

УДК 539.194.01

К ВОПРОСУ ОПИСАНИЯ СПЛОШНЫХ СПЕКТРОВ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Б. С. Непорент и Б. Д. Файнберг

Показана возможность описания сплошных спектров ряда сложных молекул в герцберг-теллеровском приближении. Достигнуто согласие полуэмпирических расчетов с экспериментом. Устраняются имевшиеся ранее противоречия в описании рассмотренных спектров.

Задача описания сплошных спектров многоатомных молекул, не удовлетворяющих правилу зеркальной симметрии полос поглощения (α) и излучения (φ), привлекает внимание исследователей достаточно давно [1, 2]. В настоящем сообщении спектры таких систем исследованы в рамках теории электронно-колебательных спектров с учетом герцберг-теллеровских взаимодействий [3]. Для объяснения нарушений зеркальности сплошных спектров привлекались и другие механизмы, такие как изменение упругих взаимодействий [4], эффект Душинского [4], ангармонизм колебаний [1]. Однако в случае сплошных спектров герцберг-теллеровские взаимодействия, в отличие от других, допускают в настоящее время количественную оценку при использовании экспериментальных данных об электронно-колебательных спектрах.

В предлагаемом сообщении рассматриваются спектры молекул, в которых отсутствие зеркальной симметрии было приписано в [1] наличию сильных электронно-колебательных взаимодействий. Обращает на себя внимание тот факт, что эти молекулы обладают относительно интенсивными электронно-колебательными полосами переходов $S_0 \rightarrow S_n^*$ ($n > 1$), близко расположенными к полосе перехода $S_0 \rightarrow S_1^*$. Это обстоятельство может определить существенное влияние герцберг-теллеровских взаимодействий на электронно-колебательные спектры даже в случае разрешенных переходов (12), а также [5], что позволяет приложить результаты [3] к обсуждаемым спектрам.

Ранее предпринимался ряд попыток описания распределения интенсивностей в спектрах обсуждаемых систем, из которых наибольшее внимание привлек 3,6-тетраметилдиаминофталимид (3,6-ТМДФ) [2, 6]. Результаты, полученные для этого вещества, можно суммировать как следующие.

1. В [1] было обращено внимание на отсутствие зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции этой молекулы и установлены своеобразные закономерности зависимости ширины ее спектров поглощения и флуоресценции от их положения. 2. В [2] была показана возможность описания контуров полос поглощения (α) и люминесценции (φ) 3,6-ТМДФ в рамках модели смещенных адиабатических потенциалов с одним высокочастотным оптически активным колебанием ω_i на основании формулы МакКоя и Росса [7], которая соответствует низкотемпературному пределу формулы Пекара [8]. Однако различие значений $S_i^\alpha = 1.76$ и $S_i^\varphi = 2.83$ (значения S_i соответствуют величине x^2 в [2, 6, 7]) делает такое описание в рамках модели двух электронных состояний сугубо формальным, поскольку соответствующая модель требует равенства $S_i^\alpha = S_i^\varphi$ и соблюдения симметрии спектров α и φ , что противоречит экспериментальным данным (противоречие 1). (По поводу интерпретации различий S_i^α и S_i^φ в рамках четырехуровневой схемы [14]). 3. В [6] в рамках той же модели, что и в [2], но с учетом теплового заселения первого коле-

батательно возбужденного ($v_i=1$) состояния осциллятора ω_i , был вычислен спектр селективной энергии $E_c^\alpha(\omega)$. Полученные результаты совпали с экспериментальным спектром $E_c^\alpha(\omega)$ 3,6-ТМДФ [9]. Это совпадение достигалось при значении $S_i^z=2.4$, при котором не удается описать распределение интенсивностей в спектре α в рамках модели одного оптически активного колебания (противоречие 2). (Заметим, однако, что, полученное в [6] значение параметра S_i^z близко к значению, рассчитанному в рамках подхода [15] для несколько другой модели, которая отличается от модели [2] приписыванием каждому члену прогрессии по высокочастотному колебанию некоторой ширины).

