

ГИРОТРОПИЯ КРИСТАЛЛОВ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ВИБРОННЫМИ ПЕРЕХОДАМИ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

В. И. Бурков, Ю. И. Красилов, В. А. Кизель,
В. А. Мадий и Г. С. Семин

Экспериментально исследованы области аномальной дисперсии и кругового дихроизма слабых вибронных полос, соответствующих переходам с участием колебаний несимметричного типа, в спектрах поглощения кристаллов натрийурилатацетата $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, натрийурилайдетероацетата $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3]$, цезийурилайпропионата $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$ и рубидийурилайпропионата $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$. Во всех исследованных кристаллах обнаружено наличие гиротропии и кругового дихроизма в полосах, соответствующих вибронным переходам на колебательные состояния уранила с симметрией e_{1u}^* ($\nu \sim 260 \text{ см}^{-1}$). Величина сил вращения этих переходов изменяется пропорционально степени понижения симметрии уранилового комплекса от D_{6h} к C_3 . Наблюдаемое поведение гиротропии и кругового дихроизма объясняется наличием вибронного взаимодействия и понижением симметрии уранилового комплекса в исследованных кристаллах до C_3 .

В работе [1] показана исключительная роль вибронных взаимодействий в спектрах поглощения и люминесценции кубических кристаллов уранилов, где проявляются практически все колебания уранилового комплекса, причем переходы с участием колебаний несимметричного типа являются вынужденными электрически дипольными. Учитывая большую величину кругового дихроизма резонансного перехода и, следовательно, соизмеримость матричных элементов $\langle \hat{\rho}_e \rangle$ и $\langle \hat{\rho}_m \rangle$ для этого перехода, а также положение и симметрию соседних электронных состояний, можно ожидать, что указанные взаимодействия играют существенную роль не только в $\langle \hat{\rho}_e \rangle$, но и в $\langle \hat{\rho}_m \rangle$ для переходов с участием колебаний. Последнее обстоятельство может приводить к появлению кругового дихроизма и аномальной дисперсии вращения (ДВ) на этих вибронных полосах.

В работе исследованы области аномальной ДВ и кругового дихроизма слабых полос, соответствующих переходам с участием колебаний несимметричного типа в спектрах поглощения кристаллов натрийурилатацетата $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, натрийурилайдетероацетата $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3]$ и урилайпропионатов цезия $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$ и рубидия $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$. Методики описаны в работах [2-4]. Точность определения угла поворота плоскости поляризации $\sim 0.5'$, степени кругового дихроизма ± 0.02 .

Результаты и обсуждение

На кривой ДВ всех кристаллов, кроме областей сильной аномальной дисперсии, отстоящих от частоты чисто электронного перехода ν_0 на величину $\nu_s = n_s \nu_s^*$, где $\nu_s^* \sim 720 \text{ см}^{-1}$ — частота полностью симметричных колебаний уранила в первом возбужденном состоянии, $n_s = 0 \div 4$ — число квантов, удается выявить области слабой аномальной дисперсии (рис. 1, 2), которые отстоят от ν_s^* на величину $\sim 260 \text{ см}^{-1}$. В спектрах поглощения (рис. 3), в области соответствующего этой частоте деформационного коле-

бания e_{1u}^* (ν_B) [5] обнаружен слабый круговой дихроизм. Очень слабая аномальная дисперсия наблюдается также и в области антистоксова перехода с колебательного уровня типа e_{1u} основного состояния ($\nu_B \sim 270 \text{ см}^{-1}$). Для других электронно-колебательных полос кругового дихроизма, как и аномального хода ДВ, обнаружено не было. Для остальных кристаллов уранилпропионатов [6] такие исследования затруднены из-за малой величины общего вращения.

