

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.338.4

## ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

*М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин*

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	193
2. Уравнение Шрёдингера для молекулы . . . . .	194
3. Форма полос поглощения и излучения молекул (теория) . . . . .	197
а) Основная модель (199). б) Отклонения от основной модели (202). 1) Изменения собственных частот и системы нормальных координат (202). 2) Запрещенные переходы (204).	
4. Сравнение теории с опытом . . . . .	204
а) Основные выводы теории (204). б) Применение теории электронно-колебательных спектров для интерпретации экспериментальных данных (207). 1) Углеводороды (207). 2) Красители (209).	
5. Проблема ширины электронно-колебательной линии . . . . .	209
а) Механизмы уширения спектральной линии (210). 1) «Мягкие» колебания (210). 2) Фононы (210). 3) Неоднородное уширение (211). 4) Стереоиomerизация (211). 5) Взаимодействие с другими электронными состояниями (211).— б) Обсуждение экспериментальных данных (212).	
6. Адиабатическая теория и межмолекулярные взаимодействия . . . . .	215
а) Колебательная структура спектров кругового дихроизма (215). б) Электронно-колебательные взаимодействия в димерах (218). в) Ширина полосы излучения эксимеров (219).	
7. Безызлучательные переходы . . . . .	222
8. Заключение . . . . .	225
Цитированная литература . . . . .	227

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к проблеме электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул постоянно растет. Это вызвано самыми разными причинами — использованием органических красителей в лазерной технике и в кинофототехнике, широким использованием оптических методов в химии и биологии, бурным развитием исследований по выяснению молекулярных механизмов фотосинтеза, зрения, повреждения клеток под действием излучения и т. д.

В целом проблема имеет необозримое множество различных аспектов. Один из наиболее общих аспектов, существенный для самых разных приложений, состоит в выяснении роли электронно-колебательных взаимодействий в различных спектральных и других свойствах, связанных с возбужденными электронными состояниями.

Целью настоящего обзора является систематическое изложение теории электронно-колебательных взаимодействий в многоатомных молекулах и ее сравнение с экспериментом. Часть рассматриваемых вопросов

тесно примыкает к теории спектров примесных центров в кристаллах, подробно изложенной в ряде обзоров и монографий<sup>1-5</sup>. При рассмотрении примесных центров в кристаллах, однако, основное внимание уделяется взаимодействию примесной молекулы с колебаниями решетки. Мы, напротив, сконцентрируем свое внимание на внутримолекулярных колебаниях, которые играют определяющую роль в большинстве случаев. Проблема электронно-колебательных спектров многоатомных молекул была затронута сравнительно недавно в обзоре<sup>6</sup>. Мы дадим значительно более полное изложение этого вопроса, а также обзор экспериментальных данных. Кроме того, мы рассмотрим целый ряд других аспектов проблемы электронно-колебательного взаимодействия — механизмы уширения линий, спектры кругового дихроизма, люминесценция эксимеров, безызлучательные переходы.

В ходе изложения будет повсеместно проводиться разделение выводов, строго следующих из общего рассмотрения, от различных модельных представлений, основанных на экспериментальных данных, полученных для конкретных классов молекул. Основой такого общего рассмотрения электронно-колебательных взаимодействий является адиабатическая теория, использующая единственный универсальный малый параметр молекулы — параметр Борна — Оппенгеймера  $\kappa = (m/M)^{1/4}$ , где  $m$  — масса электрона и  $M$  — характерная масса ядра. На целом ряде примеров будет показана эффективность использования адиабатической теории для получения обоснованных теоретических результатов и оценок.

Несколько слов о структуре статьи. Она написана с таким расчетом, что читатель, интересующийся лишь традиционными приложениями теории, может сразу обращаться к гл. 4, 5 и 7, где кратко резюмированы основные выводы теории (изложенной в гл. 2 и 3) и обсуждается экспериментальная ситуация. В гл. 6 изложены результаты применения адиабатической теории электронно-колебательных взаимодействий к исследованию некоторых специфических эффектов межмолекулярных взаимодействий. Экспериментальные данные обсуждаются там в конце каждого из разделов.

## 2. УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ

Важнейшим обстоятельством, следующим из малости величины  $\kappa = (m/M)^{1/4}$ , является справедливость *адиабатического приближения*. Для того чтобы наше рассмотрение было последовательным, мы проведем здесь оценки, показывающие область применимости адиабатического приближения, хотя этот вопрос рассматривался в многочисленных обзорах и монографиях (см., например, 7).

