

УДК 535.375 : 547.361

РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ В ПРЕДРЕЗОНАНСНЫХ И РЕЗОНАНСНЫХ СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ЭТИЛЕНА

К. Я. Бурштейн, К. И. Гурьев и А. С. Мартынов

Методом МО ЛКАО рассчитаны интенсивности линий КР этилена. Показано, что основной вклад в интенсивность линий полностью симметричного валентного колебания С=С при возбуждении в видимой области спектра (вдали от резонанса) вносит электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$. В области резонанса (при возбуждении в зоне полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ 150—180 нм) в спектре КР должны наблюдаться необычное распределение интенсивностей — наиболее интенсивными будут первый и третий обертоны неполностью симметричного крутильного колебания вокруг связи С=С, в то время как интенсивность линии валентного полностью симметричного колебания С=С (основной тон) должна быть почти в 100 раз ниже.

За последние годы был достигнут существенный прогресс в технике эксперимента и практике исследования резонансных и предрезонансных спектров комбинационного рассеяния (КР). В связи с этим возрос интерес к теоретическим расчетам интенсивности линий КР и зависимости ее от частоты возбуждающего света. Такие расчеты могут быть полезны для интерпретации наблюдаемых резонансных явлений, отнесения линий и получения информации по спектральным данным о строении химических соединений.

Интенсивность линий в спектрах КР, согласно квантовой теории [1], пропорциональна $\sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{0m}|^2$, где

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{0m} = \text{const} \sum_{e, v} \langle 0 | M_{\rho}^{0 \rightarrow e} | v \rangle \langle v | M_{\sigma}^{0 \rightarrow e} | m \rangle \left(\frac{1}{E_{00 \rightarrow ev} - \hbar\omega - i\Gamma_{ev}} + \frac{1}{E_{00 \rightarrow ev} + \hbar\omega} \right), \quad (1)$$

ρ и σ — декартовы координаты x , y и z , суммирование по всем электронным уровням e и их колебательным подуровням v , $M_{\sigma}^{0 \rightarrow e}$ — декартова компонента матричного элемента дипольного момента электронного перехода $0 \rightarrow e$, рассчитанная с чисто электронными волновыми функциями, $E_{00 \rightarrow ev}$ — энергия электронно-колебательного перехода $00 \rightarrow ev$, Γ_{ev} — полуширина соответствующей линии в спектре поглощения.

При проведении численных расчетов по формуле (1) для конкретных молекул вычисление большого числа матричных элементов весьма трудоемко и вызывает наибольшие трудности, но вблизи резонанса можно ограничиться учетом только одного уровня e ; тогда

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{0m} = \frac{\sum_v \langle 0 | M_{\rho}^{0 \rightarrow e} | v \rangle \langle v | M_{\sigma}^{0 \rightarrow e} | m \rangle}{E_{00 \rightarrow ev} - \hbar\omega - i\Gamma_{ev}}. \quad (2)$$

При расчетах необходимо учитывать зависимость дипольных моментов электронных переходов от ядерных нормальных координат. Для большинства колебаний можно разложить эти величины в ряд по степеням q_i и для основных тонов ($m=1$) учитывать только первые два члена разложения

$$M_{\rho}^{0 \rightarrow e}(q_i) = M_{\rho}^{0 \rightarrow e}(0) + \frac{\partial M_{\rho}^{0 \rightarrow e}}{\partial q_i}(0) q_i. \quad (3)$$

В этом приближении (2) переходит в $(\alpha_{\rho\sigma})_{0m} = A + B$, где

$$A = \frac{\sum_v M_p^{0 \rightarrow e}(0) M_\sigma^{0 \rightarrow e}(0) \langle 0 | v \rangle \langle v | m \rangle}{E_{00 \rightarrow ev} - h\omega - i\Gamma_{ev}},$$

$$B = \sum_v \left\{ M_p^{0 \rightarrow e}(0) \frac{\partial M_\sigma^{0 \rightarrow e}}{\partial q_i}(0) \langle 0 | v \rangle \langle v | q_i | m \rangle + \right. \\ \left. + \frac{\partial M_p^{0 \rightarrow e}}{\partial q_i}(0) M_\sigma^{0 \rightarrow e}(0) \langle 0 | q_i | v \rangle \langle v | m \rangle \right\} / (E_{00 \rightarrow ev} - h\omega - i\Gamma_{ev}). \quad (4)$$