Основные закономерности возникновения гиротропии кристаллов уранила разобраны в [6]. Показано, что ее можно объяснить в рамках адиа-

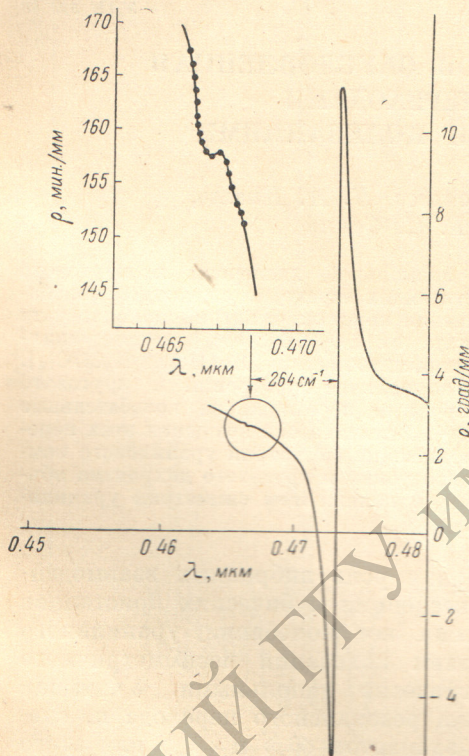


Рис. 1. Слабая аномальная дисперсия вращения в области несимметричного колебания для кристалла $\text{Na} [\text{UO}_2 (\text{CH}_3 \text{COO})_3]$ при $T=80 \text{ К}$.

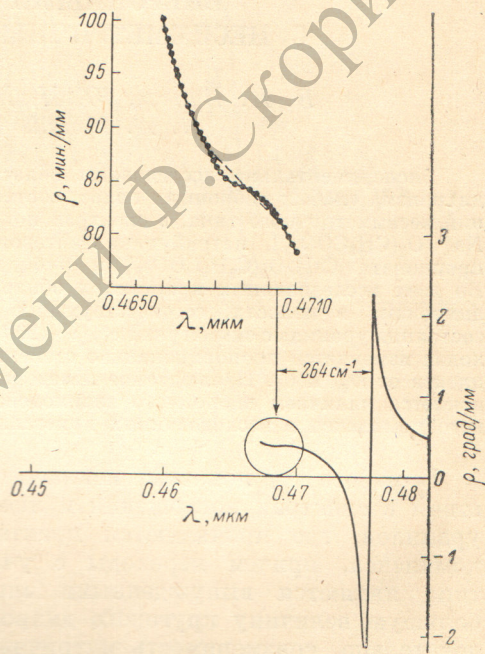


Рис. 2. Слабая аномальная дисперсия вращения в области несимметричного колебания для кристалла $\text{Rb} [\text{UO}_2 (\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$ при $T=80 \text{ К}$.

батического приближения с учетом понижения симметрии уранильного комплекса от D_{6h} до D_{3h} и далее до D_3 (C_3). Однако в этом приближении можно объяснить появление кругового дихроизма для переходов на полностью несимметричные (типа a_{1g}^*) колебательные уровни комплекса симметрии D_{6h} (что хорошо подтверждается экспериментом [6]). Если учесть незначительное понижение симметрии комплекса до C_3 , которое, согласно рентгеноструктурным данным, имеет место, то происходит смешивание всех невырожденных состояний. В этом случае должен наблюдаться круговой дихроизм или аномальная ДВ на переходах типа a_{2u}^* , b_{2u}^* , но не e_{1u}^* , e_{2u}^* . Однако экспериментально оптическая активность на переходах первого типа не была обнаружена.

Причину появления гиротропии полос, соответствующих переходам с участием неполносимметричных колебаний типа e_{1u}^* , следует искать в электронно-колебательном взаимодействии, следуя [1]. Учет вибронных взаимодействий лишь в матричном элементе электрического диполя, связанном с флуктуациями дипольного момента, не приводит к возникновению гиротропии [7], однако в данных кристаллах величины матричных элементов электрического и магнитного диполей для ряда электронных

переходов сравнимы (например, для $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$), что и приводит к большой величине кругового дихроизма. Поэтому необходимо учесть вибронные взаимодействия в обоих матричных элементах. Учитывая преимущественно молекулярный характер гиротропии ураниловых кристаллов, мы попытались использовать подход, предложенный в [8] для органических молекул.

