

УЧЕТ ЗАПАЗДЫВАЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТЕОРИИ ЭКСИТОННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОЛЕКУЛ

В. А. Морозов

Получены выражения для спектра кругового дихроизма и дисперсии оптического вращения димера с учетом наряду с кулоновским запаздывающего взаимодействия между двумя изолированными дипольными переходами. Показано, что оптическая активность, обусловленная учетом запаздывающего взаимодействия, может иметь такой же порядок величины, как и экситонная оптическая активность, обусловленная кулоновским взаимодействием. Приведены соответствующие спектры кругового дихроизма и кривые дисперсии оптического вращения.

1. В теории оптической активности димеров и полимеров с успехом используют идеи теории экситонов [1]. Оптическая активность димеров по [1] характеризуется равными по величине и противоположными по знаку вращательными силами переходов в экситонные состояния с равными константами затухания. При этом учитывается кулоновское взаимодействие между дипольными переходами в диполь-дипольном приближении. К настоящему времени этот механизм оптической активности считается хорошо понятным и термин «экситонный вклад в оптическую активность» широко употребляется в литературе [2]. Однако, как известно [3, 4], кроме кулоновского взаимодействия между дипольными переходами может иметь место так называемое запаздывающее взаимодействие, обусловленное обменом виртуальными поперечными фотонами. Это запаздывающее взаимодействие до сих пор не учитывалось в теории оптической активности молекул. В настоящей работе будет показано, при каких условиях оно оказывает влияние на основные характеристики оптической активности: дисперсию оптического вращения $\Phi(\omega)$ и спектр кругового дихроизма $\Theta(\omega)$.

2. В работах [5, 6] показано, что обмен виртуальными поперечными фотонами между переходами связан с отличием от нуля недиагональных элементов матрицы затухания для соответствующих состояний.

Пусть волновые функции двух идентичных изолированных частей молекулы, центры тяжести которых расположены на расстоянии $|\mathbf{R}_{12}| = |\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|$ друг от друга, будут $\varphi(r_1)$ и $\varphi(r_2)$, где r_1 и r_2 — радиус-векторы с началами в концах \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 . Перекрыванием волновых функций частей будем пренебрегать. Рассматривая обе части как одну квантовую систему без взаимодействия, получаем систему с тремя нижними уровнями энергии $E_0, E_1 = E_2 = \hbar\omega_0$ и волновыми функциями $\varphi_0(r_1)\varphi_0(r_2), \varphi_1(r_1)\varphi_0(r_2), \varphi_0(r_1)\varphi_1(r_2)$. Матричные элементы дипольного момента $\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2$ ($|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2| = d$) по этим волновым функциям

$$\mathbf{d}_{10,00} \equiv \langle \varphi_1^*(r_1)\varphi_0^*(r_2) | \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 | \varphi_0(r_1)\varphi_0(r_2) \rangle = (\mathbf{d}_1)_{10}, \quad \mathbf{d}_{01,00} = (\mathbf{d}_2)_{10}, \quad (1)$$

и матрица затухания в дипольном приближении

$$\gamma_{mn} = 2\omega_0^3 (3\hbar c^3)^{-1} (\mathbf{d}_1)_{m0} (\mathbf{d}_2)_{n0} \equiv A (\mathbf{d}_1)_{m0} (\mathbf{d}_2)_{n0}; \quad m, n = 10, 01. \quad (2)$$

Матрицу (2) считаем действительной. Можно показать, что учет начальных фаз волновых функций не меняет конечных результатов.

