

# ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КР ПОЛНОСИММЕТРИЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ ОЗОНА И ДВУОКСИ АЗОТА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В УФ ОБЛАСТИ

Слепухин А. Ю., Костюченко Л. С.

Развитие метода лазерного дистанционного контроля загрязнений атмосферы на основе спектроскопии комбинационного рассеяния приводит к необходимости получения параметров спектральных линий (частот, интенсивностей, сечений, полуширин и т. п.) компонент атмосферы. Однако для большинства молекул-загрязнителей атмосферы подобная спектральная информация малочисленна особенно для возбуждения в ультрафиолетовой области спектра, в которой метод зондирования достигает наибольшей чувствительности.

В настоящей работе рассмотрена методика теоретического расчета относительных интенсивностей линий комбинационного рассеяния на примере валентных ( $\nu_1''$ ) и деформационных ( $\nu_2''$ ) полносимметричных колебаний молекул озона и двуокиси азота, экспериментальные данные для которых отсутствуют.

В спектре поглощения  $\text{NO}_2$  в УФ области имеется полоса 258—235 нм, соответствующая электронному переходу  ${}^2B_2 \leftarrow {}^2A_1$ , верхнее состояние которого имеет параметры  $r_{\text{NO}} = 1.314 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{ONO} = 121^\circ$  [1],  $\nu_1' = 1156 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2' = 524 \text{ см}^{-1}$  [2]. Поглощению озона в этой области соответствуют две системы полос: Хаггинса (374—300 нм) и Хартли (300—220 нм) [1]. Однако экспериментальные параметры возбужденного электронного состояния имеются только для системы полос Хаггинса  $I_{A_1} \leftarrow I_{A_1} : r_{00} = 1.36 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3 = 102.4^\circ$ ,  $\nu_1' = 607 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2' = 337 \text{ см}^{-1}$  [3]. Для возбуждения спектров КР двуокиси азота можно использовать четвертую гармонику лазера ЛТИПЧ-8 ( $\lambda_0 = 266 \text{ нм}$ ), а для озона — линию  $\lambda_0 = 351.1 \text{ нм}$  аргонового лазера. Эти возбуждающие линии попадают в соответствующие полосы поглощения, но рассеяние будет нерезонансным, поскольку отстройка  $\lambda_0$  от частоты электронного перехода порядка колебательного кванта, что много больше полуширин линий поглощения атмосферных газов ( $0.01\text{--}0.1 \text{ см}^{-1}$ ).

В [4] в гармоническом приближении с учетом смещения нормальных координат при электронном переходе получено выражение для относительных интенсивностей колебательных линий. Для нерезонансного случая формула имеет вид

$$I_{\nu_1''}/I_{\nu_2''} \approx \left( \frac{\nu_0 - \nu_1''}{\nu_0 - \nu_2''} \right)^4 \left( \frac{\nu_1'' \Delta_1}{\nu_2'' \Delta_2} \right)^2 \left( \frac{\nu_{fg} - \nu_0 + \nu_2''}{\nu_{fg} - \nu_0 + \nu_1''} \right)^2, \quad (1)$$

где  $\nu_0$  — частота возбуждающего света;  $\nu_{fg}$  — частота перехода между электронными состояниями  $g$  и  $f$ , равная  $40\,131 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{NO}_2$  и  $28\,447 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{O}_3$  [2, 3];  $\Delta_i$  — элементы матрицы сдвига нормальных координат при электронном переходе  $g \rightarrow f$ . Для нахождения матрицы  $\Delta$  использовано выражение из [5]

$$\Delta = (LJ)^{-1} \Delta R, \quad (2)$$

где  $LJ$  — нормированная матрица форм колебаний в возбужденном электронном состоянии,  $\Delta R$  — столбцовая матрица изменения геометрии молекулы при возбуждении.

