

УДК 539.194

НОВЫЙ ТИП ВРАЩАТЕЛЬНОГО И ВИБРОННОГО СПЕКТРОВ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ДВУКРАТНЫМ ОРБИТАЛЬНЫМ ВЫРОЖДЕНИЕМ

Огурцов И. Я.

Показано, что в тетраэдрических системах в электронном состоянии 2E возможен новый тип чисто вращательных и вибронных переходов, индуцируемых спин-орбитальным взаимодействием и эффектом Яна—Теллера. Согласно выполненным для молекул VCl_4 оценкам интенсивности линий предсказываемого спектра на несколько порядков превышают интенсивности аналогичных спектров, уже наблюдавшихся в ряде молекул с симметрией T_d , однако обязанных своим происхождением другим механизмам (столкновениям и центробежным взаимодействиям).

В последние годы теоретически и экспериментально было установлено, что молекулы симметрии T_d , являющиеся системами типа сферического волчка, могут иметь чисто вращательный спектр поглощения. Причинами, приводящими к появлению необходимого для этого электрического дипольного момента, могут быть наличие трехкратного вырождения возбужденного колебательного [1] или основного электронно-колебательного (ниже вибронного) [2] состояний молекулы, столкновения [3] или центробежное колебательно-вращательное взаимодействие [4-6]. Последним, в частности, объясняется наблюдаемый дипольный момент чисто вращательных переходов ($\sim 10^{-6} D$) в основном невырожденном вибронном состоянии метана [7].

В настоящей статье исследуется еще одна возможность появления спектра поглощения тетраэдрических систем в далекой инфракрасной области. Показано, что в молекулах с двукратным орбитальным вырождением одновременный учет спин-орбитального и вибронного (эффект Яна—Теллера [8]) взаимодействий приводит к разрешению чисто вращательных и вибронных переходов, запрещенных, если электронное состояние невырождено. Проведены оценки дипольного момента таких переходов в случае молекулы VCl_4 .

Вращательная структура вибронных уровней в тетраэдрических системах с двукратным вырождением

Рассмотрим молекулярную систему, имеющую в высокосимметричной конфигурации ядер симметрию T_d и в верхнем занятом двукратно вырожденном состоянии E один электрон (терм 2E). Вибронные уровни в этом случае при учете взаимодействия электронов с колебаниями e -типа в линейном приближении ($E-e$ -задача) двукратно вырождены [9]. Определим их вращательную структуру.

Полный вибронно-вращательный гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{вibr}} + B(\hat{J} - \hat{l} - \hat{s})^2 + \lambda \hat{l}_s, \quad (1)$$

где $\hat{H}_{\text{вibr}}$ — гамильтониан внутренних степеней свободы молекулы без учета спин-орбитального взаимодействия (СОВ), B — вращательная постоянная, \hat{s} , \hat{l} и \hat{J} — операторы соответственно спина, орбитального и полного моментов

количества движения, λ — константа СОВ. Рассматривая в качестве возмущения оператор

$$\hat{V} = (\lambda + 2B) \hat{I}_s - 2B \hat{J}_I, \quad (2)$$

матричные элементы которого в базисе вибронных функций E - e -задачи равны нулю, в пренебрежении вращательной структурой вибронных уровней возбужденных электронных термов и вкладами, пропорциональными параметру подавления электронных операторов E -типа p [8], гамильтониан (1) можно привести к виду [10]

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{вибр}} + B(\hat{J}^2 + \hat{S}^2) - 2(B - B^*) \hat{J}_s, \quad (3)$$

где $B^* \sim B\lambda/\Delta$, Δ — расстояние между основным электронным термом 2F и нижайшим возбужденным типа 2T . Собственные значения и функции гамильтониана (2) определяются следующими соотношениями

$$E_{neJR} = E_{ne} + BR(R+1) + B^* \left[-R(R+1) + J(J+1) + \frac{3}{4} \right], \quad (4)$$

$$|neJRK_R M\rangle_0 = |ne\rangle \sqrt{\frac{2R+1}{8\pi^2}} \sum_{K_m} C_{RK_R \frac{1}{2} m}^{JK} D_{MK}^*(\alpha, \beta, \gamma) \left| \frac{1}{2m} \right\rangle, \quad (5)$$

в которых E_{ne} — энергия вибронного состояния $|ne\rangle$ (здесь сохранены обозначения, использованные в работе [9]), J , M и K — значения полного момента количества движения и его проекции на оси z лабораторной и молекулярной систем координат (ЛСК и МСК), $|1/2 m\rangle$ — спиновые функции, D — функции Вигнера [11], α, β, γ — углы Эйлера, задающие ориентацию молекулы, $C_{RK_R 1/2 m}^{JK}$ — коэффициенты Клебша—Гордана сферической группы, R и K_R — величины чисто вращательного момента количества движения и его проекции на ось z МСК. Случаям а) и б) по Гунду в (3) и (4) соответствуют предельные значения $B^* \simeq B$ и $B^* \ll B$.