При $\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 = d^2 \cos \alpha \neq 0$ матрица γ_{mn} недиагональна, что означает существование обмена виртуальными поперечными фотонами между изолированными частями молекулы. Таким образом, для учета запаздывающего взаимодействия необходимо иметь, вообще говоря, теорию оптической активности с учетом недиагональной матрицы затухания. Однако в рассматриваемом случае можно выбрать такие линейные комбинации функций $\varphi_1(r_1)\varphi_0(r_2)$ и $\varphi_0(r_1)\varphi_1(r_2)$, которые диагонализуют γ_{mn} . Этими комбинациями оказываются экситонные функции

$$\sqrt{2} \psi_{1,2} = \varphi_1(r_2)\varphi_0(r_2) \pm \varphi_0(r_1)\varphi_1(r_2), \quad (3)$$

где ψ_1 соответствует знак «+», а ψ_2 — знак «-».

Матрица затухания по состояниям (3) имеет вид

$$\gamma_{11} = Ad_{10}^2(1 + \cos \alpha), \quad \gamma_{12} = \gamma_{21} = 0, \quad \gamma_{22} = Ad_{10}^2(1 - \cos \alpha). \quad (4)$$

Таким образом, запаздывающее взаимодействие при использовании (3) проявляется только в различии γ_{11} и γ_{22} .

Вращательные силы для переходов в экситонные состояния (3) приводятся в [1] (с другим знаком).

$$R_{10} = -(4c)^{-1} \omega_0 \mathbf{R}_{12} \cdot (\mathbf{d}_1)_{10} \times (\mathbf{d}_2)_{10} = -R_{20}. \quad (5)$$

При учете диполь-дипольного взаимодействия экситонные уровни энергии будут

$$E_{1,2} = \hbar(\omega_0 \pm W), \quad (6)$$

где $\hbar W$ — интеграл обмена возбуждением (см. [5]), и диагональные матричные элементы оператора взаимодействия полагаются равными нулю.

С учетом (4)–(6) по известным формулам Друде [7] имеем

$$\Phi = N \frac{8\pi\omega_0}{3\hbar c} R_{10} \frac{2\gamma^2(x + W \cos \alpha) \cos \alpha - W(x^2 - W^2 - \gamma^2 \sin^2 \alpha)}{(x^2 - W^2 - \gamma^2 \sin^2 \alpha)^2 + 4\gamma^2(x + W \cos \alpha)^2}, \quad (7)$$

$$\Theta = N \frac{8\pi\omega_0}{3\hbar c} R_{10} \gamma \frac{2W(x + W \cos \alpha) + (x^2 - W^2 - \gamma^2 \sin^2 \alpha) \cos \alpha}{(x^2 - W^2 - \gamma^2 \sin^2 \alpha)^2 + 4\gamma^2(x + W \cos \alpha)^2}, \quad (8)$$

где $x = \omega - \omega_0$, ω — частота падающего света, $\gamma = Ad_{10}^2$, N — число молекул в единице объема. В (7), (8) использовано справедливое вблизи резонанса приближение $(\omega_0 \pm W)^2 - \omega^2 \approx 2\omega_0(\omega_0 \pm W - \omega)$. Как видно из (7), (8), при $\cos \alpha = 0$, $W \neq 0$ имеем чисто экситонную, при $\cos \alpha \neq 0$, $W = 0$ — чисто «запаздывающую» («фотонную»), а при $\cos \alpha \neq 0$, $W \neq 0$ — смешанную оптическую активность.

Рассмотрим конкретный

пример. Пусть \mathbf{R}_{12} направлен

вдоль оси z . Направление \mathbf{d}_1

и \mathbf{d}_2 будем описывать углами θ_1, φ_1 и θ_2, φ_2 . Положим $d = 1D$, $|\mathbf{R}_{12}| = 4\text{\AA}$,

$\omega_0 = 4\pi \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = \theta_1 = 45^\circ$. Тогда при разных θ_2 будем иметь

$$1) \theta_2 = 125^\circ 15', \quad \cos \alpha \approx 0, \quad \tilde{W} \approx 95 \text{ см}^{-1}, \quad R_{10} \approx -6 \cdot 10^{-2} D\mu_0, \quad (9)$$

$$2) \theta_2 = 90^\circ, \quad \cos \alpha \approx 0.5, \quad \tilde{W} \approx 40 \text{ см}^{-1}, \quad R_{10} \approx -7 \cdot 10^{-2} D\mu_0, \quad (10)$$

$$3) \theta_2 = 70^\circ 30', \quad \cos \alpha \approx 0.7, \quad \tilde{W} \approx 0, \quad R_{10} \approx -6 \cdot 10^{-2} D\mu_0. \quad (11)$$

Вращательная сила R_{10} дана в единицах дебай · магнетон.