Запишем гамильтониан молекулы:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + U(r, q), \quad (1)$$

где  $\hat{T}_e$  и  $\hat{T}_N$  — операторы кинетической энергии электронов и ядер соответственно, а  $U(r, q)$  — полная потенциальная энергия молекулы, зависящая от совокупности электронных ( $r$ ) и ядерных ( $q$ ) координат.

Волновая функция записывается в виде

$$\Psi(r, q) = \psi(r, q) \phi(q).$$

Мы не предполагаем пока никаких свойств функций  $\psi(r, q)$  и  $\phi(q)$ , так что такая запись является совершенно общей.

Уравнение Шрёдингера будет иметь вид

$$\phi \hat{T}_e \psi + \hat{T}_N \phi \psi + U \phi \psi = E \phi \psi. \quad (2)$$

Введем оператор  $\hat{L}$ , определяемый из следующего равенства:

$$\hat{L}\psi\varphi = \hat{T}_N\psi\varphi - \psi\hat{T}_N\varphi. \quad (3)$$

Подставив  $\hat{T}_N\psi\varphi$  из (3) в (2) и поделив обе части уравнения на  $\psi\varphi$ , получим

$$\frac{1}{\psi} \hat{T}_e\psi + U + \frac{1}{\psi\varphi} \hat{L}\psi\varphi = E - \frac{1}{\varphi} \hat{T}_N\varphi.$$

Обозначим правую часть этого равенства, которая зависит только от ядерных координат  $q$ , через  $V(q)$ , тогда получим

$$\left( \hat{T}_e + U + \frac{1}{\varphi} \hat{L}\varphi \right) \psi = V\psi, \quad (4)$$

$$(\hat{T}_N + V)\varphi = E\varphi. \quad (5)$$

Уравнения (4), (5) полностью тождественны исходному уравнению Шрёдингера  $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ . Они лишь переписаны для новых формально введенных функций  $\psi(r, q)$  и  $\varphi(q)$ .

Адиабатическому приближению отвечает пренебрежение в уравнении (4) членом  $(1/\varphi) \hat{L}\varphi$ , называемым оператором неадиабатичности.

Система адиабатических уравнений имеет вид

$$[\hat{T}_e + U(r, q)]\psi_f = V_f(q)\psi_f, \quad (6)$$

$$[\hat{T}_N + V_f(q)]\varphi_{fn} = E_{fn}\varphi_{fn}. \quad (7)$$

Решение электронного уравнения Шрёдингера (6) дает систему электронных волновых функций и уровней энергии, зависящих от ядерных координат  $q$  как от параметров. Электронная энергия  $V_f(q)$  служит потенциальной функцией для движения ядер. Полная волновая функция в адиабатическом приближении есть произведение

$$\Psi_{fn}(r, q) = \psi_f(r, q)\varphi_{fn}(q). \quad (8)$$

Для выяснения условий, при которых справедливо адиабатическое приближение, необходимо вычислить поправки к электронной энергии и волновой функции, появляющиеся при учете оператора неадиабатичности в уравнении (4). При этом будем пометать собственные функции уравнения (6) индексом «0», а интегрирование по электронным координатам будем символически обозначать угловыми скобками. Вычислим матричный элемент \*)

$$\left\langle \psi_f^{(0)} \left| \frac{1}{\varphi} \hat{L}\varphi \right| \psi_f^{(0)} \right\rangle = \left\langle \psi_f^{(0)} \left| \frac{1}{\varphi} \hat{T}_N\varphi \right| \psi_f^{(0)} \right\rangle - \langle \psi_f^{(0)} | \psi_f^{(0)} \rangle \frac{1}{\varphi} \hat{T}_N\varphi.$$

Учитывая, что  $T_N = -\sum_q \frac{\hbar}{2M} \frac{\partial^2}{\partial q^2}$ , получим

$$\left\langle \psi_f^{(0)} \left| \frac{1}{\varphi} \hat{L}\varphi \right| \psi_f^{(0)} \right\rangle = \langle \psi_f^{(0)} | \hat{T}_N | \psi_f^{(0)} \rangle - \sum_q \frac{\hbar^2}{M} \frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial q} \left\langle \psi_f^{(0)} \left| \frac{\partial \psi_f^{(0)}}{\partial q} \right\rangle. \quad (9)$$

Заметим, что при всех  $q$  тождественно выполняется условие нормировки электронных волновых функций

$$\langle \psi_f^{(0)} | \psi_f^{(0)} \rangle = \delta_{ff'}.$$

\*) Мы предполагаем, что волновые функции всегда действительны (отсутствует магнитное поле).

