда в оптических переходах участвуют молекулы только с нулевого колебательного уровня, т. е.  $W(1 \rightarrow n+1)/W(0 \rightarrow n) = 0$ . Это значение при  $\nu_k = 1000 \text{ см}^{-1}$  и  $T = 513 \text{ К}$  равно  $-57 \text{ см}^{-1}$ . Согласно [3], минимальное значение  $E_c(\nu)$  при поглощении паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида при  $T = 513 \text{ К}$  примерно  $-150 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, это различие связано с тем, что оптически активными являются несколько колебаний молекулы, а не одно, как рассматривалось выше. Вместе с тем отметим, что поскольку точность измерения спектров  $E_c(\nu)$  не превышает  $50 \text{ см}^{-1}$  [4], то указанное различие нельзя считать слишком большим.

Если допустить, что форма спектров селективной энергии определяется соотношением (5), а значение  $E_c(\nu)$  при  $n_m$ , дающем наименьшую ве-

личную функции  $(n+1) [1-x^2/(n+1)]^2$ , равно  $E_c^m$  — экспериментальному значению селективной энергии в минимуме, то формулу (5) можно переписать в виде

$$E_c(\nu) = E_c^m \frac{1 + \exp(-h\nu_k \beta) (n_m + 1) \left(1 - \frac{x^2}{n_m + 1}\right)^2}{1 + \exp(-h\nu_k \beta) (n + 1) \left(1 - \frac{x^2}{n + 1}\right)^2} \times \\ \times \frac{(n + 1) \left(1 - \frac{x^2}{n + 1}\right)^2 - 1}{(n_m + 1) \left(1 - \frac{x^2}{n_m + 1}\right)^2 - 1}. \quad (8)$$

Чтобы воспользоваться этой формулой, для описания спектров селективной энергии необходимы сведения о величинах  $x$ ,  $\nu_k$  и частоте 0—0-перехода ( $\nu_{00}$ ). Значения  $x$  и  $\nu_k$  можно найти, применив соотношения (7) для частот спектра селективной энергии, при которых она равна нулю.

Частоту 0—0-перехода также можно определить из спектра селективной энергии. Действительно, если предположить, что вероятности переходов с разных колебательных уровней равны, то  $\nu_{00} = \nu_n$  — частоте, при которой продолжение линейной зависимости  $E_c(\nu)$  в антистоксовской области полосы пересечет линию  $E_c(\nu) = 0$  [3]. Если же эти вероятности не равны, то необходимо ввести коррекцию, учитывающую различие вероятностей.

Для гармонического осциллятора  $W(k \rightarrow l) = W(l \rightarrow k)$ . Используя это условие и считая, что распределение молекул по колебательным уровням является бальцовским, для величины селективной энергии в антистоксовской области на частоте  $\nu_{00} - n\nu_k$  (для поглощения) из формулы (2) можно получить

$$E_c(\nu_{00} - n\nu_k) = nh\nu_k + E_c(\nu_{00} + n\nu_k), \quad (9)$$

где  $E_c(\nu_{00} + n\nu_k)$  — величина селективной энергии стоксовской части полосы для  $n$ -го члена прогрессии.

Селективная энергия для сплошных полос имеет в стоксовской области очень пологий минимум (рис. 1). Поэтому, исходя из соотношения (9), для частоты 0—0-перехода таких полос можно записать

$$\nu_{00} \approx \nu_n - E_c^m. \quad (10)$$

Выражение (10) для поглощения паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида, для которого в [3] приведен спектр  $E_c(\nu)$  в достаточно крупном масштабе, дает  $\nu_{00} = 20\,400 \text{ см}^{-1}$ . Используя это значение  $\nu_{00}$  с помощью (10) из спектра  $E_c(\nu)$  можно найти, что  $x = 1.55$ , а  $\nu_k = 1050 \text{ см}^{-1}$ . Расчет по формуле (8) с указанными значениями параметров дает спектр селективной энергии, близкий к экспериментальному (рис. 1).

Интересно, что найденные по спектру селективной энергии для поглощения паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида величины  $x$  и  $\nu_{00}$  находятся в хорошем соответствии с результатами расчета этой полосы методом [1]:  $x = 1.48$ ,  $\nu_{00} = 20\,400 \text{ см}^{-1}$ . Метод [2] основан на анализе формы полосы по соотношению (1) с учетом вклада в распределение интенсивности спектрального уширения отдельных членов прогрессии, в результате которого полосы оказываются полностью бесструктурными.

Такое уширение при рассмотрении спектров селективной энергии в данном виде не учитывалось. Согласно результатам, полученных обоими методами, можно объяснить следующим. Параметры распределения интенсивности определяются из спектра селективной энергии по формулам (7) для тех частот, у которых  $E_c(\nu) = 0$ . При этом члены прогрессии с длинноволновой и коротковолновой стороны от этих частот имеют селективную энергию разного знака. В результате можно ожидать, что вклады в уширение соседних членов прогрессии в температурную зависимость спектров вблизи частот с  $E_c(\nu) = 0$  взаимно компенсируют друг друга. Следует также отметить, что полученные здесь соотношения позволяют определить из спектров селективной энергии все параметры —  $x$ ,  $\nu_k$  и  $\nu_{00}$ ,

которые необходимы для описания контуров сплошных полос по соотношению (1).

Таким образом, можно сделать вывод, что использованная модель гармонического осциллятора позволяет объяснить форму спектров селективной энергии сложных молекул и найти из этих спектров параметры, определяющие распределение интенсивностей в сплошных полосах. Полученные результаты свидетельствуют в пользу развиваемых в работах [1, 2] представлений о скрытой колебательной структуре в сплошных спектрах сложных молекул.

В заключение считаю своим долгом поблагодарить В. П. Ключков за полезное обсуждение результатов.

#### Литература

- [1] В. П. Ключков. *Опт. и спектр.*, 19, 337, 1965.
- [2] Г. С. Соловьева, В. С. Либов. *Опт. и спектр.*, 41, 573, 1976.
- [3] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [4] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. *Опт. и спектр.*, сб. 1, 16, 1963.
- [5] К. К. Ребана, А. А. Рентель, О. И. Сплъд. *Инж.-физ. ж.*, 2, 60, 1959.

Поступило в Редакцию 11 октября 1976 г.