Попытаемся рассмотреть спектры с помощью модели, учитывающей многие колебания молекулы и наличие герцберг-теллеровских взаимодействий. Оставаясь в рамках малых отклонений от кондоновской модели и не разделяя типы колебаний l и m , можно получить из (22), [3]¹

$$F_{\alpha,\varphi}(\omega) = \langle |e_\nu \mathbf{D}_{ba}^{(0)}|^2 \rangle \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ -i(\omega - \omega_{ba})t + \sum_j \left[-S_j \operatorname{cth} \theta_j + \frac{S_j}{\operatorname{sh} \theta_j} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \operatorname{ch}(\theta_j \pm i\omega_j t) \mp a_j d_j \operatorname{sh}(\theta_j \pm i\omega_j t) / \operatorname{sh} \theta_j \right] \right\}, \quad (1)$$

где $F_{\alpha,\varphi}(\omega)$ — функция формы линии поглощения (излучения), $\langle \dots \rangle$ — означает усреднение по направлениям поляризации e_ν поглощаемых (излучаемых) фотонов и (или) по различным ориентациям активных центров, $D_{ba}^{(i)}$ — член i -го порядка в разложении электронного матричного элемента дипольного момента перехода в ряд по ядерным координатам, ω_{ba} — частота чисто электронного перехода $b \rightarrow a$, d_j — сдвиг равновесного положения i -го колебания при электронном переходе, $S_j = \omega_j d_j^2 / (2\hbar)$, $\theta_j = \hbar \omega_j / (2kT)$, величины a_j характеризуют относительный вклад герцберг-теллеровских взаимодействий.

Для селективной энергии из (1) получаем

$$E_c^{\alpha,\varphi}(\omega) = - \sum_j \frac{\hbar \omega_j}{2 \operatorname{sh}^2 \theta_j} \left[S_j - S_j \frac{F_{\alpha,\varphi}(\omega \mp \omega_j) + F_{\alpha,\varphi}(\omega \pm \omega_j)}{2F_{\alpha,\varphi}(\omega)} \mp a_j d_j \times \right. \\ \left. \times \frac{F_{\alpha,\varphi}(\omega \pm \omega_j) - F_{\alpha,\varphi}(\omega \mp \omega_j)}{2F_{\alpha,\varphi}(\omega)} \right]. \quad (2)$$

Достоинством последней формулы является то, что она связывает селективную энергию с легко измеряемыми на опыте величинами — спектрами α и φ при постоянной температуре.

С целью вычисления интеграла (1) разложим показатель экспоненты в подынтегральном выражении в ряд Мак-Лорена по степеням $i\omega_j$ с точностью до кубических членов.² Выражая полученный интеграл через функцию Эйри $v(x)$ [10], имеем

$$F_{\alpha,\varphi}(\omega) = \langle |e_\nu \mathbf{D}_{ba}^{(0)}|^2 \rangle \exp \left(\mp \sum_j a_j d_j \right) \tilde{F}_{\alpha,\varphi}(\omega), \quad (3)$$

где

$$\tilde{F}_{\alpha,\varphi}(\omega) = \pm \frac{1}{\sqrt{\pi} \sqrt[3]{3C_{\alpha,\varphi}}} \exp \left[\frac{B_{\alpha,\varphi}}{3C_{\alpha,\varphi}} \left(A_{\alpha,\varphi} + \frac{2B_{\alpha,\varphi}^2}{9C_{\alpha,\varphi}} \right) \right] v \left(\frac{A_{\alpha,\varphi} + B_{\alpha,\varphi}^2 / (3C_{\alpha,\varphi})}{\sqrt[3]{3C_{\alpha,\varphi}}} \right), \quad (4)$$

$$A_{\alpha,\varphi} = \omega - \omega_{ba} \mp \sum_j \omega_j (S_j \mp a_j d_j \operatorname{cth} \theta_j) = \omega - \bar{\omega}^{\alpha,\varphi}, \quad B_{\alpha,\varphi} = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 (S_j \operatorname{cth} \theta_j \mp a_j d_j),$$

$$C_{\alpha,\varphi} = \pm \frac{1}{3!} \sum_j \omega_j^3 (S_j \mp a_j d_j \operatorname{cth} \theta_j). \quad (5)$$