Продифференцировав это равенство по  $q$  при  $f = f'$ , получим

$$\left\langle \psi_f^{(0)} \left| \frac{\partial \psi_f^{(0)}}{\partial q} \right. \right\rangle = 0.$$

Поэтому поправка первого порядка к электронной энергии, даваемой уравнением (6), есть

$$V_f^{(1)} = \langle \psi_f^{(0)} | \hat{T}_N | \psi_f^{(0)} \rangle. \quad (10)$$

Для оценки матричных элементов типа (9), (10) следует учитывать то обстоятельство, что электронная волновая функция при изменении ядерных координат существенным образом меняется на расстояниях порядка межъядерных,  $a$ :

$$\frac{\partial \psi_f}{\partial q} \sim \frac{\psi_f}{a}.$$

Отсюда следует, что

$$\left| \frac{V_f^{(1)}}{V_f^{(0)}} \right|_1 \sim \kappa^4. \quad (11)$$

Однако даже эта, сама по себе малая поправка к электронной энергии еще не нарушает адиабатического приближения, так как величина  $V_f^{(1)}$  полностью определяется, если известно решение только электронного уравнения Шрёдингера (6). Адиабатическое приближение при рассмотрении электронной энергии нарушается лишь во втором порядке теории возмущений. Соответствующая поправка к энергии имеет вид

$$V_f^{(2)} = \sum_{f'}' \left| \langle \psi_f^{(0)} | \hat{T}_N | \psi_{f'}^{(0)} \rangle - \sum_q \frac{\hbar^2}{M} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial q} \left\langle \psi_f^{(0)} \left| \frac{\partial \psi_{f'}^{(0)}}{\partial q} \right. \right\rangle \right|^2 / (V_f^{(0)} - V_{f'}^{(0)}). \quad (12)$$

Учитывая, что колебательная волновая функция меняется на расстояниях порядка амплитуды ядерных колебаний  $l$  ( $l \sim \kappa a$ ), получим

$$\frac{\partial \Phi}{\partial q} \sim \frac{\Phi}{\kappa a}, \quad (13)$$

откуда имеем (считая, что  $V_f^{(0)} - V_{f'}^{(0)} \sim \hbar \omega_e$ , где  $\omega_e$  — характерная частота электронных переходов)

$$\left| \frac{V_f^{(2)}}{V_f^{(0)}} \right| \sim \kappa^6. \quad (14)$$

При вычислении поправки к электронной волновой функции неадиабатический член появляется уже в первом порядке теории возмущений:

$$\psi_f^{(1)} = \sum_{f'}' \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{T}_N | \psi_{f'}^{(0)} \rangle - \sum_q \frac{\hbar^2}{M} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial q} \left\langle \psi_f^{(0)} \left| \frac{\partial \psi_{f'}^{(0)}}{\partial q} \right. \right\rangle}{V_f^{(0)} - V_{f'}^{(0)}} \psi_{f'}^{(0)}. \quad (15)$$

Поправка  $\psi_f^{(1)}$  имеет порядок величины

$$|\psi_f^{(1)}| \sim \kappa^3. \quad (16)$$

Таким образом, адиабатическое приближение справедливо с точностью до членов пятого порядка (включительно) по  $\kappa$  для электронной энергии и членов второго порядка для волновой функции.

Это утверждение, однако, справедливо не для всех значений ядерной координаты. Нельзя забывать, что неадиабатические поправки (12) и (15) содержат в знаменателе зависящие от  $q$  разности  $V_f^{(0)} - V_{f'}^{(0)}$ , которые могут при некоторых  $q$  оказаться весьма малыми. Поэтому вблизи точек

пересечения электронных термов адиабатическое приближение вообще не работает. Более того, возможны случаи, когда электронные термы близко расположены друг к другу практически при всех  $q$ . Тогда необходимо специальное рассмотрение, которое не базировалось бы на теории возмущений, неприменимой в этом случае. В настоящем обзоре мы ограничимся в основном изложением теории электронно-колебательных спектров в адиабатическом приближении. Вопросы, связанные с нарушением адиабатического приближения, наиболее полно рассмотрены в работе <sup>8</sup>.