Для выполнения расчетов по этим формулам нужно располагать информацией о геометрии, колебательных частотах и формах нормальных колебаний молекулы в основном и возбужденном состояниях, энергии электронного перехода, матричном элементе его дипольного момента и зависимости последнего от нормальных ядерных координат. Единственным приемлемым способом вычисления всех этих параметров для многоатомных молекул является квантовохимический расчет. В настоящей работе такие расчеты проведены для молекулы этилена.

Геометрия, колебательные частоты и формы нормальных колебаний атомов этилена в основном и $\pi\pi^*$ электронно-возбужденном состояниях были рассчитаны методом *MINDO/3* [2], энергия и матричный элемент дипольного момента электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ — методом *CNDO/S* [3, 4] с учетом взаимодействия всех моновозбужденных конфигураций. Производные дипольного момента электронного перехода были найдены путем численного дифференцирования. Использование двух различных методов *MINDO/3* и *CNDO/S* связано с тем, что метод *MINDO/3* дает наилучшее согласие с экспериментом по сравнению с другими, полуэмпирическими квантовохимическими методами при расчете геометрии и колебательных спектров органических молекул, а метод *CNDO/S* — при расчете энергий и сил осцилляторов электронных переходов.

Согласно полученным результатам, при электронном переходе $\pi \rightarrow \pi^*$ длина связи $C=C$ увеличивается с 1.31 до 1.41 Å, длина связей $C-H$ остается практически неизменной, а угол $H-C-H$ увеличивается на $2-3^\circ$; две группы CH_2 в возбужденном состоянии $\pi\pi^*$ лежат в перпендикулярных плоскостях.

В основном состоянии, по данным расчета, частоты полносимметричных мод составляют для валентного колебания связей $C-H$ (ν_1) 3089 см^{-1} , для связи $C=C$ (ν_2) — 1660 см^{-1} и для деформационного колебания $H-C-H$ (ν_3) — 1406 см^{-1} [5]. При электронном возбуждении в состоянии $\pi\pi^*$ частоты ν_2 и ν_3 уменьшаются на 221 и 28 см^{-1} соответственно, а частота ν_1 увеличивается на 11 см^{-1} . Формы нормальных колебаний у этилена в основном и возбужденном $\pi\pi^*$ -состояниях различаются относительно мало, поэтому в дальнейших расчетах их различия учитываться не будут.

В полосе электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ у этилена наблюдается длинная прогрессия подуровней, соответствующих крутильным колебаниям вокруг связи $C=C$. Поэтому в формуле (2) следует ввести двойную сумму — по подуровням v рассматриваемого нами полносимметричного колебания ν_1, ν_2 или ν_3 к подуровням k крутильного колебания ν_4

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{0m} = \frac{\sum_{v,k} \langle 0 | M_\rho^{00 \rightarrow ek} | v \rangle \langle v | M_\sigma^{00 \rightarrow ek} | m \rangle}{E_{000 \rightarrow evk} - h\omega - i\Gamma_{evk}}, \quad (5)$$

где $M_\rho^{00 \rightarrow ek} = \langle 0 | M_\rho^{0 \rightarrow e} | k \rangle$. В формуле (4) сумма A без каких-либо дополнительных предположений переходит в

$$A = \sum_{v,k} \frac{M_p^{00 \rightarrow ek}(0) M_\sigma^{00 \rightarrow ek}(0) \langle 0 | v \rangle \langle v | m \rangle}{E_{000 \rightarrow evk} - h\omega - i\Gamma_{evk}} \quad (6)$$

и ее вычисление не вызывает затруднений. Сумма B может быть преобразована аналогично, однако для ее вычисления необходимо сделать допущение, что для всех k $M_\rho^{00 \rightarrow ek}$ зависят от нормальных координат так же, как $M_\rho^{0 \rightarrow e}$.

