

РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛОСЫ ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПИРАЗИНА

Ю. В. Каменский, М. В. Приютов и И. Ф. Ковалев

Чисто электронный синглет-синглетный переход ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ в молекуле пирозина (группа симметрии D_{2h}) разрешен с поляризацией вдоль оси, перпендикулярной плоскости молекулы (OX). За счет вибронного смешивания электронного состояния ${}^1B_{3u}$ ($n\pi^*$) с состояниями ${}^1B_{2u}$ ($\pi\pi^*$) и ${}^1B_{1u}$ ($\pi\pi^*$), осуществляемого колебаниями типов b_{1g} и b_{2g} , в спектре флуоресценции пирозина наблюдаются линии колебаний этих типов, относящиеся к однофононным переходам и поляризованные вдоль короткой (OY) и длинной (OZ) осей молекулы, а также соответствующие линии комбинаций указанных колебаний с полносимметричными.

В настоящей работе произведен расчет распределения интенсивности в прогрессиях полносимметричных колебаний, относительной интенсивности линии $\nu_{00} - 925 \text{ см}^{-1}$ (b_{1g}) и их различных комбинаций в полосе ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_{1g}$.

Расчет производился по формулам [1]

$$i(a_{1g}) = \left(\frac{\omega_{0g}}{\omega_{00}}\right)^4 \prod_x \left| \frac{\langle v_x | 0 \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} \right|^2, \quad (1)$$

$$i(b_{1g}) = \left(\frac{\omega_{0v}}{\omega_{00}}\right)^4 e^4 \left(\frac{\langle \psi_{B_{2u}} | p_y | \psi_{A_{1g}} \rangle}{\langle \psi_{B_{3u}} | p_x | \psi_{A_{1g}} \rangle (\epsilon_{B_{2u}} - \epsilon_{B_{3u}})} \right)^2 \times \\ \times \left(\sum_{\alpha, k} {}^1u_{\alpha} \langle \psi_{B_{2u}} | \delta_{\alpha} | \psi_{B_{3u}} \rangle S_{ak} (\tilde{L}^{-1})_{kx} \right)^2 \left| \frac{\langle 1 | Q | 0 \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} \right|^2, \quad (2)$$

где

$$\delta_{\alpha} = Z_{\alpha}^* \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}|^3}, \quad (3)$$

${}^1u_{\alpha}$, Z_{α}^* — обратная масса и эффективный заряд атома номера α , S — матрица векторов Вильсона, L — матрица форм колебаний в основном электронном состоянии.

Поскольку вблизи состояния ${}^1B_{3u}$ находится только одно состояние типа ${}^1B_{2u}$, то в формуле (2) можно ограничиться учетом только этого состояния.

В нашем случае расчет производился в приближении пренебрежения «перепутыванием» нормальных координат и частотным эффектом, так как прямая колебательная задача в возбужденном состоянии ${}^1B_{3u}$ не решена. В этом приближении факторы Франка—Кондона вычисляются по формуле [2]

$$\frac{\langle v | 0 \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} = \frac{Z^v}{\sqrt{v!}}, \quad (4)$$

где

$$Z = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} \Delta. \quad (5)$$

Сдвиг минимумов адиабатических потенциалов Δ для полносимметричных колебаний равен

$$\Delta_x = \frac{e^2}{M\omega_x^2} \sum_{\alpha, k} {}^1u_{\alpha} (\langle \psi_{B_{3u}} | \delta_{\alpha} | \psi_{B_{3u}} \rangle - \langle \psi_{A_{1g}} | \delta_{\alpha} | \psi_{A_{1g}} \rangle) S_{ak} (\tilde{L}^{-1})_{kx}. \quad (6)$$

Для вычисления матричных элементов, входящих в формулы (2) и (6), был произведен расчет волновых функций и энергий электронных состояний пирозина по методу ПДДП с учетом взаимодействия 25 однократно возбужденных конфигураций. Параметры метода взяты из работы [3]. Расчет всех необходимых интегралов производился методом параллелепипедальных сеток Коробова [4] по составленной авторами программе.