Значение адиабатической теории не ограничивается выяснением того, когда полная волновая функция может быть представлена в виде (8). Использование малого параметра  $\kappa = (m/M)^{1/4}$  позволяет, при вычислении тех или иных характеристик в адиабатическом приближении, выделить члены, дающие наибольший вклад и оценить порядок величины следующих членов разложения. Во многих случаях при рассмотрении спектральных проявлений электронно-колебательного взаимодействия можно ограничиться так называемым грубым адиабатическим приближением, в котором полная волновая функция представляется в виде

$$\Psi_{fn}(r, q) = \psi_f(r, q_0) \varphi_{fn}(q),$$

где  $q_0$  — фиксированное значение колебательных координат. Использование точных адиабатических волновых функций в виде (8) отвечает учету следующих членов разложения по малому параметру  $\kappa$  и дает в большинстве случаев лишь малые добавки к искомым величинам. Следует подчеркнуть, однако, что существует целый ряд ситуаций, в которых использование грубого адиабатического приближения оказывается совершенно недостаточным и приходится учитывать следующие члены адиабатического разложения. Эти ситуации будут специально рассмотрены ниже (см. гл. 3, 6 и 7).

### 3. ФОРМА ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛ (ТЕОРИЯ)

Как уже отмечалось во введении, вопрос о распределении интенсивности в электронно-колебательном спектре рассматривался во многих обзорах <sup>1-5</sup> применительно к спектрам примесных центров в кристаллах.

В настоящем обзоре мы ограничимся рассмотрением лишь тех формул, которые существенны при анализе внутримолекулярных колебаний.

Под действием электромагнитного поля световой волны в молекуле возможны переходы как между колебательными подуровнями одного и того же электронного состояния, так и между электронно-колебательными (вибронными) уровнями различных электронных состояний. Нас будет интересовать второй тип переходов. Если  $\hat{\mu}$  — оператор электрического дипольного момента, то вероятность перехода между стационарными состояниями  $\psi_g \varphi_{gn_g} \xrightarrow{\hat{\mu}} \psi_u \varphi_{un_u}$ , где  $g$  — основное электронное состояние,  $u$  — возбужденное, определяется в адиабатическом приближении квадратом матричного элемента

$$|\langle n' | \mu_e(q) | n \rangle|^2, \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} \mu_e(q) &= \langle \psi_u(r, q) | \hat{\mu} | \psi_g(r, q) \rangle, \\ |n\rangle &\equiv \varphi_{gn_g}, \quad |n'\rangle \equiv \varphi_{un_u}. \end{aligned} \quad (18)$$

Ясно, что если температура не равна нулю, то вклад в поглощение (излучение) одной и той же энергии могут давать переходы с различных колебательных уровней начального состояния. Поэтому для получения выражения, описывающего вероятность переходов с поглощением (излучением),

фиксированного значения энергии  $\hbar\omega$ , формулу (17) следует усреднить по начальным состояниям и просуммировать по конечным, учитывая закон сохранения энергии. Тогда для поглощения имеем \*)

$$\mathcal{K}_a(\omega) = K_a \sum_{n, n'=0}^{\infty} P_n |\langle n' | \mu_e(q) | n \rangle|^2 \delta(E_{un} - E_{gn} - \hbar\omega); \quad (19)$$

соответственно для излучения

$$\mathcal{K}_r(\omega) = K_r \sum_{n, n'=0}^{\infty} P_{n'} |\langle n | \mu_e(q) | n' \rangle|^2 \delta(E_{gn} - E_{un} + \hbar\omega). \quad (20)$$

В этих формулах  $P_n$  — больцмановские факторы усреднения по начальным состояниям,  $K$  — константы, в которые мы будем далее включать все несущественные постоянные множители. Зависимость величины  $\mathcal{K}$  от  $\omega$  дает форму полос поглощения и испускания.

Вообще говоря, если мы хотим вычислить форму полосы строго в рамках адиабатического приближения, то мы должны учесть разложение  $\mu_e(q)$  до второго порядка по  $q$ , а функции  $\varphi_{fn}(q)$  вычислять, решая уравнение Шрёдингера колебательной задачи (7), разлагая  $V_f(q)$  до пятого порядка по  $q$  включительно:

$$\mu_e(q) = \mu_e(q_0) + \sum_q \left. \frac{\partial \mu_e}{\partial q} \right|_{q=q_0} \Delta q + \dots, \quad (21)$$

$$V_f(q) = V_f(q_0) + \sum_q \left. \frac{\partial V_f}{\partial q} \right|_{q=q_0} \Delta q + \frac{1}{2} \sum_q \sum_{q'} \left. \frac{\partial^2 V_f}{\partial q \partial q'} \right|_{q=q_0, q'=q_0} \Delta q \Delta q' + \dots, \quad (22)$$

где  $q_0$  — равновесные положения ядерных координат для любого, но фиксированного электронного состояния.