Выражение для силы вращения перехода с нулевого колебательного подуровня (0) основного электронного состояния (N) на i -подуровень возбужденного (K) состояния будет содержать четыре слагаемых [8]

$$R_{K0}^N = \text{Im} \left\{ \langle N^0 | \hat{\mu}_e | K^0 \rangle \langle K^0 | \hat{\mu}_m | N^0 \rangle | \langle 0 | i \rangle |^2 + \sum_r \langle N^0 | \hat{\mu}_e | K^0 \rangle B_r \langle 0 | i \rangle \langle i | Q_r | 0 \rangle + \right. \\ \left. + \sum_r C_r \langle K^0 | \hat{\mu}_m | N^0 \rangle \langle 0 | Q_r | i \rangle \langle i | 0 \rangle + \sum_r \sum_l C_r B_l \langle 0 | Q_r | i \rangle \langle i | Q_l | 0 \rangle \right\}, \quad (1)$$

где

$$\left. \begin{aligned} C_r &= \sum_{S^0} [\lambda_{SK}^r \langle N^0 | \hat{\mu}_e | S^0 \rangle + \lambda_{SN}^r \langle S^0 | \hat{\mu}_e | K^0 \rangle], \\ B_r &= \sum_{S^0} [\lambda_{SK}^r \langle S^0 | \hat{\mu}_m | N^0 \rangle + \lambda_{SN}^r \langle K^0 | \hat{\mu}_m | S^0 \rangle]. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

а $\lambda_{SK}^r = \langle S^0 | \frac{\partial H}{\partial Q_r} | K^0 \rangle (E_K^0 - E_S^0)^{-1}$ описывает вибронное взаимодействие при возбуждении r -нормального колебания. Первое слагаемое описывает гиротропию в адиабатическом приближении [7]. Из схемы электронных уровней уранильного комплекса [9] видно, что λ_{SN}^r на порядок меньше λ_{SK}^r , так как $E_{N^0} - E_{S^0} \gg E_{K^0} - E_{S^0}$. По этой причине смешивание основного состояния A_{1g} и возбужденных за счет вибронного взаимодействия не учитывается (как это делалось нами ранее в [1]).

Тогда (2) упрощается

$$\left. \begin{aligned} C_r &= \sum_{S^0} \lambda_{SK}^r \langle N^0 | \hat{\mu}_e | S^0 \rangle, \\ B_r &= \sum_{S^0} \lambda_{SK}^r \langle S^0 | \hat{\mu}_m | N^0 \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Воспользовавшись выражениями (1) и (3), можно показать, что учет четвертого члена в (1) дает вклад в гиротропию переходов на колебательные подуровни e_{1u}^* ($\nu \approx 260 \text{ см}^{-1}$). Значения C_r и B_r для перехода с e_{1u}^* ($r = e_{1u}$) «флуоресцентной» серии ($A_{1g} \rightarrow A_{2g}$) в рамках симметрии D_{6h} при учете только членов, дающих наибольший вклад, будут пропорциональны

$$\left. \begin{aligned} C_r &\approx \frac{\langle S^0 | \left(\frac{\partial H}{\partial Q_{e_{1u}}} \right)_0 | A_{2g} \rangle \langle A_{1g} | \hat{\mu}_e | S^0 \rangle}{E_{A_{2g}} - E_{S^0}}, \\ B_r &\approx \frac{\langle S^0 | \left(\frac{\partial H}{\partial Q_{e_{1u}}} \right)_0 | A_{2g} \rangle \langle S^0 | \hat{\mu}_m | A_{1g} \rangle}{E_{A_{2g}} - E_{S^0}}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Последнее слагаемое в (1) не равно нулю, если все множители в (4), а также интегралы перекрытия $\langle 0 | Q_r | i \rangle$ и $\langle i | Q_s | 0 \rangle$ не равны нулю.