Методом, описанным выше, были рассчитаны интенсивности линий КР всех полносимметричных колебаний этилена и их частотная зависимость. Величины матричных элементов $M_p^{00 \rightarrow ek}$ заимствованы из работы [6]. Для линии $C=C (\nu_2)$ рассчитанное дифференциальное сечение (ДС) КР для $\Gamma=400 \text{ см}^{-1}$ в видимой и ближней УФ области находится в хорошем согласии с экспериментом (табл. 1).¹

Таблица 1
Дифференциальное сечение КР для колебания ν_2 этилена

$\lambda_{\text{возб}}, \text{ нм}$	Расчет ДС с учетом в формуле (4)			Эксперимент
	только А	только В	А + В	
Основной тон				
514.5 *	$0.44 \cdot 10^{-30}$	$0.21 \cdot 10^{-30}$	$1.26 \cdot 10^{-30}$	$0.74 \cdot 10^{-30}$
435.8 *	$1.2 \cdot 10^{-30}$	$0.51 \cdot 10^{-30}$	$3.3 \cdot 10^{-30}$	—
337.1 *	$7.8 \cdot 10^{-30}$	$2.2 \cdot 10^{-30}$	$18.4 \cdot 10^{-30}$	$10.6 \cdot 10^{-30}$
162 **	$1.1 \cdot 10^{-24}$	$3.4 \cdot 10^{-27}$	$1.2 \cdot 10^{-24}$	—
Первый обертона				
514.5 *	$0.6 \cdot 10^{-32}$	$0.3 \cdot 10^{-33}$	$0.6 \cdot 10^{-32}$	—
337.1 *	$1.4 \cdot 10^{-31}$	$0.6 \cdot 10^{-32}$	$1.5 \cdot 10^{-31}$	—
162 **	—	—	$0.3 \cdot 10^{-24}$	—
Второй обертона				
514.5 *	$0.3 \cdot 10^{-34}$	$0.6 \cdot 10^{-35}$	$0.4 \cdot 10^{-34}$	—
337.1 *	$0.1 \cdot 10^{-32}$	$0.1 \cdot 10^{-33}$	$0.2 \cdot 10^{-32}$	—
162 **	—	—	$1.3 \cdot 10^{-25}$	—

* Линии аргонового и азотного лазеров, наиболее широко применяемые в экспериментальных исследованиях.

** Максимум полосы поглощения, соответствующей электронному переходу $\pi \rightarrow \pi^*$.

Некоторое завышение ДС связано с тем, что наш расчет немного завысил силу осциллятора электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в этилене. Расчет дает отношение ДС при $\lambda_{\text{возб}}=337 \text{ нм}$ к ДС при $\lambda_{\text{возб}}=514 \text{ нм}$, равное 14.6, что находится в хорошем согласии с экспериментом (14.3). Подобное отношение, рассчитанное с учетом только члена А в (4), составляет 18, а с учетом только члена В — 10. В области полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ (162 нм) ДС для линии ν_2 должно возрастать до 10^{-24} см^2 (основной тон), т. е. в 10^6 раз по сравнению с ДС при $\lambda_{\text{возб}}=514 \text{ нм}$, для первого обертона — до $3 \cdot 10^{-25}$, а для второго обертона — до 10^{-25} см^2 . Максимумы величин ДС в спектрах возбуждения лежат вблизи максимума в спектре поглощения. В табл. 2 приведены полученные в ходе расчета

Таблица 2
Величины матричных элементов $\langle 0 | v \rangle^2$, $\langle 0 | v \rangle \langle v | m \rangle$, $\langle 0 | v \rangle \langle v | q | m \rangle$, $\langle 0 | q | v \rangle \langle v | m \rangle$, $m=1, 2$ и 3 для колебания ν_2 этилена

