

УДК 535.375.01:539.194

Н. Ю. ТРИФОНОВ

МЕТОД РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ И ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ ПРИ РЕЗОНАНСНОМ КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ

(Представлено академиком АН БССР М. А. Ельяшевичем)

При расчете молекулярных спектров резонансного комбинационного рассеяния (РКР) света возникает важная проблема учета вклада в сечение рассеяния промежуточных вибронных уровней. Обычно такой учет сводится к рассмотрению переходов на несколько нижних колебательных уровней резонансного электронного состояния с последующим нахождением параметров сдвига равновесных межъядерных расстояний при возбуждении путем машинного моделирования из условия наилучшего согласования теории с экспериментом. В настоящей работе проведено точное суммирование по всем промежуточным колебательным уровням N полносимметричных мод. Получены формулы, удобные для практического вычисления абсолютных величин безразмерных сдвигов минимума поверхности потенциальной энергии молекулы, а также для определения интенсивности высших возбуждений и составных частот при РКР. Для ряда комбинационно-активных молекул проведены численные расчеты, показывающие хорошее согласие теории с экспериментальными данными.

Интенсивность перехода $\mathbf{v} \rightarrow 0$ между колебательными уровнями основного электронного состояния пропорциональна квадрату матричного элемента тензора поляризуемости молекулы [1], который в приближениях гармоническом, Борна—Оппенгеймера и Кондона может быть записан в виде ($h=1$):

$$\alpha_{\mathbf{v}0} = \text{const} \sum_{\mathbf{m}=0}^{\infty} \frac{\langle \mathbf{v} | \mathbf{m} \rangle \langle \mathbf{m} | 0 \rangle}{\mathbf{v}\mathbf{m} + \sigma} \equiv \text{const} \langle \mathbf{v} | \sigma | 0 \rangle,$$

$$\sigma = \Delta E_{eg} - \nu_0 - i\Gamma_e,$$

где $\mathbf{v} = (v_1, \dots, v_N)$ и $\mathbf{m} = (m_1, \dots, m_N)$ — числа колебательных квантов, возбужденных соответственно в основном g и резонансном e электронных состояниях; ΔE_{eg} — энергия чисто электронного перехода; ν_0 — частота падающего фотона; $\mathbf{v} = (v_1, \dots, v_N)$ — частоты нормальных колебаний в обоих электронных состояниях, причем $\mathbf{v}\mathbf{m} = v_1 m_1 + \dots + v_N m_N$; Γ_e — лорентцева ширина вибронного уровня $e\mathbf{m}$.

С использованием метода когерентных состояний сумма в этом выражении была получена в замкнутом виде [2]:

$$\langle \mathbf{v} | \sigma | 0 \rangle = \int_0^{\infty} d\beta e^{-\beta\sigma} \prod_{i=1}^N \delta_i^{v_i} (v_i!)^{-1/2} \exp[-\delta_i^2 (1 - e^{-\beta v_i})] (1 - e^{-\beta v_i})^{v_i}. \quad (1)$$

Здесь $\delta_i = (v_i \pi)^{1/2} R_i$ — безразмерный параметр сдвига i -й моды; R_i — масс-взвешенное изменение равновесного расстояния между ядрами. При вычислении интеграл переходит в произведение рядов [3]

$$\langle v|\sigma|0\rangle = \left[\prod_{i=1}^N \delta_i^{2i} (v_i!)^{-1/2} e^{-\delta_i^2} \sum_{j_i=0}^{\infty} \delta_i^{2j_i} (j_i!)^{-1} \sum_{k_i=0}^{v_i} (-1)^{k_i} \binom{v_i}{k_i} \right] \times \\ \times \left[\sigma + \sum_{i=1}^N v_i (j_i + k_i) \right]^{-1}, \quad (2)$$

допускающее упрощение в частных случаях. Так, при возбуждении лишь одной моды ($N=1$) выражение (2) преобразуется в известное ранее из литературы [4].

Наличие интегрального представления (1) позволяет получить для матричных элементов $\langle v|\sigma|0\rangle$ рекуррентные соотношения. Именно

$$\langle v_1, \dots, v_i + 1, \dots, v_N | \sigma_i | 0 \rangle = \delta_i (v_i + 1)^{-1/2} (\langle v | \sigma_i | 0 \rangle - \\ - \langle v | \sigma_i + 1 | 0 \rangle), \quad (3)$$

причем $\sigma_i = \sigma/v_i$. В одномерном случае эти рекуррентные соотношения сводятся к приведенной в [5].

