

ВЛИЯНИЕ НИЖЕЛЕЖАЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ НА ПРОФИЛИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

А. В. Лукашин

Проведено теоретическое исследование частотной зависимости интенсивностей спектральных линий резонансного комбинационного рассеяния для ситуации, когда несколько ниже оптически разрешенного возбужденного (резонансного) электронного состояния находится другое возбужденное электронное состояние, оптический переход в которое запрещен или имеет малую силу осциллятора. Задача о нахождении явного вида профиля возбуждения сведена к решению системы из нескольких линейных уравнений. Результаты строгого рассмотрения показали, что учет нижележащего электронного состояния через феноменологическое введение констант релаксации вибронных уровней в общем случае не правомерен. Условия применимости такого подхода выражены через микроскопические параметры системы.

Введение

В последнее время вибронная теория эффективно используется для интерпретации экспериментальных данных по распределению интенсивности в спектрах резонансного комбинационного рассеяния (РКР) и в профилях возбуждения спектральных линий РКР [1-11]. При проведении конкретных расчетов, как правило, используются адиабатическое, кондоновское и гармоническое приближения, что приводит к следующему выражению для распределения интенсивности в спектре РКР и в профилях возбуждения

$$S_n(\omega) = \mu_{ug}^4 \left| \sum_{k_u} \frac{\langle 0_g | k_u \rangle \langle k_u | n_g \rangle}{\omega - \omega_{ug} - E_k + i\Gamma_k} \right|^2. \quad (1)$$

Здесь ω — частота падающего излучения, $\mu_{ug} = \langle \psi_u | \hat{\mu} | \psi_g \rangle$, где $\hat{\mu}$ — оператор электронного дипольного момента молекулы, $|\psi_g\rangle$ и $|\psi_u\rangle$ — электронные волновые функции основного (g) и возбужденного (u) состояний. Соответствующие значения чисто электронных энергий ($\hbar=1$) равны ω_g и ω_u . Колебательные волновые функции основного электронного состояния обозначены через $|n_g\rangle$, а возбужденного — через $|k_u\rangle$. Величина E_k — энергия состояния $|k_u\rangle$, отсчитываемая от энергии чисто электронного перехода $\omega_{ug} = \omega_u - \omega_g$, а Γ_k — феноменологическая константа релаксации состояния $|k_u\rangle$. Выражение (1) справедливо с точностью до слабо зависящей от ω функции. При фиксированном значении ω зависимость (1) от n_g дает распределение интенсивности в спектре РКР, а для фиксированного n_g зависимость (1) от ω дает описание профиля возбуждения линии РКР, отвечающей переходу $|0_g\rangle \rightarrow |n_g\rangle$.

Возможность использования формулы (1) для анализа эксперимента по спектрам РКР многоатомных молекул в растворах требует, вообще говоря, обоснования в каждом конкретном случае. Прежде всего это связано с тем, что распределение интенсивности в спектрах РКР и профили возбуждения обладают высокой чувствительностью к деталям механизма уширения вибронных уровней возбужденного электронного состояния [9, 12]. Выражение (1) учитывает только релаксационные процессы и поэтому справедливо лишь в случаях, когда однородное уширение доминирует над уширением, обусловленным неоднородностью окружения растворителем. Далее, в тех случаях, когда релак-

сационная природа уширения вибронных уровней установлена достаточно однозначно, обращает на себя внимание тот факт, что удовлетворительное описание экспериментально наблюдаемых профилей возбуждения с помощью формулы (1) требует введения констант релаксации Γ_k , имеющих значения $100 \div 400 \text{ см}^{-1}$ и более [1, 3, 6-11]. Одной из реальных причин столь больших значений констант релаксации может быть наличие рядом с оптически разрешенным электронным состоянием, вибронные уровни которого виртуально затрагиваются в акте РКР, другого, нижележащего возбужденного электронного состояния, причем оптические переходы в это состояние запрещены, либо имеют малую силу осциллятора. Такое расположение уровней довольно часто наблюдается для нижайших по энергии электронных состояний, например, в таких молекулах, как гетероциклические соединения [13, 14] и полиены [15-17]. Давая объяснение интенсивным релаксационным процессам, наличие дополнительного электронного уровня немедленно приводит к вопросу о правомерности феноменологического введения столь значительных констант релаксации в формулу (1). Здесь неизбежно существенное нарушение адиабатического приближения, являющегося основой для вывода выражения (1).