Описание спектра α 3,6-ТМДФ с помощью выражения (4) приведено на рис. 1. Это описание ограничено первыми тремя моментами (за исключением нулевого),

¹ Обозначение (22), [3] означает формулу (22) работы [3].

² Возможность такого разложения обсуждается в [3].

однако оно обладает достаточной степенью общности, так как учитывает любое число колебаний. При этом величины $A_{\alpha,\varphi}$, $B_{\alpha,\varphi}$ и $C_{\alpha,\varphi}$, определяющие первый, второй и третий моменты спектра, соответственно, рассматриваются как параметры, которые подлежат определению на основе сравнения с экспериментальной кривой. При других температурах в соответствии с температурной эволюцией спектра величины параметров $A_{\alpha,\varphi}$, $B_{\alpha,\varphi}$ и $C_{\alpha,\varphi}$ меняются. Поскольку соотношение между этими параметрами, а также нулевым моментом спектра может меняться в достаточно широких пределах, предсказательная ценность столь общей модели представляется в настоящее время небольшой.

В рамках простейшей модели одного оптически активного колебания, учитывающей линейные по ядерным координатам герцберг-теллеровские взаимодействия, удается устранить отмеченные выше противоречия 1 и 2. В самом деле, в [3] установлена независимость селективной энергии от параметров герцберг-теллеровских взаимодействий в случае линейной зависимости мо-

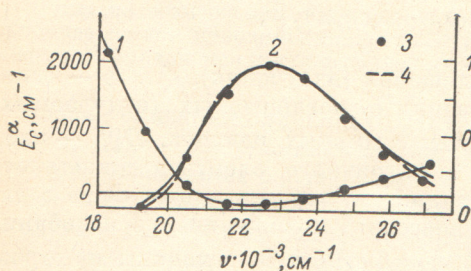


Рис. 1. Спектры селективной энергии (1) и поглощения (2) паров 3,6-ТМДФ ($T=513$ К). 1, 2 — эксперимент, 3 — расчет по формулам (6), (9) (селективная энергия) и (11) (коэффициент поглощения). 4 — расчет по формуле (4) при $\bar{\omega}_\alpha = 23\ 860$ см $^{-1}$, $(3C_\alpha)^{1/2} = 1700$ см $^{-1}$, $C_\alpha E_\alpha^{-3/2} = 1.75$.

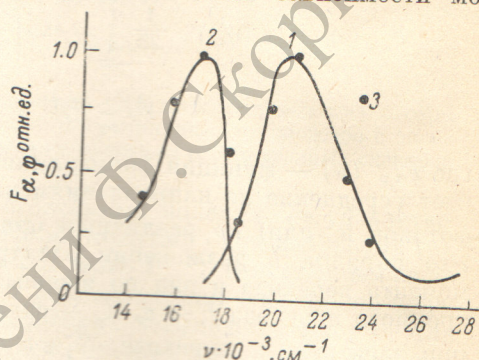


Рис. 2. Формы функций линий поглощения (1) и люминесценции (2) 3,6-тетраметил-N-диаминофталимида в этаноле ($T=293$ К). 1, 2 — эксперимент, 3 — теория.