Формы колебаний находились путем решения прямой колебательной задачи для возбужденных электронных состояний  ${}^2B_2$  и  ${}^1A_1$  молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_3$  соответственно. Силовые постоянные в этих состояниях были определены из решения обратной колебательной задачи на основании известных частот и геометрических параметров [1-3]. Матрицы кинематических коэффициентов для колебаний  $\nu_1'$  и  $\nu_2'$  типа симметрии  $A_1$  группы  $C_{2v}$  для рассмотренных молекул были найдены с использованием векторов Ельяшевича—Вильсона. Для вычисления последних были получены расчетные формулы, выражающие эти векторы в виде

линейных комбинаций единичных векторов связей. Далее осуществлялся переход к координатам симметрии. С полученной таким образом матрицей кинематических коэффициентов были найдены силовые постоянные в возбужденных состояниях озона и  $\text{NO}_2$  в предположении, что силовые постоянные взаимодействия углов — связь равны нулю. Найденные значения (в  $10^{-6} \text{ см}^{-2}$ )  $(u_{11})^{\text{NO}_2} = 12.59$ ,  $(u_{22})^{\text{NO}_2} = 1.92$ ,  $(u_{11})^{\text{O}_3} = 2.66$ ,  $(u_{22})^{\text{O}_3} = 1.24$  применялись для нахождения форм колебаний. Матрицы  $L^f$  нормированных коэффициентов форм колебаний типа симметрии  $A_1$  в состояниях  ${}^2B_2 \text{ NO}_2$  и  ${}^1A_1 \text{ O}_3$  имеют вид

$$(L^f)^{\text{NO}_2} = \begin{vmatrix} 0.3080 & 0.0481 \\ -0.2725 & 0.3578 \end{vmatrix}, \quad (L^f)^{\text{O}_3} = \begin{vmatrix} 0.3161 & 0.1101 \\ -0.2876 & 0.2562 \end{vmatrix}.$$

Соответствующие матрицы сдвига нормальных координат ( $\Delta_{ij}$  в Å) равны

$$\Delta^{\text{NO}_2} = \begin{vmatrix} 0.3508 \\ 0.2468 \end{vmatrix}, \quad \Delta^{\text{O}_3} = \begin{vmatrix} 0.4001 \\ -0.1949 \end{vmatrix}.$$

Расчет по формуле (1) с использованием значений  $\nu_1'' = 1320 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2'' = 750 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{NO}_2$  дал отношение интенсивностей линий, соответствующих этим колебаниям, равное 4.3. Для озона аналогичное соотношение равно 3.8 ( $\nu_1'' = 1103 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2'' = 701 \text{ см}^{-1}$ ). Данные расчета согласуются с тем, что в колебательных спектрах молекул наиболее интенсивными являются симметричные валентные колебания.

#### Литература

- [1] Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969, с. 771.
- [2] Coon J., Sesani F., Huberman F. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, N 4, p. 1647—1654.
- [3] Brand J., Cross K., Hoy A. — Can. J. Phys., 1978, v. 56, N 3, p. 327—333.
- [4] Ohno K. — Chem. Phys. Lett., 1980, v. 69, N 3, p. 491—494.
- [5] Sharp T., Rosenstock H. — J. Chem. Phys., 1964, v. 41, N 11, p. 3453—3463.

Поступило в Редакцию 26 марта 1984 г.

УДК 535.373.2

Опт. и спектр., т. 59, в. 2, 1985

### ПИКОСЕКУНДНАЯ КИНЕТИКА ОБРАТИМОГО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЛАНТАНОИДОВ

Пятосин В. Е., Красаускас В. В., Цвирко М. П.

Внутримолекулярный перенос энергии (ВПЭ) электронного возбуждения в органических комплексных соединениях лантаноидов является эффективным способом сенсibilизации люминесценции ионов и широко используется в аналитической химии для повышения чувствительности люминесцентных методов анализа РЗЭ [1]. В настоящей работе методом пикосекундной абсорбционной спектроскопии исследованы особенности кинетики процесса ВПЭ при резонансе донорного  $T_1$ -уровня лиганда и акцептирующего  $4f$ -уровня иона и определены константы скорости как прямого ВПЭ от лиганда к иону, так и обратного переноса от иона к лиганду.

Измерения проведены на автоматизированном пикосекундном абсорбционном спектрометре, подробно описанном в [2]. В качестве объектов исследования использованы комплексы туллия с тетратолилпорфином (ТТП), тетрабензопорфином (ТБП) и этиопорфирином I (этио), отличающиеся относительным положением  $T_1$ - и  ${}^3H_4$ -уровней (рис. 1). Энергия  $T_1$ -уровня определена из спектров фосфоресценции комплексов с Gd, измеренных для обезгаженных растворов