Целью настоящей работы является детальное рассмотрение вопроса об адекватном описании профилей возбуждения спектральных линий РКР в случаях, когда доминирующим механизмом уширения вибронных уровней являются внутримолекулярные процессы, обусловленные наличием нижележащего оптически запрещенного возбужденного электронного состояния.

Общие соотношения

Полный гамильтониан системы «молекула+среда» для рассматриваемой задачи удобно записать следующим образом:

$$\hat{H} = \sum_f |\psi_f\rangle H_f \langle\psi_f| + \sum_{f,f'} |\psi_f\rangle L_{f,f'} \langle\psi_{f'}|, \quad (2)$$

где индексы f и f' пробегает три значения: g , u и p , причем $|\psi_g\rangle$, $|\psi_u\rangle$, $|\psi_p\rangle$ — электронные волновые функции адиабатического приближения, характеризующие основное (g), оптически разрешенное (u) и оптически запрещенное (p) возбужденные электронные состояния. Оператор H_f является адиабатическим гамильтонианом для колебательной задачи f -го электронного состояния, причем

$$H_f |k_f\rangle = (\omega_f + E_k) |k_f\rangle, \quad (3)$$

где $|k_f\rangle$ — колебательная волновая функция состояния с энергией E_k , отсчитываемой от чисто электронной энергии ω_f . Считается, что в H_f учтены все взаимодействия (в том числе и взаимодействия молекулы со средой), кроме неадиабатических. $L_{f,f'}$ — оператор неадиабатичности.

Процесс РКР отвечает второму порядку теории возмущений по взаимодействию между излучением и молекулой. Точное выражение для профиля возбуждения линии РКР, отвечающей переходу $|0_g\rangle \rightarrow |n_g\rangle$, имеет вид

$$S_n(\omega) = |\langle 0_g | \langle \psi_g | \hat{\mu} (\omega - \hat{H} + i\gamma)^{-1} \hat{\mu} | \psi_g \rangle | n_g \rangle|^2, \quad (4)$$

где $\hat{\mu}$ — оператор электронного дипольного момента. Запись (4) удобна тем, что единственным феноменологическим параметром здесь является константа радиационного затухания γ , корректное введение которой требует, как известно, значительных усилий и не имеет прямого отношения к рассматриваемой в данной работе проблеме.

Из постановки задачи следует $0 < \omega_u - \omega_p \ll \omega_u - \omega_g$. Результаты теории неадиабатических безызлучательных переходов показывают, что эти условия позволяют пренебречь неадиабатическими процессами, смешивающими состояния $|\psi_g\rangle$ с $|\psi_u\rangle$ и $|\psi_p\rangle$. Во всяком случае, они гораздо менее эффективны, чем неадиабатические переходы между состояниями $|\psi_u\rangle$ и $|\psi_p\rangle$. Поэтому далее в целях упрощения выражений будем полагать, что $L_{ug} = L_{pg} = 0$. С другой стороны, формальное выражение того факта, что состояние $|\psi_p\rangle$ является оптически запрещенным, можно представить как $\mu_{pg} = \mu_{pu} = 0$. Принимая во внима-

ние равенство нулю вышеприведенных матричных элементов и условие полноты колебательных волновых функций $|k_j\rangle$, а также учитывая, что большая сила осциллятора перехода $|\psi_g\rangle \rightarrow |\psi_u\rangle$ позволяет пренебречь зависимостью матричного элемента μ_{ug} от колебательных координат (кондоновское приближение), из (2), (3) и (4) получаем

$$S_n(\omega) = \mu_{ug}^2 |a_n(\omega)|^2, \quad (5)$$

где

$$a_n(\omega) = \sum_{k_u, k'_u} \langle 0_g | k_u \rangle G_{kk'}(\omega) \langle k'_u | n_g \rangle, \quad (6)$$