Интенсивность вибронно-вращательных переходов

Вибронные функции $|ne\rangle$ преобразуются по представлениям A_1, A_2 и E [9, 12]. Поэтому в группе T_2 матричные элементы оператора дипольного момента (преобразующегося по представлению T_2), рассчитанные на функциях (5), равны тождественно нулю. Следовательно, дипольные переходы между состояниями (5) как чисто вращательные, так и вибронно-вращательные запрещены.

Рассмотрим изменение правил отбора при учете взаимодействия (2), которое примешивает к недипольным вибронно-вращательным состояниям (5) возбужденные дипольного типа. Волновые функции в первом порядке теории возмущений равны

$$|neJRK_R M\rangle = |neJRK_R M\rangle_0 + \sum_{mTtJ''R''K_R''M''} \frac{\langle mTtJ''R''K_R''M'' | \hat{V} | neJRK_R M\rangle_0}{E_{neJR} - E_{mTtJ''R''K_R''M''}} |mTtJ''R''K_R''M''\rangle_0, \quad (6)$$

где $|mTtJ''R''K_R''M''\rangle$ — вибронно-вращательные состояния, происходящие из вибронных состояний $|mTt\rangle$ m -го электронного терма типа T (T_1 или T_2). Пренебрегая в (6) зависимостью энергетических знаменателей от вращательных квантовых чисел, в первом порядке по константе СОВ для матричных элементов r -й (в ЛСК) проекции оператора дипольного момента, получаем

$$\langle n'e'J'R'K'_R M' | \hat{p}_r | neJRK_R M\rangle = -(-1)^r \frac{\sqrt{3(2R'+1)(2R+1)}}{2(2J+1)} \times \\ \times C_{J'M'1-r}^{JM} \sum_{\sigma'\sigma q} A_{n'e', ne}^{\sigma'\sigma} C_{RK_R R' - K'_R}^{0q} C_{1-\sigma 1-\sigma'}^{0q} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & 1 \\ J' & J & 1 \\ R' & R & Q \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где

$$A_{n'e', ne}^{\sigma'\sigma} = \lambda \sum_{mT} \langle n'e' | \hat{p}_\sigma \frac{1}{\Delta_{mT} + \hat{H}_{mT} - E_{ne}} \hat{l}_{\sigma'} + \hat{l}_{\sigma'} \frac{1}{\Delta_{mT} + \hat{H}_{mT} - E_{n'e'}} \hat{p}_\sigma | ne \rangle, \quad (8)$$

\hat{p}_σ и $\hat{l}_{\sigma'}$ — циркулярные компоненты операторов дипольного и орбитального моментов в МСК, \hat{H}_{mT} — вибранный гамильтониан в возбужденном электронном состоянии mT , отстоящем от основного E на расстоянии Δ_{mT} , $\left\{ \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} \right\}$ — $9j$ -символ [11].

Выражения (7) и (8) можно упростить, если воспользоваться принципом Франка—Кондона, позволяющим заменить \hat{H}_{mT} на оператор вибронного взаимодействия \hat{V}_{mT} в соответствующем электронном состоянии mT .¹ Используя это приближение, а также учитывая малость разности $E_{ne} - E_{n'e'}$ по сравнению с Δ_{mT} , приходим к следующему соотношению

$$A_{n'e', ne}^{\sigma'\sigma} \simeq \langle n'e' | \hat{A}_{\sigma'\sigma}(Q) | ne \rangle = \lambda \langle n'e' | \sum_{mT} \left[\hat{p}_\sigma \frac{1}{\Delta_{mT} + V_{mT}(Q) - \varepsilon} \hat{l}_{\sigma'} + \hat{l}_{\sigma'} \frac{1}{\Delta_{mT} + V_{mT}(Q) - \varepsilon} \hat{p}_\sigma \right] | ne \rangle, \quad (9)$$

в котором под Q понимаются нормальные координаты молекулы, а ε — некоторая средняя между E_{ne} и $E_{n'e'}$ величина.