Зависимости $\Phi(x)$ — штрихованные кривые — и $\Theta(x)$ — сплошные кривые — по (7) и (8) для этих трех ориентаций приведены на рис. 1—3, на которых по оси абсцисс отложена частота x в единицах γ , а по оси ординат — Φ и Θ в единицах $8\pi N \omega_0 D \mu_0' / 3 \cdot 10^2 \hbar c \gamma$.

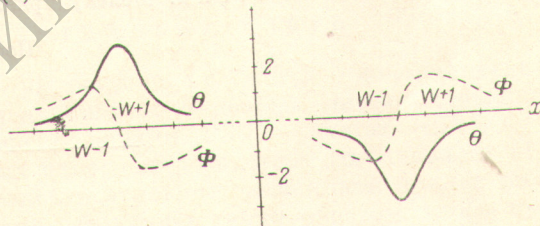


Рис. 1. Экситонная оптическая активность при ориентации 1.

3. Таким образом, запаздывающее взаимодействие в димерах приводит к оптической активности того же порядка величины, что и кулоновское взаимодействие. При чисто запаздывающей активности спектр $\Theta(x)$ и дисперсия $\Phi(x)$ сосредоточены вокруг собственной частоты ω_0 и имеют

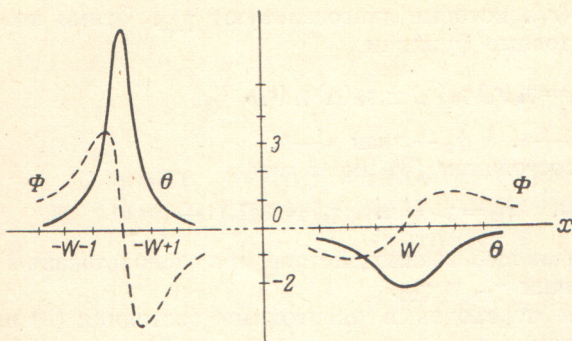


Рис. 2. Смешанная оптическая активность при ориентации 2.

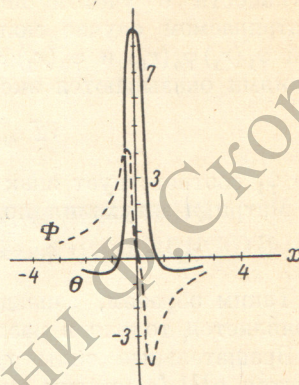


Рис. 3. «Запаздывающая» оптическая активность при ориентации 3.

разные знаки при $x < 0.7 \gamma$, что противоречит известному правилу Натансона о соотношении между поглощением и скоростью света в оптически активном веществе [8]. При наличии кулоновского взаимодействия запаздывающая активность приводит к перераспределению интенсивности $\Phi(\omega)$ и $\Theta(\omega)$ между переходами к экситонным уровням.

Литература

- [1] I. Tinoco Jr. *Rad., Res.*, 20, 133, 1963.
- [2] C. A. Bush, J. Brahm s. *J. Chem. Phys.*, 46, 79, 1967.
- [3] Р. Нокс. Теория экситонов. Изд. «Мир», М., 1966.
- [4] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [5] В. А. Морозов, П. П. Шорыгин. *Опт. и спектр.*, 19, 289, 1965.
- [6] В. А. Морозов. *Опт. и спектр.*, 22, 325, 1967.
- [7] E. U. Condon. *Rev. Mod. Phys.*, 9, 432, 1937.
- [8] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. 644. ГИТТЛ, 1951.

Поступило в Редакцию 3 июля 1973 г.