

были аппроксимированы гиперболой, так что с учетом п. 2 и (6)–(8) дифракционные потери в (5) для склонов представляются в виде $[(\eta = (\alpha/\epsilon_0) - 1)]$

$$\epsilon_g/\epsilon_0\eta = \kappa = -u + \sqrt{u^2 + c^2}, \quad u = \frac{1}{2}|\xi| - 1 - (d/w_0)^{1/2}, \quad (9)$$

а радиус диафрагмирования из условия $u=0$ ($\kappa=c$)

$$R_d = 1 + R_0 \approx 2[1 + (d/w_0)^{1/2}]. \quad (10)$$

Таким образом, качественная картина дифракции на одномерной несимметричной диафрагме в резонаторе лазера удовлетворительно согласуется с представлением мод резонатора функциями параболического цилиндра вплоть до подавления генерации дифракционными потерями ($\epsilon_d = \alpha - \epsilon_0$), а область существования генерации при дифракции на идеальной одномерной диафрагме ($d \rightarrow 0$) ограничена размером каустических поверхностей.

Диафрагмирование резонатора, как показано в [7], может служить причиной асимметрии нелинейного взаимодействия мод в лазере. В генераторах бегущих волн, например в кольцевых лазерах, несимметричность диафрагмы может приводить дополнительно к невязности направлений, влияющей на процессы конкуренции [8, 9]. В реальных лазерах роль одномерной диафрагмы могут выполнять царапины, микротрещины и др. локальные неоднородности на окнах кювет, фазовых пластинах и др. элементах резонатора.

Автор признателен Э. Е. Фрадкину за ряд ценных замечаний.

Литература

- [1] С. Г. Зейгер, Э. Е. Фрадкин. В сб.: Физика газовых лазеров, 55. Изд. ЛГУ, 1969.
- [2] И. М. Белоусова, Г. Н. Винокуров, О. Б. Данилов, Н. Н. Розанов. ЖЭТФ, 52, 1146, 1967.
- [3] Дж. Бойд, Дж. Гордон. В сб.: Лазеры, 363. ИЛ, М., 1963.
- [4] С. Г. Зейгер, Ю. Л. Климантович, П. С. Ланда, Е. Г. Ларионцев, Э. Е. Фрадкин. Волновые и флуктуационные процессы в лазерах. «Наука», М., 1974.
- [5] У. Лэмб. В сб.: Квантовая оптика и радиофизика. «Мир», М., 1969.
- [6] Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш. Специальные функции. «Наука», М., 1964.
- [7] Г. А. Строковский, Э. Е. Фрадкин. Опт. и спектр., 47, 151, 1979.
- [8] Г. А. Строковский. Опт. и спектр., 46, 429, 1979.
- [9] А. В. Миронов, Г. А. Строковский, Э. Е. Фрадкин. ЖТФ, 48, 2340, 1978.

Поступило в Редакцию 15 февраля 1979 г.

УДК 539.194.01

О ВЕРОЯТНОСТЯХ СИНГЛЕТ-СИНГЛЕТНЫХ $n \rightarrow \pi^*$ -ПЕРЕХОДОВ

С. Рашев, Б. А. Долгих и В. Г. Плотников

В плоских ароматических молекулах (за исключением молекул азаароматических соединений) синглет-синглетные $n \rightarrow \pi^*$ -переходы запрещены в кондоновском приближении и разрешаются за счет электронно-колебательного смешивания $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний. До настоящего времени имеется очень мало работ, в которых производились теоретические вычисления вероятностей $n \rightarrow \pi^*$ -переходов [1, 2]. Поскольку такие вычисления являются необходимым элементом теоретического описания спектральных свойств молекул, мы здесь рассмотрели этот вопрос.

Квадрат дипольного момента запрещенного в кондоновском приближении перехода между электронными состояниями $|0\rangle$ и $|f\rangle$ имеет вид [3]

$$|d_{0f}|^2 = \sum_j (2\mu_j \omega_j)^{-1} \left| \sum_{f'} \left\langle f \left| \left(\frac{\partial U}{\partial Q_j} \right)_0 \right| f' \right\rangle \langle f' | \mathbf{r} | 0 \rangle \Delta_{ff'}^{-1} \right|^2, \quad (1)$$

где μ_j , ω_j и Q_j — приведенная масса, частота и нормальная координата осциллятора молекулы в состоянии $|0\rangle$, колебания которого приводят к смешиванию $|f\rangle$ и $|f'\rangle$ состояний, U — оператор энергии электронно-ядерного взаимодействия, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор электрона, $\Delta_{ff'}$ — разность электронных энергий состояний. Выражение (1) применимо при $\omega_j \ll \Delta_{ff'}$, когда можно ограничиться учетом только электронно-колебательного взаимодействия Герцберга—Теллера [4].