Дальнейшее исследование может быть проведено с помощью разложения оператора $\hat{A}_{\sigma'\sigma}(Q)$ в ряд по степеням Q . Ограничимся только членами нулевого порядка, предполагая, что вклады более высоких степеней отношения констант вибронного взаимодействия к Δ_{mT} малы. В этом приближении $\hat{A}_{\sigma'\sigma}(Q)$ — чисто электронные операторы, преобразующиеся как $\hat{p}_\sigma \hat{l}_{\sigma'} + \hat{l}_{\sigma'} \hat{p}_\sigma$, т. е. по приводимому представлению $T_1 \times T_2$. Для расчета матричных элементов этих операторов воспользуемся полученными в [9, 12] вибранными функциями

$$| ne \rangle = | n_+ \rangle | e_+ \rangle + | n_- \rangle | e_- \rangle, \quad (10)$$

в которых $| e_\pm \rangle$ — комплексные линейные комбинации функций электронного термина E , $| n_\pm \rangle$ — функции ядерных координат, определяемые в ходе решения вибронной задачи. В базисе функций (10) искомые матричные элементы можно представить в виде [12]

$$\langle n'e' | \hat{A}_{\sigma'\sigma}(0) | ne \rangle = \langle n'_+ |, \langle n'_- | \begin{bmatrix} \langle e_+ | \hat{A}_{\sigma'\sigma}(0) | e_+ \rangle \langle e_+ | \hat{A}_{\sigma'\sigma}(0) | e_- \rangle \\ \langle e_- | \hat{A}_{\sigma'\sigma}(0) | e_+ \rangle \langle e_- | \hat{A}_{\sigma'\sigma}(0) | e_- \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} | n_+ \rangle \\ | n_- \rangle \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Поскольку $| e_\pm \rangle$ составлены из функций E -типа, а $\hat{A}_{\sigma'\sigma}(0)$ — чисто мнимый оператор (в силу мнимости $\hat{l}_{\sigma'}$), то отличными от нуля будут только матричные элементы тех компонент $\hat{A}_{\sigma'\sigma}$, из которых можно образовать неприводимый тензорный оператор, преобразующийся по представлению A_2 [13]. Для них получаем

$$\langle n'e' | \hat{A}_{\sigma'\sigma}(0) | ne \rangle = - \frac{(-1)^\sigma \delta_{\sigma, -\sigma'}}{\sqrt{3}} d_{n'e', ne} \lambda \sum_{mT} \frac{\langle E | \hat{p} \| mT \rangle \langle mT | \hat{l} \| E \rangle}{\Delta_{mT} - \varepsilon}, \quad (12)$$

где $\delta_{\sigma, -\sigma'}$ — дельта-символ Кронекера,

$$d_{n'e', ne} = \langle n'_+ | n_+ \rangle - \langle n'_- | n_- \rangle. \quad (13)$$

— один из примитивных вибронных параметров, введенных в работе [12], $\langle E | \hat{p} \| mT \rangle$ и $\langle mT | \hat{l} \| E \rangle$ — приведенные матричные элементы операторов дипольного и орбитального моментов, рассчитанные на электронных функциях основного и возбужденных электронных термов mT .

¹ Подобное приближение традиционно применяется при оценке матричных элементов оператора поляризуемости [12], отличающемся от (8) только заменой операторов $\hat{l}_{\sigma'}$ на компоненты дипольного момента $\hat{p}_{\sigma'}$.

Абсолютная интенсивность перехода $neJR \rightarrow n'e'J'R'$ определяется значением величины

$$I_{n'e'J'R', neJR} = \sum_{rM' M K_R K_R'} |\langle n'e'J'R' K_R' M' | \hat{p}_r | neJ R K_R M \rangle|^2, \quad (14)$$

которая с помощью (7), (9) и (12) может быть приведена к виду

$$I_{n'e'J'R', neJR} = \frac{3}{2} P_{эфф}^2 d_{n'e', ne}^2 \delta_{RR'} (2R+1)(2J'+1)(2J+1) \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & J' & R \\ \frac{1}{2} & J & R \\ 1 & 1 & 0 \end{Bmatrix}, \quad (15)$$

где

$$P_{эфф} = \lambda \sum_{mT} \frac{|\langle E \| \hat{p} \| mT \rangle| |\langle mT \| \hat{l} \| E \rangle|}{\Delta_{mT} - \bar{\epsilon}} \quad (16)$$

— эффективный дипольный момент перехода.