Приближение, при котором ограничиваются нулевым порядком разложения  $\mu_e(q)$ , т. е.  $\mu_e(q) = \mu_e(q_0)$ , называется *кондоновским*. Оно означает рассмотрение вероятности перехода между различными электронными состояниями в рамках грубого адиабатического приближения. Отметим, что поскольку оператор кинетической энергии ядер имеет порядок  $\hbar\omega_e \kappa^2$ , то учет члена, содержащего вторую производную по  $q$  в разложении (22), необходим, так как она также имеет порядок  $\hbar\omega_e \kappa^2 \sim \hbar\Omega$  ( $\Omega$  — характерная частота колебаний ядер). Если мы ограничимся этим членом, то колебательные волновые функции, которые при этом получаются, называются функциями гармонического приближения. В рамках этих приближений квадрат матричного элемента, фигурирующего в (19) и (20), будет иметь вид  $|\mu_e(q_0)|^2 \langle n' | n \rangle^2$ . Предположим, что мы вычислили  $\mathcal{K}_a(\omega)$  и  $\mathcal{K}_r(\omega)$ , используя этот матричный элемент. Поправки к этим выражениям за счет разложения  $\mu_e(q)$  по степеням  $q - q_0$ , т. е. отклонение от кондоновского приближения и учет следующих членов разложения  $V_f(q)$  (ангармонизм), как следует из общего рассмотрения, проведенного во введении, будут иметь малость порядка  $\kappa$  и выше. Так, например, учет первого члена разложения  $\mu_e(q)$  и третьего члена разложения  $V_f(q)$  дает поправки первого порядка по  $\kappa$ . Между ними имеется, однако, различие. Что касается ангармонизма, то эта поправка всегда выступает на фоне главного вклада и для процессов поглощения и излучения, в которых, как правило, затрагиваются не слишком высокие колебательные уровни как основного, так и возбужденного электронных состояний, в большинстве случаев может

\*) Под величинами  $\mathcal{K}_a$  и  $\mathcal{K}_r$  понимаются не сами интенсивности поглощения  $I_a$  и испускания  $I_r$ , а приведенные величины  $\mathcal{K}_a = I_a/\omega$ ,  $\mathcal{K}_r = I_r/\omega^4$ .

не учитываться. Анггармонизм становится весьма существенным при рассмотрении процессов с участием высоко расположенных колебательных уровней, т. е. там, где амплитуды колебаний, соответствующие данному уровню, намного превышают амплитуды нулевых колебаний. Это имеет место при рассмотрении безызлучательных электронных переходов (см. гл. 7).

Поправка за счет отклонения от кондоновского приближения также имеет порядок малости  $\kappa$ , но здесь ситуация иная. Дело в том, что матричный элемент  $\mu_e(q_0)$  может иметь численную малость по случайным причинам, например, он может быть равен нулю по симметрии (запрещенные переходы). Тогда вклад в  $\mathcal{H}(\omega)$  за счет разложения  $\mu_e(q)$  уже не выступает на фоне главного, а оказывается первым ненулевым членом.

а) Основная модель. Итак, рассмотрим прежде всего выражения (19), (20) в рамках следующей модели (основная модель):

1) Ограничимся нулевым членом разложения  $\mu_e(q)$  по  $q$  (кондоновское приближение).

2) В разложении  $V_g(q)$  и  $V_u(q)$  ограничимся членами второго порядка по  $q$  (гармоническое приближение).

3) Будем полагать, что единственным следствием электронного возбуждения для ядерной подсистемы является сдвиг равновесного положения нормальных координат, изменениями же собственных частот и самой системы нормальных координат будем пренебрегать.

Здесь следует подчеркнуть, что первые два предположения основной модели основаны на разложении по  $\kappa$  и справедливы практически всегда для излучательных переходов, за исключением специального случая запрещенных переходов. Третье же предположение является совершенно произвольным, так как оно не основано на разложении по единственному малому параметру  $\kappa$  и отклонения от него могут оказать существенное влияние на форму полос.