В случае $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в качестве осцилляторов j фигурируют осцилляторы внеплоскостных колебаний, среди которых определяющий вклад вносят внеплоскостные колебания C—H (R—H)-связей в связи с их относительно большой амплитудой. Производная $\frac{\partial U}{\partial Q}$ может быть представлена в виде $\frac{\partial U}{\partial Q_j} = \sum_i \alpha_{ji} \frac{\partial U}{\partial q_i}$, где q_i — естественная координата

колебания i R—H-связи, равная с высокой точностью вследствие большой разницы масс атомов R и H величине смещения атома H из плоскости [1], α_{ji} — матричные элементы преобразования: $Q_j = \sum_i \alpha_{ji} q_i$. В силу ортогональности этого преобразования при пренебрежении дисперсией частот внеплоскостных C—H-колебаний ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с их частотами ($\omega \sim 1000 \text{ см}^{-1}$) [5] выражение (1) преобразуется к виду

$$d_{0f}^2 = (2\mu\omega)^{-1} \sum_i \left| \sum_{f'} \left\langle f \left| \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_0 \right| f' \right\rangle \langle f' | \mathbf{r} | 0 \rangle \Delta_{ff'}^{-1} \right|^2. \quad (2)$$

При учете только одного состояния $|f'\rangle$ ($\pi\pi^*$), ближайшего к $n\pi^*$ -состоянию, для силы осциллятора $n \rightarrow \pi^*$ -перехода имеем

$$f_{n\pi^*} = \frac{E_{n\pi^*} f_{\pi\pi^*}}{2E_{\pi\pi^*} \Delta\mu\omega} \sum_i \left| \left\langle n \left| \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 \right| \pi \right\rangle \right|^2, \quad (3)$$

где $E_{n\pi^*}$ — энергия $n\pi^*$ -состояния, $E_{\pi\pi^*}$ — энергия $\pi\pi^*$ -состояния, Δ — разность энергий этих состояний, $f_{\pi\pi^*}$ — сила осциллятора $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Вычисление матричного элемента в (3) сводится к вычислению двухцентровых интегралов взаимодействия электронной плотности с зарядом ядра атома водорода. Эти интегралы могут быть вычислены в аналитическом виде путем разложения потенциала в ряд по полиномам Гегенбауэра [6] или путем дифференцирования по параметру [7]. Имеем

$$\left. \begin{aligned} \left[2p\pi_a 2s_a z \left| \frac{1}{r_b^3} \right. \right] &= \frac{5}{\alpha\sqrt{3}} \frac{1}{R^3} - \frac{e^{-\alpha R}}{\sqrt{3}} \left(\frac{R\alpha^3}{8} + \frac{3\alpha^2}{4} + \frac{5}{2} \frac{\alpha}{R} + \frac{5}{R^2} + \frac{5}{R^3\alpha} \right), \\ \left[2p\pi_a 2p\sigma_a z \left| \frac{1}{r_b^3} \right. \right] &= \frac{18}{\alpha^2 R^4} - e^{-\alpha R} \left(\frac{R\alpha^3}{8} + \frac{3\alpha^2}{4} + \frac{3\alpha}{R} + \frac{9}{R^2} + \frac{18}{R^3\alpha} + \frac{18}{R^4\alpha^2} \right), \\ \left[2p\pi_a 1s_b z \left| \frac{1}{r_b^3} \right. \right] &= \frac{1}{4} \xi_a^{5/2} \xi_b^{3/2} R^2 (A_1 B_0 + A_2 B_1 + A_0 B_1 + A_1 B_2), \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где α — слэтеровский заряд атома C (гетероатома), $\xi_a = \alpha/2$, ξ_b — слэтеровский заряд атома H, R — расстояние между атомами a и b , A_n и B_n — функции, встречающиеся при вычислении многих квантовохимических интегралов [8]. Интегралы с главным квантовым числом большим двух могут быть вычислены путем дифференцирования (4) по α (ξ_a).