мента электронного перехода от ядерных координат. В обсуждаемом случае для спектра селективной энергии в приближении низких температур с точностью до членов порядка $\exp(-2\theta_l) < 1$ можно записать

$$E_c^{\alpha,\varphi}(\omega_n = \omega_{ba} \pm n\omega_l) = \frac{\hbar\omega_l}{2} (|n| - n) + E_c^{\text{st}}(\omega_n), \quad (6)$$

где

$$E_c^{\text{st}}(\omega_n) = \hbar\omega_l \exp(-2\theta_l) \left(|n| + \frac{S_l^2}{|n|+1} - 2S_l \right) \quad (7)$$

значение селективной энергии в области частот, соответствующих стоксовому возбуждению. Формула (7) с точностью до членов $\sim \exp(-2\theta_l)$ совпадает с (5), [6]. Из (6) и (7) непосредственно видно, что в области частот, соответствующих антистоксовому возбуждению ($n < 0$), величина селективной энергии в основном определяется величиной $1/2 \hbar\omega_l (|n| - n)$, которая представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным 1. Такая зависимость в антистоксовой области для молекул со сплошными спектрами наблюдается экспериментально [9]. Из (7) следует, что минимум селективной энергии находится в точке $n = S_l - 1$ и $E_c^{\alpha,\varphi}(\omega_n) = 0$, в точках

$$n_{1,2} = S_l - \frac{1}{2} \pm \sqrt{S_l + 1/4}. \quad (8)$$

При этом выражение (7) может быть переписано в виде

$$E_c^{\text{st}}(\omega_n) = E_c(\omega_{\text{min}}) \left(2S_l - |n| - \frac{S_l^2}{|n|+1} \right). \quad (9)$$

Используя (8), (9), можно определить параметры S_l , ω_{ba} и ω_l из экспериментальных спектров селективной энергии с помощью процедуры, аналогичной [6]. Прделаем это на примере спектра $E_c^a(\omega)$ паров 3,6-ТМДФ при $T=513$ К (рис. 1). Частоту $\omega_0 = \omega_{ba}$ можно найти графически, исходя из точки пересечения линейной зависимости $E_c^a(\omega)$ в антистоксовой области с осью абсцисс ($E_c^a=0$) с учетом поправки от значения $E^{st}(\omega)$, которая равна $\sim E_c^a(\omega_{\min})$. Экспериментальное значение $E_c^a(\omega_{\min}) \approx -150$ см⁻¹ [9]. В результате находим $\omega_{ba} = 20350$ см⁻¹. Далее, используя (8), определяем $\omega_l = 1070$ см⁻¹ и $S_l = 2.36$. Расчет по формулам (6) и (9) с найденными значениями параметров и экспериментальным значением $E_c^a(\omega_{\min}) = -150$ см⁻¹ дает спектр селективной энергии, согласующийся с экспериментальным (рис. 1).

Перейдем к вычислению функций формы линии спектров α и φ . Поскольку эксперимент проводился со случайно ориентированными молекулами (пары), то величину, стоящую в угольковых скобках в правой части (1), можно записать в виде

$$\left\langle \left| \mathbf{e}_v \left(\mathbf{D}_{ba}^{(0)} \mp \frac{n\hbar}{\omega_l d_l} \mathbf{D}_{ba}^{(1)} \right) \right|^2 \right\rangle = \langle |\mathbf{e}_v \mathbf{D}_{ba}^{(0)}|^2 \rangle (1 \pm 2n\gamma \cos \alpha + n^2 \gamma^2), \quad (10)$$

где α — угол между векторами $\mathbf{D}_{ba}^{(0)}$ и $\mathbf{D}_{ba}^{(1)}$. Чтобы свести число варьируемых параметров до минимума, последнюю величину представим в виде $\langle |\mathbf{e}_v \mathbf{D}_{ba}^{(0)}|^2 \rangle \times (1 \pm n\gamma)^2$. Тем самым мы лишь ухудшаем условия для согласия экспериментального и вычисленного спектров. Заметим, что при $\cos \alpha \neq 0$ и $|\gamma| \ll 1$ используемое представление является достаточно хорошим. С учетом вышеуказанного в том же приближении, в каком получены формулы (6) и (7), из (16), [3] имеем

$$F_{\alpha, \varphi}(\omega_n) = \langle |\mathbf{e}_v \mathbf{D}_{ba}^{(0)}|^2 \rangle (1 \pm n\gamma)^2 \exp \left[-S_l \operatorname{cth} \theta_l + \theta_l (n - |n|) \right] \frac{S_l^{|n|}}{\Gamma(|n|+1)} \times \\ \times \left[1 + \frac{S_l^2}{|n|+1} \exp(-2\theta_l) \right], \quad (11)$$