Из (15)—(16) и свойств $9j$ -символов следует, что при отличной от нуля константе СОВ λ разрешены вибронно-вращательные переходы с правилами отбора $\Delta R = R' - R = 0$ и $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$, соответствующие чисто вращательным переходам при $E_{n'e'} = E_{ne}$ [14] и вибронным переходам при $E_{n'e'} \neq E_{ne}$. Дополнительным условием возможности осуществления указанных переходов в рассматриваемой ситуации является отличие от нуля коэффициентов $d_{n'e', ne}$. Последние при $E_{n'e'} \neq E_{ne}$ не равны нулю только при наличии вибронного взаимодействия. Поэтому предсказываемый вибронно-вращательный спектр может наблюдаться лишь в системах, в которых достаточно сильно СОВ и есть эффект Яна—Теллера.

Вибронно-вращательный спектр в случае молекулы VCl_4

Прежде чем приступить к оценкам возможности наблюдения предсказанного выше спектра в конкретных системах, заметим, что вращательные постоянные (B) молекул даже по порядку величины могут быть много ниже пределов разрешающей способности существующих приборов. В этих случаях представляет интерес исследование формы линии чисто вращательного спектра (ФЛЧВС) поглощения и абсолютных интенсивностей переходов между различными вибронными уровнями.

Используя явный вид $9j$ -символа для соответствующих поглощению чисто вращательных переходов $J = R - (1/2)$, $R \rightarrow J' = R + (1/2)$, R , можно определить ФЛЧВС соотношением

$$F(\Omega) = P_{эфф}^2 \frac{\sum_{ne} d_{ne, ne}^2 e^{-\frac{E_{ne}}{kT}}}{2B^*Z} \sum_{R=1}^{\infty} e^{-bR(R+1)} \times \\ \times \left[e^{b^*(R-\frac{1}{2})} - e^{-b^*(R+\frac{3}{2})} \right] R(R+1) \delta \left[R - \left(\frac{\hbar\Omega}{2B^*} - \frac{1}{2} \right) \right], \quad (17)$$

где Z — статистическая сумма рассматриваемой системы, Ω — частота поглощаемого света, $b = B/kT$, $b^* = B^*/kT$, k — постоянная Больцмана, T — температура, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Переходя в (17) от суммирования по R к интегрированию (в силу малости B по сравнению с kT при реальных температурах), имеем

$$F(\Omega) = P_{эфф}^2 \frac{\sum_{ne} d_{ne, ne}^2 e^{-\frac{E_{ne}}{kT}}}{B^*Z} \left[\left(\frac{\hbar\Omega}{2B^*} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] \text{sh} \left(\frac{\hbar\Omega}{2kT} \right) e^{-b \left(\frac{\hbar\Omega}{2B^*} \right)^2}. \quad (18)$$

Абсолютная интенсивность вибронного перехода $ne \rightarrow n'e'$ получается из (15) суммированием по $J'R'$ и усреднением по начальным вращательным состояниям JR и с учетом температурных факторов равна

$$\frac{1}{6} P_{\text{эфф}}^2 d_{n'e', ne}^2 \frac{e^{-\frac{E_{ne}}{kT}} - e^{-\frac{E_{n'e'}}{kT}}}{Z}. \quad (19)$$

Исследуем возможность наблюдения предсказанного выше спектра в случае молекулы VCl_4 , основное состояние которой, согласно [15] и другим работам, двукратно вырождено. Оценим величину эффективного дипольного момента $P_{\text{эфф}}$, определяющего интенсивность спектра. Ограничиваясь в (16) только нижайшим возбужденным электронным термом T_2 , соответствующим наблюдаемому оптическому поглощению, и используя данные экспериментальных работ $\Delta T_2 \sim 9000 \text{ см}^{-1}$ [16, 17], $\lambda \sim 270 \text{ см}^{-1}$ [18], $\langle E \parallel \hat{p} \parallel T_2 \rangle \simeq 0.7D$ (из значений сил осцилляторов оптического $E \rightarrow T_2$ перехода [17]); для искомой величины получаем

$$P_{\text{эфф}} \sim 10^{-2}D. \quad (20)$$

Эта величина на четыре порядка превышает значение дипольного момента чисто вращательных переходов в далекой инфракрасной области спектра, индуцированных центробежными взаимодействиями [3-5] и уже наблюдавшихся в ряде молекул [7, 19].