Вычисление матричных элементов дипольного момента перехода производилось в приближении ПДДП по формуле (в а. е.)

$$\langle \psi_s | p_x | \psi_0 \rangle = \sqrt{2} \sum_{\alpha} u_{\alpha} \left(\sum_{\mu} \sum_{m, n} T_{m \rightarrow n}^s c_{m\mu} c_{n\mu} \right) + \\ + \frac{5}{\sqrt{6}} \sum_{\alpha} \frac{1}{\zeta_{\alpha}} \left[\sum_{m, n} T_{m \rightarrow n}^s (c_{m, 2s} c_{n, 2p_u} + c_{m, 2p_u} c_{n, 2s}) \right], \quad (7)$$

где u_α — координаты ядра α ($u = x, y, z$), $T_{m \rightarrow n}^s$ — составляющие собственных векторов матрицы конфигурационного взаимодействия, c_{mp} — коэффициенты разложения m -й МО по базисным АО, ξ_α — слэтеровская экспонента.

В этом приближении для дипольных моментов перехода и недиагонального матричного элемента

$$A = \sum_{\alpha, k} \mu_\alpha \langle \psi_{B_{2u}} | \partial_\alpha | \psi_{B_{3u}} \rangle S_{ak} (\tilde{L}^{-1})_k$$

получены следующие значения: $p_{x_{3u}}^{B_{2u}} = 0.218$ а. е., $p_{y_{3u}}^{B_{2u}} = 0.922$ а. е., $A = 0.354 \times 10^{16}$ см⁻².

Формы колебаний пиразина в основном состоянии нам предоставлены В. И. Березиным. Численное значение сдвигов минимумов адиабатических потенциалов и параметров Z приведены в табл. 1, вычисленные значения относительных интенсивностей линий колебательной структуры полосы ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ спектра флуоресценции пиразина — в табл. 2. Последние сравниваются с визуальными оценками интенсивностей в спектре флуоресценции пара [5]. Частоты колебаний в области 1200—1400 см⁻¹ в [5] не регистрировались, так как в эту область попадает лазерная возбуждающая линия. За единицу измерения принята одна сотая часть интенсивности чисто электронной линии ν_{00} .

Таблица 1

Вычисленные значения Δ и Z для полностью симметричных колебаний

$\Delta\nu$, см ⁻¹	Δ , Å	Z
3051	-0.0142	-0.0963
1556	0.0318	0.1520
1226	0.1968	0.8291
1024	0.0792	0.3102
603	-0.3176	-0.9500

Таблица 2

Относительные интенсивности линий колебательной структуры полосы ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ спектра флуоресценции пиразина

$\Delta\nu$, см ⁻¹	Наш расчет	Эксперимент
0	100	оч. с.
603	90.3	оч. с.
925	80.7	оч. с.
1024	9.62	сл.
1206 = 2 × 603	40.7	—
1226	68.7	—
1528 = 925 + 603	72.8	оч. с.
1556	2.31	—
1809 = 3 × 603	12.2	ср.
1829 = 603 + 1226	62.0	оч. с.
1949 = 925 + 1024	7.76	сл.
2131 = 925 + 2 × 603	32.8	сл.
2151 = 925 + 1226	55.4	с.
2452 = 2 × 1226	23.6	с.
3051	0.93	—
3377 = 925 + 2 × 1226	19.1	ср.

Как видно из табл. 2, получено достаточно хорошее качественное совпадение рассчитанного распределения интенсивностей с экспериментом, что подтверждает интерпретацию спектра флуоресценции пиразина, предложенную в работе [5].

Литература

- [1] М. В. Приютов. Опт. и спектр., 32, 64, 1972.
- [2] Р. А. Прæем. Тр. ИФА АН ЭССР, 16, 57, 1961.
- [3] J. Del Bene, H. H. Jaffe. J. Chem. Phys., 48, 1807, 1968.
- [4] Н. М. Коробов. Теоретико-числовые методы в приближенном анализе. Физматгиз, М., 1963.
- [5] I. Suzuki, N. Mikami, M. Ito. J. Mol. Spectr., 52, 21, 1974.

Поступило в Редакцию 10 ноября 1977 г.