В таблице приведены значения сил осцилляторов $n \rightarrow \pi^*$ -переходов, вычисленные по (3) с использованием двух моделей n -электронов. В первой модели предполагается, что n -электроны полностью локализованы на гетероатоме, и их волновая функция описывается p -атомной орбиталью.

Вычисленные и наблюдаемые (в скобках) значения сил осцилляторов
синглет-синглетных переходов

Молекула	f_{deloc}	f_{loc}	Литература
1	2	3	4
Формальдегид	$4.54 \cdot 10^{-4}$ ($2.4 \cdot 10^{-4}$)	$1 \cdot 10^{-6}$	[9]
Акрелейн	$2.1 \cdot 10^{-4}$ ($\epsilon = 25$)	$1.6 \cdot 10^{-6}$	[10]
Фуран	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$	[11]
<i>n</i> -бензохинон	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	[12]
Хлорбензол	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	[13]

Примечание. $\omega = 1000 \text{ см}^{-1}$; Δ было взято равным $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Значения f_{loc} , соответствующие этой модели, приведены в третьем столбце таблицы.

Во втором случае для волновой функции *n*-(π -) орбитали использовались результаты расчета в приближении CNDO, приведенные в работах, указанных в последнем столбце таблицы. В этой модели учитывается делокализация *n*-электронов. Соответствующие значения $f(f_{deloc})$ приведены во втором столбце таблицы. Силы осцилляторов $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов и энергии $S_{\pi\pi^*}$ и $S_{n\pi^*}$ -состояний были взяты в соответствии с данными [14].

Из данных таблицы можно сделать вывод о том, что для вычисления сил осцилляторов запрещенных $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в карбонильных соединениях необходим учет делокализации *n*-электронов. Только в таком случае может быть получено согласие между экспериментально наблюдаемыми значениями f и теоретически вычисленными. Как было показано в [15], при вычислениях величин спин-орбитального взаимодействия $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний учет делокализации *n*-электронов не приводит к существенным изменениям. Обращает на себя внимание замечное (на порядок) возрастание значения f при переходе от карбонильных соединений к хлорбензолу. Это обусловлено тем, что с ростом главного квантового числа (*n*) возрастает (как $\sim n^2$) величина интегралов взаимодействия типа (4). Значение f $n \rightarrow \pi^*$ -перехода приближается при этом к значению f запрещенных по симметрии $\pi\pi^*$ -переходов. Для хлорбензола значения f в обеих моделях близки. Еще большее значение f получается (в локализованной модели, поскольку расчеты CNDO, по-видимому, не проводились) для бром- и иодбензола. Экспериментальные данные для этих соединений, к сожалению, отсутствуют.

С использованием формулы $\tau_r = 1.5/\nu^2 f$ с [14], где ν — частота (в обратных сантиметрах) перехода, можно оценить значения радиационных времен $S_{n\pi^*}$ -состояний. Для карбонильных соединений они получаются равными $\sim 10^{-5}$ с, что хорошо согласуется с экспериментом [14]. В случае хлорбензола значение τ_r $S_{n\pi^*}$ -состояния составляет $\sim 10^{-6}$ с. Отметим, что оценка τ_r по приведенной формуле возможна в предположении, что молекула в $n\pi^*$ -состоянии имеет плоскостное строение. Отклонения от этого условия могут привести к уменьшению τ_r .

Литература

- [1] J. A. Pople, J. W. Sidman. J. Chem. Phys., 27, 1270, 1957.
- [2] В. А. Килин, А. Ф. Терпугова, Е. И. Чеглоков. Опт. и спектр., 41, 770, 1976.
- [3] A. C. Albrecht. J. Chem. Phys., 37, 156, 1960.
- [4] G. Orlandi, W. Siebrand. J. Chem. Phys., 58, 4513, 1973.
- [5] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. «Наука», М., 1970.
- [6] И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. Физматгиз, М., 1963.
- [7] B. R. Henry, W. Siebrand. J. Chem. Phys., 54, 1072, 1971.
- [8] Ю. А. Кругляк, Д. Р. Уитман. Таблицы интегралов квантовой химии. Изд. ХГУ, Харьков, 1966.