причем функции $G_{kk'}$ определяются из решения системы уравнений

$$G_{kk'} = g_k(\omega) \delta_{kk'} + g_k(\omega) \sum_{k''} F_{kk''} G_{k''k'}, \quad (7)$$

где

$$g_k(\omega) = (\omega - \omega_{ug} - E_k + i\gamma)^{-1}, \quad (8)$$

$$F_{kk'} = \sum_{j_p} \frac{\langle k_u | L_{up} | i_p \rangle \langle i_p | L_{pu} | k'_u \rangle}{\omega - \omega_{pg} - E_j + i\gamma}. \quad (9)$$

Выражения (5)–(9) дают точное описание искомого профиля возбуждения. Как и следовало ожидать, «запрещенность» состояния $|\psi_p\rangle$ привела к тому, что колебательные подуровни этого состояния играют роль пассивной подсистемы, взаимодействующей с активными колебаниями разрешенного электронного состояния $|\psi_u\rangle$.

Итак, профили возбуждения определяются следующими микроскопическими параметрами: интегралами перекрытия колебательных волновых функций $\langle 0_g | k_u \rangle$ и $\langle k'_u | n_g \rangle$, энергиями вибронных уровней E_k и величинами $F_{kk'}$. Рассмотрим эти характеристики более подробно.

Прежде всего, как видно из (6), состояния $|k_u\rangle$ отвечают возбуждению только активных колебательных мод, т. е. тех, для которых интегралы $\langle 0_g | k_u \rangle$ заметно отличны от нуля. В конечном счете нас интересуют профили возбуждения спектральных линий РКР для многоатомных молекул с сопряженными π -связями в ситуациях, когда частота падающего излучения ω близка к полосам поглощения, лежащим в области видимого света и в области длин волн ближнего ультрафиолета. Активные для таких электронных переходов колебания, число которых, как правило, невелико, имеют значения собственных частот Ω_s , лежащих в интервале $1000 \div 1600 \text{ см}^{-1}$.

Что касается величин $F_{kk'}$, то здесь следует подчеркнуть, что они играют фундаментальную роль при рассмотрении безызлучательных неадиабатических переходов и детально исследовались, например, в работах [18–20] для самых разных моделей. Наиболее существен для дальнейшего следующий факт. Как показывает анализ, проведенный в [18–20], хотя зависимость $F_{kk'}$ от ω и не исключена, она не носит ярко выраженного резонансного характера, как, скажем, зависимость от ω функций g_k (8). Это связано с тем, что под состояниями $|j_p\rangle$ из (9) следует подразумевать уже возбуждения не только активных мод, но всей колебательной подсистемы в целом, причем не только самой молекулы, но и окружающей среды [18]. Плотность уровней E_j (9) в таком случае велика (спектр E_j практически непрерывен), и это устраняет острую зависимость от ω . Величины $-\text{Im}F_{kk'}$, как будет видно из дальнейшего, в ряде случаев можно сопоставить с константами релаксации Γ_k из (1). Последние достигают значений порядка 100 см^{-1} [1–11]. Численные значения недиагональных матричных элементов $F_{kk'}$ трудно оценить в общем виде. Анализ формулы (9) показывает, что здесь возможны самые разные ситуации, в том числе нельзя исключить случаи, когда $|F_{kk'}| \sim |F_{kk}|$.

Явный вид профилей возбуждения

Представление функций $G_{kk'}$ через решение системы уравнений (7) не конструктивно даже для численных расчетов ввиду наличия острых резонансов в функциях g_k (8). Вместе с тем тот факт, что в рассмотрение включаются только

активные колебания, число которых невелико, существенно упрощает решение (7), так как при каждом фиксированном значении частоты падающего излучения ω на самом деле имеется лишь определенное и ограниченное число вибронных уровней, резонанс или квазирезонанс с которыми следует учитывать особо. Хорошо известно, что в этом случае весьма эффективным средством решения системы уравнений типа (7) является использование операторов проектирования.