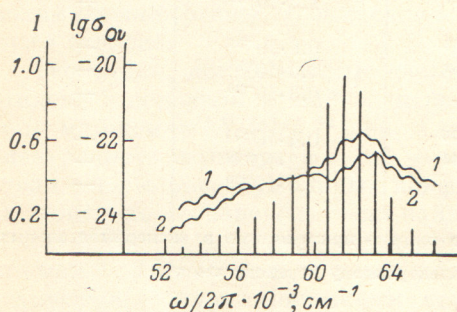
v	$\langle 0 v \rangle^2$	$\langle 0 v \rangle \times \langle v 1 \rangle$	$\langle 0 v \rangle \times \langle v q 1 \rangle$	$\langle 0 q v \rangle \times \langle v 1 \rangle$	$\langle 0 v \rangle \times \langle v 2 \rangle$	$\langle 0 v \rangle \times \langle v q 2 \rangle$	$\langle 0 q v \rangle \times \langle v 2 \rangle$	$\langle 0 v \rangle \times \langle v 3 \rangle$	$\langle 0 v \rangle \times \langle v q 3 \rangle$	$\langle 0 q v \rangle \times \langle v 3 \rangle$
0	0.282	0.305	0.065	0.034	0.248	0.075	0.027	0.173	0.066	0.019
1	0.381	0.087	0.015	0.020	-0.165	-0.034	-0.003	-0.264	-0.081	-0.006
2	0.232	-0.168	-0.003	0.012	-0.185	-0.028	0.014	-0.021	-0.008	0.002
3	0.083	-0.150	0.010	0.028	0.012	-0.003	-0.002	0.109	0.017	-0.020
4	0.019	-0.058	0.010	0.018	0.057	-0.004	-0.018	0.026	0.003	-0.008
5	0.003	-0.013	0.004	0.006	0.026	-0.004	-0.012	-0.013	0.001	0.006
6	0	-0.002	0.001	0.001	0.006	-0.002	-0.004	-0.008	0.001	0.005
7	0	0	0	0	0.001	0	0	-0.002	0	0

величины матричных элементов $\langle 0 | v \rangle^2$, $\langle 0 | v \rangle \langle v | m \rangle$, $\langle 0 | q | v \rangle \langle v | m \rangle$ и $\langle 0 | v \rangle \langle v | q | m \rangle$ для $m=1, 2$ и 3 , которые представляют самостоятельный интерес.

¹ В табл. 1 приведены величины ДС для $\Gamma=400 \text{ см}^{-1}$, так как с такой величиной Γ форма рассчитанного электронно-колебательного спектра в области перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ близка к экспериментальной.

Сопоставление относительных вкладов членов A и B в формуле (4) в суммарную величину ДС линии ν_2 этилена (табл. 1) показывает, что в области резонанса член A резко возрастает и преобладает над членом B . Вдали от резонанса ($\lambda_{\text{возб}} = 514.5$ нм) члены A и B дают соизмеримые вклады и ограничиться учетом какого-либо одного из них нельзя. Эти данные об относительной величине членов A и B согласуются с данными эксперимента для частотной зависимости ДС и расчетов по полуклассической теории [7, 8].

Рассчитанные величины ДС для линий ν_1 и ν_3 в отличие от ДС линии ν_2 при учете только одного электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ для случаев возбуждения в видимой и ближней УФ областях в 10–100 раз меньше экспериментальных. Полученные данные показывают, что при возбуждении в этих областях электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ вносит основной вклад в интенсивность только линии ν_2 , а для линий других полностью симметричных колебаний основной вклад вносят высокочастотные электронные переходы, что согласуется с данными расчетов по теории поляризуемости [8]. Для линий ν_1 и ν_3 зависимость ДС от $\lambda_{\text{возб}}$ будет намного слабее по сравнению с линией ν_2 : для линий ν_1 при переходе от $\lambda_{\text{возб}} = 514.5$ к 337.1 нм ДС увеличивается лишь на 10%, а для линии ν_3 — на 40% по сравнению с 1460% для линии ν_2 [8].



Рассчитанные дифференциальные сечения рассеяния (см^2) для первого (1) и третьего (2) обертонов крутильного колебания ν_4 этилена в спектрах КР как функция частоты возбуждающего света ω_0 для $\Gamma = 400$ см^{-1} .

Вертикальными линиями показано рассчитанное распределение интенсивностей в прогрессии для колебания ν_4 в электронном спектре поглощения.