где $\Gamma(|n|+1) = |n|!$ — гамма-функция.

Используя найденные выше значения $\omega_{ba} = \omega_0$, ω_l и S_l , из экспериментального спектра поглощения [9] $\alpha(\omega) \sim \omega F_{\alpha}(\omega)$ с помощью (11) находим $\gamma = 0.06$. Расчет по формуле (11) с найденными значениями параметров приводит к спектру $\alpha(\omega)$, близкому к экспериментальному (рис. 1). Заметим особо, что из описываемого спектра определяется лишь один параметр (γ). Остальные параметры были определены из спектра $E_c^a(\omega)$. Итак, устраняется противоречие 2, отмеченное в начале статьи.

Используя (10), в первом порядке теории возмущений можно получить следующую оценку для γ

$$\gamma \sim \sqrt{\frac{1}{2S_l}} \sum_{c \neq b} \frac{V_{cb}^{(1)}}{E_b^{(0)} - E_c^{(0)}} \frac{D_{ac}^{(0)}}{D_{ba}^{(0)}}, \quad (12)$$

где $V_{cb}^{(1)}$ — матричный элемент колебательной связи электронных состояний b и c , $E_b^{(0)}$ и $E_c^{(0)}$ — энергии этих состояний в точке $Q_l=0$. Определяя $D_{ac}^{(0)}$, $D_{ba}^{(0)}$, $E_b^{(0)}$ и $E_c^{(0)}$ из экспериментальных спектров 3,6-ТМДФ и полагая $S_l = 2.36$, $|V_{cb}^{(1)}| \sim 4000$ см⁻¹ [11], получаем, что вклад от второго возбужденного электронного состояния в γ составляет 0.06, а вклад от третьего ~ 0.04 . Эти оценки согласуются с найденным выше значением $\gamma = 0.06$.

В качестве второго примера рассмотрим спектры 3,6-тетраметил-N-диаминофтальмида (3,6-ТМ-N-ДФ) в этаноле при $T=293$ К (рис. 2). Используя для их описания низкотемпературный предел формулы (11)

$$F_{\alpha, \varphi}(\omega_n) = \langle |\mathbf{e}_v \mathbf{D}_{ba}^{(0)}|^2 \rangle (1 \pm n\gamma)^2 \exp(-S_l) \frac{S_l^n}{\Gamma(n+1)}, \quad n \geq 0, \quad (11a)$$

находим $S_l = 2.1$, $\omega_{ba}^a = 18500$ см⁻¹, $\omega_{ba}^b = 18000$ см⁻¹, $\omega_l = 1100$ см⁻¹, $\gamma = 0.11$. Теоретические спектры при найденных значениях параметров удовлетворительно согласуются с экспериментальными (рис. 2). Оценка по формуле (12) с использованием экспериментальных спектров поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$

приводит к значению γ , согласующемуся с найденным выше.³ Отметим, что при $|\gamma| \ll 1$ формулу (11а) приближенно можно представить в виде $F_{\alpha, \varphi}(\omega_n) \sim (S_i^{\alpha, \varphi})^n/n!$, где $S_i^{\alpha, \varphi} = S_i(1 \pm \gamma)^2$. Последнее объясняет возможность описания [2] спектров α и φ 3,6-ТМДФ в рамках формулы МакКоя и Росса при использовании разных значений для S_i^{α} и S_i^{φ} . Таким образом, устраняется и противоречие 1.