Численным расчетом по формуле (18), полагая для VCl_4 $B \simeq 0.04 \text{ см}^{-1}$, можно показать, что при комнатной температуре полоса, соответствующая чисто вращательному спектру, имеет максимум при $l\Omega \simeq 0.3 \text{ см}^{-1}$. При повышении температуры максимума смещается в область больших энергий.

Энергии переходов между вибронными уровнями для рассматриваемой молекулы VCl_4 могут быть определены по данным работы [20] и равны 3, 7, 9, 35, 47, 71, 78, 86. . . (в см^{-1}). Их интенсивности, согласно (19), существенным образом зависят от температуры и коэффициентов $d_{n'e', ne}$. Последние в настоящее время рассчитаны лишь для переходов из основного вибронного состояния в возбужденные при нескольких значениях безразмерной константы вибронного взаимодействия D [12].² В случае молекулы VCl_4 , согласно [8, 20], $D \simeq 0.55$. Для наиболее близкого к этой величине значения $D=0.5$ коэффициенты $d_{n'e', ne}$, соответствующие переходам из основного вибронного термина в возбужденные (в VCl_4 это переходы с энергиями 71, 149, 152. . .), равны 0.297, 0.396, 0.593, 0.486, 0.305, 0.234. . . Из этих данных видно, что коэффициенты $d_{n'e', ne}$, вообще говоря, приводят к занижению эффективного дипольного момента. Однако по крайней мере для переходов между несколькими ближайшими вибронными состояниями они могут уменьшить оценку (20) не более чем на порядок.

Таким образом, из приведенных выше рассуждений и оценок следует, что в тетраэдрических молекулах с двукратным орбитальным вырождением при наличии достаточно сильного СОВ и эффекта Яна—Теллера разрешены вибронно-вращательные переходы, запрещенные в отсутствие вырождения. В частности, молекула VCl_4 в области энергий ниже 100 см^{-1} должна иметь спектр поглощения предсказываемого в настоящей статье типа с интенсивностью, доступной для экспериментального исследования. Подобный спектр возможен также и в молекулах VBr_4 .

Литература

- [1] Mizushima M., Venkateswarlu P. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 705.
- [2] Берсукер И. Б., Огурцов И. Я., Шапарев Ю. В. Опт. и спектр., 1974, т. 36, в. 2, с. 315.
- [3] O z i e r I., F o x K. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1416.
- [4] F o x K. Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 233.
- [5] W a t s o n J. K. G. J. Mol. Spectr., 1971, v. 40, p. 536.

² Вычисление остальных коэффициентов не представляет принципиальных трудностей и при необходимости может быть проведено аналогично [12].

- [6] Алиев М. Р. Письма ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 417.
[7] Rosenberg A., Ozier I., Kudian A. K. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 568.
[8] Englman R. The Jahn-Teller Effect in molecules and crystals. London: Wiley-Interscience, 1972.
[9] Longuet-Higgins H. C., Örik U., Pгусе M. H. L., Sack R. A. Proc. Roy. Soc., 1958, v. A244, p. 1.
[10] Van Vleck J. H. Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 213.
[11] Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975.
[12] Child M. S., Longuet-Higgins H. C. Phil. Trans. Roy. Soc., 1961, v. A254, p. 259.
[13] Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals. N. Y.—London: Acad. Press, 1970.
[14] Огурцов И. Я. Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по применению физических и математических методов в координационной химии. Кишинев, 1980, 285.
[15] Truax D. R., Geer J. A., Ziegler M. Theor. Chem. Acta, 1974, v. 33, p. 299.
[16] Orgel L. E. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1004.
[17] Blankenship F. A., Belford R. L. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 633.
[18] Clark R. J. H., Machin L. J. J. Chem. Soc., 1963, 4430.
[19] Ozier I., Rosenberg A. Canad. J. Phys., 1973, v. 51, p. 1882.
[20] Morino Y., Uehara H. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4543.

Поступило в Редакцию 2 февраля 1982 г.