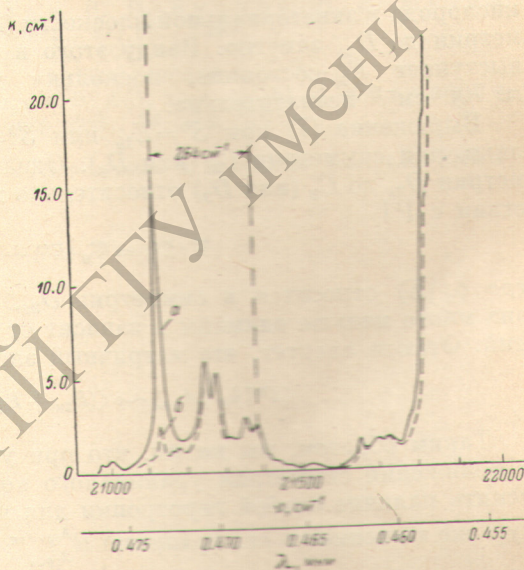


Рис. 3. Спектры поглощения кристалла $\text{Na} [\text{UO}_2 (\text{CH}_3\text{COO})_2]$ в поляризованном по правому (а) и левому (б) кругу свете.

Операторы $(\partial H / \partial Q_{e_{1u}})_0$, $\hat{\mu}_e$ и $\hat{\mu}_m$ при симметрии молекулярного комплекса D_{6h} преобразуются по неприводимым представлениям e_{1u} , E_{1u} , E_{1g} соответственно.

Совместные условия $C_r \neq 0$ и $B_r \neq 0$ будут выполнены в случае, если

$$\Gamma(S^0) = \Gamma(e_{1u}) \times \Gamma(A_{2g}) = \Gamma(E_{1u}), \quad (5)$$

$$\Gamma(S^0) = \Gamma(A_{1g}) \times \Gamma(x, y) = \Gamma(A_{1g}) \times \Gamma(E_{1u}) = \Gamma(E_{1u}), \quad (6)$$

$$\Gamma(S^0) = \Gamma(R_x, R_y) \times \Gamma(A_{1g}) = \Gamma(E_{1g}) \times \Gamma(A_{1g}) = \Gamma(E_{1g}), \quad (7)$$

а для интегралов перекрытия

$$\Gamma(i) = \Gamma(e_{1u}) \times \Gamma(a_{1g}) = \Gamma(e_{1u}) \quad (8)$$

легко видеть, что наиболее подходящими состояниями при симметрии комплекса D_{6h} в качестве перемешивающихся являются состояния типа $S^0 = E_{1u}$, преобразующиеся так же, как x -, y -компоненты полярного вектора, а в качестве колебательных $i = e_{1u}$.

Таким образом, (8) оказывается удовлетворено для переходов на колебательные уровни $i = e_{1u}$ при симметрии D_{6h} и более низкой, а условия (5) и (7) выполняются при наличии примешивающегося состояния $S^0 = E_{1u}$ в рамках симметрии D_{6h} или $S^0 = E^1 = E_{1u} + E_{2g}$ при симметрии D_{3h} .

Поскольку для рассматриваемых кристаллов молекулярный комплекс имеет достаточно сильно различающиеся расстояния между атомами кислорода в экваториальной плоскости (2.21 и 2.76 Å), понижение по симметрии до D_{3h} заметно. Ввиду этого в качестве S^0 -состояния, вероятно, выступает E_{2g} -состояние, поскольку разность энергий $E_{A_{2g}} - E_{E_{2g}} \approx \approx 700 \text{ см}^{-1}$ незначительна.