Зафиксируем частоту падающего излучения ω и обозначим те состояния $|k_u\rangle$, энергетические уровни которых находятся вблизи ω через $|v_u\rangle$, $|v'_u\rangle$ и т. д., а всю совокупность через $\{v\}$. Важно, что их число конечно и невелико. Все остальные состояния будем обозначать $|m_u\rangle$, $|m'_u\rangle$ и т. д., а всю совокупность через $\{m\}$. Характерными параметрами задачи являются величины

$$\eta_{kk'} = q_k F_{kk'} = (\omega - \omega_{ug} - E_k + i\gamma)^{-1} F_{kk'}. \quad (10)$$

Условием отнесения состояния к совокупности $\{m\}$ при данном ω является выполнение неравенства $|\eta_{mk}| \ll 1$ при любом k . Подчеркнем, что малость величин $|\eta_{mk}|$ не является дополнительным предположением. Условие $|\eta_{mk}| \ll 1$ представляет собой формальное выражение экспериментальных условий получения профиля возбуждения.

Техника операторов проектирования позволяет все величины, фигурирующие в (5)–(9), представить в виде разложения по параметрам η_{mk} . Мы не воспроизводим деталей расчета, так как в этом пункте следуем работе [18]. Все отличие состоит в том, что в [18] совокупность состояний $\{v\}$ содержала один уровень, тогда как здесь их число произвольно, но конечно.

Отбрасывая все члены, имеющие малость порядка $|\eta_{mk}|$ и выше, для функции $\alpha_n(\omega)$ (6) можно получить

$$\alpha_n(\omega) = \alpha_n^{(nr)}(\omega) + \alpha_n^{(r)}(\omega), \quad (11)$$

причем нерезонансная часть $\alpha_n^{(nr)}(\omega)$ имеет вид

$$\alpha_n^{(nr)}(\omega) = \sum_{\{m\}} \frac{\langle 0_g | m_u \rangle \langle m_u | n_g \rangle}{\omega - \omega_{ug} - E_m + i\Gamma_m}, \quad (12)$$

где $\Gamma_m = -\text{Im}F_{mm}$, а диагональные величины $R_m = \text{Re}F_{mm}$, переопределяющие собственные значения энергий E_m , здесь и далее для упрощения выражений опускаются. Резонансную часть $\alpha_n^{(r)}(\omega)$ можно записать как

$$\alpha_n^{(r)}(\omega) = \sum_{\{v\}} \langle 0_g | v_u \rangle G_{vv'} \langle v'_u | n_g \rangle, \quad (13)$$

причем $G_{vv'}$ определяются, в отличие от (7), из решения системы нескольких линейных уравнений

$$G_{vv'} = g_v(\omega) \delta_{vv'} + g_v(\omega) \sum_{\{v\}} F_{vv''} G_{vv''}. \quad (14)$$

Вопрос о том, сколько состояний следует отнести к совокупности $\{v\}$ при данном значении ω , т. е. учесть в резонансной части, должен решаться на основе анализа расположения вибронных уровней активных мод, который легко провести зная значения собственных частот Ω_v активных колебаний. Последние определяются из экспериментального спектра РКР, полученного при произвольном значении величины ω .

Рассмотрим частные случаи, для которых функции $G_{vv'}$ имеют особенно простой вид. Пусть частота падающего излучения ω такова, что достаточно учета одного резонансного состояния. Тогда из (14) следует

$$G_{vv} = (g_v^{-1} - F_{vv})^{-1} \quad (15)$$

и

$$\alpha_n^{(r)}(\omega) = \frac{\langle 0_g | v_u \rangle \langle v_u | n_g \rangle}{\omega - \omega_{ug} - E_v + i\Gamma_v}, \quad (16)$$

где $\Gamma_v = -\text{Im} F_{vv}$. Из (16), (11), (12) и (5) вытекает, что в этом случае формула (1) корректна. Если далее частота ω такова, что вблизи резонанса следует особо учесть два состояния, то из (14) получаем

$$G_{vv} = \left[g_v^{-1} - F_{vv} - \frac{F_{vv'} F_{v'v}}{g_v^{-1} - F_{v'v'}} \right]^{-1}, \quad (17)$$

$$G_{v'v} = (g_v^{-1} - F_{v'v'})^{-1} F_{v'v} G_{vv}. \quad (18)$$

Выражения для $G_{v'v'}$ и G_{vv} получаются из (17) и (18) путем перестановки индексов. Для $\alpha_n^{(r)}(\omega)$ в этом случае имеем