Интенсивность I_v линии РКР, соответствующей возбуждению v_1 квантов 1-й нормальной моды, v_2 — 2-й и т. д., связана с матричным элементом $\langle v|\sigma|0\rangle$ (отвлекаясь от температурного множителя и неоднородного спектрального уширения) следующим образом:

$$I_v = \text{const} (v_0 - v)^4 |\langle v|\sigma|0\rangle|^2. \quad (4)$$

С учетом равенства (4) из отношения измеренных интенсивностей при различных наборах v (обычно используются первое возбуждение и основное колебание) получаются выражения для определения параметров геометрических изменений молекулы — абсолютных значений безразмерных сдвигов δ_i по каждой из нормальных координат. По найденным величинам сдвигов можно рассчитать интенсивность линий более высоких возбуждений и составных частот. В зависимости от соотношения величин сдвигов δ , соответствующих каждой моде, и чисел v возбужденных квантов промежуточных состояний амплитуды $\langle v|\sigma|0\rangle$ находятся как непосредственно по формулам (1) — (2), так и с использованием рекуррентных соотношений (3). Отметим, что при этом мы утрачиваем возможность применения полученных формул для расчета спектров возбуждения, потому что из последующих выражений выпадает константа пропорциональности, входящая в (4) и выражающая зависимость от частоты лазера.

Сравнение с экспериментами проводилось в предельных случаях малых [2] и больших [6] абсолютных значениях сдвигов, что значительно упрощает приведенные выражения. Рассчитанные спектры РКР ряда веществ, относящихся к разным классам, обнаруживают хорошее согласие с экспериментальными. При этом если в спектре РКР присутствует до-

Сравнение рассчитанных и измеренных относительных интенсивностей высших возбуждений и составной частоты в спектре РКР

Отнесение	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	
		эсп.	теор.
3v ₁	1000	0,06	0,12
4v ₁	1330	0,03	0,065
v ₁ +v ₃	722	0,04	0,056

статочной длинной прогрессия высших возбуждений (свидетельство значительной величины сдвига, отвечающего данной моде), то в получающиеся формулы не входит параметр σ . Это означает, в частности, что оценка величины сдвига, производимая по ним, не зависит от неопределенности в выборе значений ширин вибронных уровней Γ_{em} .

В качестве примера приведем результаты расчета спектра РКР иона $[\text{FeCl}_4^-]$, полученного растворением $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ в нитрометане. Ширина чисто электронного перехода с переносом заряда ${}^6T_2 \rightarrow {}^6A_1$ равна 365 нм [7]. Спектр РКР [8] возбуждался с помощью лазерной линии 363,8 нм. При этом в спектре обнаруживалась прогрессия $\nu_1\nu_1$ полносимметричного валентного колебания $\text{Fe}-\text{Cl}$ $\nu_1(a_1) = 334,2 \text{ см}^{-1}$ вплоть до значения $\nu_1 = 4$. Было отмечено также неполносимметричное колебание $\nu_3(t_2)$, а также составная частота $\nu_1 + \nu_3$. Наличие в спектре такого набора линий позволило вычислить безразмерные сдвиги по нормальным координатам, соответствующим этим двум модам. Они оказались равными $\delta_1^2 \simeq 6,8$ и $\delta_3^2 \simeq 0,51$. Рассчитанные с использованием полученных значений сдвигов межъядерных расстояний величины относительных интенсивностей высших возбуждений и составной частоты приведены в таблице. Видно, что, хотя применение используемого метода для расчета неполносимметричного колебания (ν_3) нуждается в дополнительном обосновании, совпадение рассчитываемых интенсивностей с экспериментальными достаточно хорошее.

Автор глубоко благодарен Е. В. Докторову за постоянные плодотворные обсуждения.

Summary

The dimensionless excited state displacements of the equilibrium internuclear distances, and overtone and combination band intensities in the resonance Raman spectra are obtained with the exact summation over all intermediate levels.

Литература

1. Шорыгин П. П.—УФН, 1973, т. 109, № 2, с. 293—332; Tang J., Albrecht A. C.— In: Raman Spectroscopy/Ed. Szymanski H. A. N. Y.: Plenum, 1970, vol. 2, p. 33—68.
2. Докторов Е. В., Малкин И. А., Манько В. И., Трифонов Н. Ю.—Краткие сообщения по физике, 1981, № 10, с. 34—39.
3. Трифонов Н. Ю.— В сб.: Проблемы создания и применения в народном хозяйстве лазерной и оптико-электронной техники/Белцентрнотинформ. Мн., 1982, ч. 1, с. 80—81.
4. Презм Р.—Тр. ИФА АН ЭССР, 1963, № 20, с. 114—121.
5. Hassing S., Mortensen O. S.— In: Adv. Infrared Raman Spectroscopy/Eds. Clark R. J. H., Hester R. E. L.: Heyden, 1980, vol. 6, p. 1—60.
6. Трифонов Н. Ю., Докторов Е. В.— В сб.: Совещание по спектроскопии КР (Шушенское, 24—28 мая 1983 г.).—Красноярск: ИФ СОАН СССР, 1983, с. 58—59.
7. Bird V. D., Day P.—J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, N 1, p. 392—403.
8. Clark R. J. H., Dines T. J.—Chem. Phys., 1982, vol. 70, N 3, p. 269—273.