Выражение (7) при $S^0 = E_{1u}$ или $S^0 = E_{2g}$ может быть удовлетворено лишь при симметрии C_3 (или D_3). Однако степень отклонения ϵ от симметрии D_{3h} до C_3 (или D_3) относительно мала. По этой причине в соответствии с [1]

$$\Psi(E') = \Psi_0(E') + \epsilon A \Psi_0(E''), \quad (9)$$

где $\Psi_0(E)$ относится к симметрии D_{3h} , $\Psi_0(E')$ — к C_3 , A — постоянная, она много меньше единицы и зависит от параметров электронных состояний. Отсюда следует, что матричный элемент

$$\langle S^0 | \hat{\mu}_m | A_{1g} \rangle \sim \epsilon \langle (E_{2u} + E_{1g}) | E_{1g} | A_{1g} \rangle \neq 0. \quad (10)$$

Таким образом, мы видим, что при учете вибронного взаимодействия и понижения симметрии уранильного комплекса до C_3 (D_3) удастся объяснить наличие слабой гиротропии для несимметричных колебаний и такую же зависимость сил вращения $R_{A_{1g}, 0}^{A_{2g}, e_{1u}} \sim \epsilon$, как и для переходов с полностью симметричными колебаниями (см. таблицу).

Значения сил вращения для переходов $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ и $A_{1g} \rightarrow A_{2g} + e_{1u}^*$

Кристаллы	$R_{A_{1g}, 0}^{A_{2g}, 0} \cdot 10^{12}$ CGSE	$R_{A_{1g}, 0}^{A_{2g}, e_{1u}^*} \cdot 10^{14}$ CGSE	$R_{A_{1g}, 0}^{A_{2g}, e_{1u}^*} / R_{A_{1g}, 0}^{A_{2g}, 0}$
$\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	3.0	4.3	$0.7 \cdot 10^{-2}$
$\text{NaUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$	3.0	4.3	$0.7 \cdot 10^{-2}$
$\text{CsUO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$	2.3	2.5	$1.1 \cdot 10^{-2}$
$\text{RbUO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$	1.3	1.3	$1.0 \cdot 10^{-2}$

Несколько неожиданным на первый взгляд является отсутствие заметной гиротропии для переходов с колебаниями уранильного комплекса a_{2u}^* ($\nu_{as} \approx 780 \text{ см}^{-1}$), хотя она может возникать в приближении как первого, так и четвертого слагаемых (1). Нетрудно, однако, показать, что и в том

и в другом случае два сомножителя будут пропорциональны ϵ (например, C_r и B_r отличны от нуля лишь для симметрии C_3), т. е. $R_{A_{1g}, e}^{A_{2g}, a_{2u}} \sim \epsilon^2$. Последнее и приводит к тому, что экспериментально она не обнаруживается.

Для переходов с несимметричными типами колебаний величины сил вращения зависят также от значений $\left(\frac{\partial H}{\partial Q_r}\right)_0$,

$$|\langle 0 | Q_r | i \rangle|^2 \text{ и } (E_k^0 - E_{S_0}^0)^{-2},$$

что и обуславливает малый вклад в гиротропию переходов с колебаниями лигандов. Без существенных изменений предлагаемый подход останется справедливым и при рассмотрении люминесценции, где можно ожидать слабой круговой поляризации для несимметричных колебаний типа e_{1g} .

Литература

- [1] В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. И. Бурков, В. А. Мадий. Опт. и спектр., *32*, 1134, 1972.
- [2] В. А. Кизель, В. Н. Пермогоров. Опт. и спектр., *10*, 541, 1961.
- [3] В. А. Кизель, В. М. Костровский, В. Н. Шамраев. ПТЭ, № 1, 160, 1967.
- [4] В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов. Ж. прикл. спектр., *8*, 1062, 1968.
- [5] Л. В. Володько, А. И. Комяк, Л. Е. Слепцов. Ж. прикл. спектр., *3*, 134, 1965.
- [6] В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. И. Бурков, В. А. Мадий, З. М. Алиханова. Опт. и спектр., *27*, 635, 1969.
- [7] A. Moskowitz. Tetrahedron, *13*, 48, 1961.
- [8] O. E. Weigang. J. Chem. Phys., *43*, 3609, 1965.
- [9] З. М. Алиханова, В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. А. Мадий. Изв. АН СССР, сер. физ., *34*, 572, 1970.

Поступило в Редакцию 8 апреля 1974 г.