При увеличении частоты электронного перехода ω_{ba} , связанного, к примеру, с изменением растворителя или фазового состояния вещества, величина γ , согласно (12), при условии уменьшения $|E_b^{(0)} - E_c^{(0)}|$ будет увеличиваться. Оценки показывают, что при этом, вообще говоря, возможно существование зависимостей ширин спектров от их положения в шкале частот, аналогичных экспериментально наблюдавшимся в [1]. Другими факторами, влияющими на ширину спектров при варьировании внешних параметров, являются изменение реорганизации межмолекулярных колебаний при электронном переходе [13] (в случае замены растворителя), а также изменение температуры. Эти вопросы требуют дальнейших исследований.

В заключение отметим, что незеркальность исследуемых спектров может, вообще говоря, быть обусловлена и другими причинами, в том числе перечисленными в начале статьи. Предлагаемая работа не претендует на доказательство основной роли герцберг-теллеровских взаимодействий в исследуемых спектрах. Вместе с тем из изложенного следует, что спектры обсуждаемых веществ могут быть интерпретированы в рамках теории сильных электронно-колебательных взаимодействий герцберг-теллеровского типа.

Благодарим И. Н. Мякишеву за помощь в обработке спектров.

Литература

- [1] Б. С. Непорент. ЖЭТФ, 21, 172, 1951.
- [2] В. П. Ключков. Опт. и спектр., 19, 337, 1965.
- [3] Б. Д. Файнберг. Опт. и спектр., 52, вып. 6, 1982.
- [4] F. Duschinsky. Acta Physicochim. URSS, 7, 551, 1937.
- [5] Т. Н. Болотникова, О. Ф. Ельникова. Опт. и спектр., 36, 292, 1974.
- [6] В. Л. Богданов. Опт. и спектр., 43, 650, 1977.
- [7] E. F. McSoy, I. G. Ross. Austr. J. Chem., 15, 573, 1962.
- [8] С. И. Пекар. ЖЭТФ, 20, 267, 1950.
- [9] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [10] В. А. Фок. Проблемы дифракции и распространения электромагнитных волн. «Сов. радио», М. 1970.
- [11] Т. Н. Болотникова, О. Ф. Ельникова. Опт. и спектр., 36, 895, 1974.
- [12] Т. В. Веселова, А. М. Макушенко, И. И. Резникова, О. В. Столбова, Г. Д. Чехматаева. Опт. и спектр., 39, 870, 1975.
- [13] Б. Д. Файнберг, Б. С. Непорент. Изв. АН СССР, сер. физ., 44, 799, 1980; Опт. и спектр., 48, 712, 1980.
- [14] В. П. Ключков, С. М. Коротков. Опт. и спектр., 20, 582, 1966.
- [15] Г. С. Соловьева, В. С. Либов. Опт. и спектр., 41, 573, 1976.

Поступило в Редакцию 6 ноября 1980 г.

³ Найденные значения γ , очевидно, вносят непосредственный вклад в нулевые моменты спектров α и φ . Соответствующие данные для паров 3,6-ТМДФ нам неизвестны. Для раствора 3,6-ТМ-Н-ДФ эти данные, согласно [12], свидетельствуют о наличии герцберг-теллеровских взаимодействий, причем значение γ , определенное на основе [12], согласуется по порядку величины с приведенным в тексте. Однако вряд ли следует требовать численного совпадения указанных значений γ ввиду использования модели, учитывающей лишь одно оптически активное колебание. Назначение этой модели — описать форму спектров и их температурные зависимости. Как показано выше при рассмотрении многих колебаний, соотношение между первыми двумя моментами (нулевым и первым) и между моментами более высоких порядков (описывающими форму спектров) может меняться в весьма широких пределах. Заметим, что аналогичная ситуация для модели одного колебания имеет место и в случае кондоновских спектров. Правильно описывая форму спектра, эта модель не может описать его положение в шкале частот [2].