Рассмотрим возможность наблюдения крутильного колебания ν_4 в спектрах КР. У большинства молекул между электронными спектрами поглощения и спектрами КР наблюдается следующее соответствие: колебания, активные в электронных спектрах поглощения, активны и в спектрах КР. В случае этилена прогрессия компонент колебательной структуры электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ относится к крутильному колебанию ν_4 . Легко показать, что у этой моды в спектрах КР должны быть разрешены только нечетные обертона. Можно ожидать, что они будут наиболее интенсивными линиями в спектре КР при приближении к резонансу, хотя до настоящего времени в видимой области спектра на опыте их обнаружить не удалось. Для проверки этого предположения нами были рассчитаны по формулам (1) и (2) интенсивности первого и третьего обертонов при возбуждении в области поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$. Матричные элементы дипольных моментов электронных переходов и частоты электронно-торсионных переходов заимствованы из [6]. Методика нахождения торсионных волновых функций и энергий подуровней крутильных колебаний, а также распределение интенсивностей между линиями переходов на колебательные подуровни электроно-возбужденного состояния $\pi\pi^*$ описаны в [9]. Результаты расчета ДС КР для первого и третьего обертонов колебания ν_4 приведены на рисунке для $\Gamma = 400$ см^{-1} . Вертикальными линиями показано вычисленное в [6] распределение интенсивности линий в электронном спектре поглощения. Рассчитанное ДС для первого обертона больше, чем для третьего примерно в 5 раз. ДС для обоих обертонов достигают наибольших значений ($1.4 \cdot 10^{-22}$ см^2 для первого и $3.4 \cdot 10^{-23}$ см^2 для третьего) вблизи максимума в спектре поглощения.

Проанализируем возможные ошибки в упомянутых расчетах ДС. При вычислении торсионных волновых функций и уровней энергии в [6] были использованы потенциальные кривые, полученные методом CNDO с учетом взаимодействия моно- и дважды возбужденных состояний. Этот метод является приближенным и рассчитанная потенциальная функция может отличаться от экспериментальной, поэтому мы рассмотрели также влияние высоты и формы барьера внутреннего вращения в возбужденном состоянии на результаты наших расчетов. Анализировать влияние изменения барьера в основном состоянии на

величину вычисленного ДС не было необходимости, так как рассчитанный в основном состоянии барьер внутреннего вращения близок к экспериментальному. Для возбужденных состояний экспериментальные данные по высоте барьеров внутреннего вращения отсутствуют.

Мы уменьшили высоту барьера внутреннего вращения в $\pi\pi^*$ -состоянии в 1.5 раза. При этом оказалось, что немного улучшилось согласие с экспериментом для прогрессии $E_{00 \rightarrow ek}$, $k=0, 1, 2, \dots$ (k — квантовое число крутильного колебания). Это относится как к относительной интенсивности различных компонент колебательной структуры, так и к разности частот между двумя соседними компонентами прогрессии. За счет изменения высоты барьера вычисленные интенсивности обертонов колебания ν_4 в спектре КР изменились в 1.5—2 раза. Это дает представление о том, какие ошибки может дать расчет из-за приближенного характера потенциальной функции для внутреннего вращения в возбужденном состоянии.

Литература

- [1] J. Tang, A. C. Albrecht. Raman Spectroscopy, vol. 2, 33. Plenum Press, New-York—London, 1970.
- [2] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo. J. Am. Chem. Soc., 97, 1285, 1975.
- [3] J. Del Bene, H. H. Jaffe. J. Chem. Phys., 48, 1807, 1968.
- [4] G. Kuenhlenz, H. H. Jaffe. J. Chem. Phys., 58, 2238, 1973.
- [5] M. J. S. Dewar, G. P. Ford. J. Am. Chem. Soc., 99, 1685, 1977.
- [6] К. И. Гурьев, М. А. Ковнер, А. С. Мартынов. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 288, 1978.
- [7] J. Udagawa, N. Mikami, K. Kaga, M. Ito. J. Raman Spectr., 1, 341, 1973.
- [8] К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин. В сб.: Теоретическая спектроскопия, 47. Изд. АН СССР, М., 1977.
- [9] К. И. Гурьев, М. А. Ковнер, А. С. Мартынов. ТЭХ, 12, 538, 1976.

Поступило в Редакцию 14 июля 1980 г.