$$\alpha_n^{(r)}(\omega) = \frac{\langle 0_g | v_u \rangle \langle v_u | n_g \rangle}{\omega - \omega_{ug} - E_v + i\Delta_v} \left[1 + \frac{\langle 0_g | v_u' \rangle}{\langle 0_g | v_u \rangle} \cdot \frac{F_{v'v}}{\omega - \omega_{ug} - E_{v'} + i\Gamma_{v'}} \right] + \frac{\langle 0_g | v_u' \rangle \langle v_u' | n_g \rangle}{\omega - \omega_{ug} - E_{v'} + i\Delta_{v'}} \left[1 + \frac{\langle 0_g | v_u \rangle}{\langle 0_g | v_u' \rangle} \cdot \frac{F_{vv'}}{\omega - \omega_{ug} - E_v + i\Gamma_v} \right], \quad (19)$$

где

$$\Delta_v = \Gamma_v - \text{Im} \frac{F_{vv'} F_{v'v}}{\omega - \omega_{ug} - E_{v'} - F_{v'v'}}. \quad (20)$$

Анализ соотношений (13), (14) показывает, что выполнение условия

$$|F_{kk'}| \ll |E_k - E_{k'}| \quad (21)$$

при любых $k \neq k'$ гарантирует применимость феноменологической формулы (1) во всей области частот падающего излучения ω , т. е. для всего профиля возбуждения. С другой стороны, в ситуациях, когда ω удовлетворяет условию

$$|\omega - \omega_{ug} - E_v| \leq \Gamma_v, \quad (22)$$

а структура энергетического спектра такова, что имеется хотя бы один уровень $E_{v'}$ такой, что

$$|E_v - E_{v'}| \leq |F_{vv'}|, \quad (23)$$

профиль возбуждения может иметь вид, отличающийся от того, который давала бы формула (1).

Выражение (19) иллюстрирует это на примере двух близких уровней. Во-первых, появляется вполне определенная зависимость эффективной константы релаксации Δ_v (20) от ω . Во-вторых, имеет место интерференция между состояниями $|v_u\rangle$ и $|v_u'\rangle$ за счет вторых слагаемых, стоящих в скобках в (19). Оба эффекта определяются недиагональными матричными элементами $F_{vv'}$, имеющими простой физический смысл (9). Это амплитуды вероятностей виртуальных переходов между состояниями $|v_u\rangle$ и $|v_u'\rangle$ через вибронные уровни нижележащего электронного состояния $|\psi_p\rangle$. К сожалению, надежная количественная информация об этих величинах в настоящее время недоступна. Из общих же соображений исключить случаи (23) нельзя.

Обсуждение

Для того чтобы оценить, насколько существенными в реальных ситуациях могут быть отличия в профилях возбуждения, рассчитанных на основе феноменологической формулы (1) и строгим методом через соотношения (5), (11)–(14), обратимся к случаю хорошо изученной молекулы β -каротина [1, 3, 6, 9, 10], для которой наличие нижележащего запрещенного уровня доказано строго [17]. В спектрах РКР, соответствующих первой разрешенной полосе поглощения, проявляются три активных колебания с частотами $\Omega_1 = 1525 \text{ см}^{-1}$, $\Omega_2 = 1155 \text{ см}^{-1}$, $\Omega_3 = 1005 \text{ см}^{-1}$. Оценка диагональных матричных элементов F_{vv} дает значение $\Gamma_v \sim 250 \div 350 \text{ см}^{-1}$. Из этих данных и результатов предыдущих разделов следует прежде всего, что ввиду наличия широкой щели, отделяющей нижайший вибронный уровень возбужденного электронного состояния от других уровней, профили возбуждения в области частот ω , отвечающих условию $\omega - \omega_{ug} \leq \leq 1000 \text{ см}^{-1}$, адекватно описываются формулой (1). Этот вывод справедлив для

всех молекул, собственные частоты активных колебаний которых удовлетворяют условию $\Omega_s \geq \Gamma$. Наибольших искажений профилей возбуждения, как показывает анализ, следует ожидать при $1100 \text{ см}^{-1} \leq \omega - \omega_{ng} \leq 1500 \text{ см}^{-1}$, где существенным может оказаться взаимодействие между состояниями, отвечающими энергиям $E_v = \Omega_2$ и $E_{v'} = \Omega_1$. Другая область, где также возможны искажения, соответствует частотам $2300 \text{ см}^{-1} \leq \omega - \omega_{ng} \leq 2700 \text{ см}^{-1}$. Здесь следует учитывать взаимодействие между состояниями, отвечающими энергиям $E = 2\Omega_2$ и $E_{v'} = \Omega_1 + \Omega_2$. В обоих случаях $E_{v'} - E_v = 370 \text{ см}^{-1}$. Исходя из сказанного, можно заключить, что в случае β -каротина условие $|F_{vv'}| \leq 100 \text{ см}^{-1}$ практически обеспечило бы выполнение неравенства (21) и позволило для расчета профилей возбуждения во всей области частот ω использовать формулу (1). С другой стороны, нельзя исключить возможность того, что $|F_{vv'}| \sim \Gamma_v \sim \sim 300 \text{ см}^{-1}$. В этом случае, как показывают оценки, использующие выражение (19), в вышеуказанных областях частот ω можно ожидать заметных искажений профилей возбуждения по сравнению с теми, которые получаются из (1). Максимальный эффект такого искажения состоит в изменении в два—три раза интенсивностей всех линий основных тонов спектра РКР.

Обращает на себя внимание тот факт, что, хотя отличия между феноменологической формулой (1) и строгим описанием профиля возбуждения могут играть заметную роль, их количественное выражение не носит драматического характера даже при $|F_{vv'}| \sim \Gamma_v$. Это хорошо согласуется с результатами сравнения экспериментальных профилей возбуждения линий РКР β -каротина с расчетами [9].

Литература

- [1] F. Inagaki, M. Tasumi, T. Miyazawa. *J. Mol. Spectr.*, **50**, 286, 1974.
- [2] B. B. Johnson, W. L. Peticolas. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **27**, 465, 1976.
- [3] A. Warshell, P. Dauber. *J. Chem. Phys.*, **66**, 5477, 1977.
- [4] B. B. Johnson, L. A. Nafie, W. L. Peticolas. *Chem. Phys.*, **19**, 303, 1977.
- [5] A. Warshell. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **6**, 273, 1977.
- [6] S. Sufra, G. Dellepiane, G. Masetti, G. Zerbi. *J. Raman Spectr.*, **6**, 267, 1977.
- [7] D. C. Blazej, W. L. Peticolas. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 2639, 1977.
- [8] L. Liang, O. Schnepf, A. Warshell. *Chem. Phys.*, **34**, 17, 1978.
- [9] A. V. Lukashin, M. D. Frank-Kamenetskii. *Chem. Phys.*, **35**, 469, 1978.
- [10] W. Siebrand, M. Z. Zgierskii. *J. Chem. Phys.*, **71**, 3561, 1979.
- [11] L. C. Hoskins. *J. Chem. Phys.*, **72**, 4487, 1980.
- [12] A. P. Penner, W. Siebrand. *Chem. Phys. Lett.*, **39**, 11, 1976.
- [13] R. M. Hochstrasser. *Accounts Chem. Res.*, **1**, 266, 1968.
- [14] R. M. Hochstrasser, C. A. Marzacco. In: *Molecular Luminescence*, 631. Ed. E. C. Lim, Benjamin Press, N. Y., 1969.
- [15] B. S. Hudson, B. E. Kohler. *J. Chem. Phys.*, **59**, 4984, 1973.
- [16] R. L. Christensen, B. E. Kohler. *Photochem. Photobiol.*, **18**, 293, 1973.
- [17] R. J. Thrash, H. L. B. Fang, G. E. Leroi. *J. Chem. Phys.*, **67**, 5930, 1977.
- [18] А. В. Лукашин, Б. И. Макшандев. *ФТТ*, **16**, 826, 1974.
- [19] В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев. *ФТТ*, **15**, 680, 1973.
- [20] В. И. Makshantsev, V. N. Fleurov. *Chem. Phys.*, **37**, 271, 1979.

Поступило в Редакцию 20 марта 1981 г.