Гамильтонианы колебательной задачи в рамках указанных приближений имеют вид

$$\hat{\mathcal{H}}_g = \hat{T}_N + \frac{1}{2} \sum_k M_k \Omega_k^2 Q_k^2, \quad (23)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_u = \hat{T}_N + \frac{1}{2} \sum_k M_k \Omega_k^2 (Q_k - \Delta Q_k^{(0)})^2 + \hbar \omega_{ug}, \quad (24)$$

где  $\hbar \omega_{ug}$  — энергия чисто электронного перехода, суммирование по  $k$  означает суммирование по всем нормальным колебаниям,  $M_k$ ,  $\Omega_k$ ,  $Q_k$  — приведенные массы, собственные частоты и нормальные координаты соответственно. Через  $\Delta Q_k^{(0)}$  обозначено изменение равновесного положения вдоль  $k$ -й нормальной координаты при электронном возбуждении.

Выражение для формы полосы поглощения имеет вид

$$\mathcal{K}_a(\omega) = K_a |\mu_e|^2 \sum_{n, n'} P_n |\langle n' | n \rangle|^2 \delta(E_{un'} - E_{gn} - \hbar \omega). \quad (25)$$

Из вида гамильтонианов (23) и (24) сразу следует, что фактор Франка — Кондона  $|\langle n' | n \rangle|^2$ , определяющий в кондоновском приближении форму полосы, разбивается на произведение факторов для каждого нормального колебания

$$|\langle n' | n \rangle|^2 = \prod_k |\langle n'_k | n_k \rangle|^2, \quad (26)$$

причем

$$\langle n_k | n'_k \rangle = \int dQ_k \xi_{n_k}(Q_k) \xi_{n'_k}(Q_k - \Delta Q_k^{(0)}), \quad (27)$$

где  $\xi$  — волновые функции гармонических осцилляторов. Введем величины  $v_k = n'_k - n_k$ , тогда для  $\mathcal{K}_a(\omega)$  имеем

$$\mathcal{K}_a(\omega) = K_a |\mu_e|^2 \sum_{v=-\infty}^{+\infty} \delta(\omega_{ug} + \sum_k \Omega_k v_k - \omega) W_v, \quad (28)$$

где

$$W_v = \prod_k W_{v_k} = \prod_k (1 - \alpha_k) \sum_{n_k=0}^{\infty} \alpha_k^{n_k} |\langle n_k + v_k | n_k \rangle|^2, \quad (29)$$

причем  $\alpha_k = \exp(-\hbar\Omega_k/kT)$ .

Рассмотрим сначала случай  $v_k \geq 0$ . Записав функции  $\xi(Q)$  в явном виде через полиномы Эрмита (см., например, <sup>9</sup>) и воспользовавшись формулой (7.377) из <sup>10</sup>, получим выражение для квадрата интеграла перекрывания

$$|\langle n_k + v_k | n_k \rangle|^2 = e^{-y_k^2} \frac{n_k!}{(n_k + v_k)!} y_k^{2v_k} [L_{n_k}^{v_k}(y_k^2)]^2, \quad (30)$$

$L_n^v$  — полином Лагерра,

$$y_k = \sqrt{\frac{M_k \Omega_k}{2\hbar}} \Delta Q_k^{(0)}. \quad (31)$$

Подставим теперь (30) в (29) и проведем суммирование, используя (8.976.1) из <sup>10</sup>. Тогда для  $W_v$  имеем

$$W_v = \prod_k \exp\left(-y_k^2 \frac{1 + \alpha_k}{1 - \alpha_k}\right) \alpha_k^{-v_k/2} I_{v_k}\left(\frac{2y_k^2 \sqrt{\alpha_k}}{1 - \alpha_k}\right), \quad (32)$$

где  $I_v$  — функция Бесселя мнимого аргумента. Для  $v_k < 0$  можно получить идентичное выражение, за исключением того, что функция Бесселя имеет вид  $I_{-v_k}$ , однако поскольку  $I_v = I_{-v}$ , то выражение (32) справедливо для всех значений  $v_k$ . Подставляя (32) в (28), получаем окончательное выражение для распределения интенсивности в спектре поглощения молекулы в рамках основной модели.  $W_v$  — вероятность перехода молекулы под действием излучения из основного электронного состояния в возбужденное с изменением совокупности колебательных квантовых чисел  $v$ . Аналогичное выражение для излучения имеет вид

$$\mathcal{K}_r(\omega) = K_r |\mu_e|^2 \sum_{v=-\infty}^{\infty} \delta(\omega_{ug} - \sum_k \Omega_k v_k - \omega) W_v, \quad (33)$$

где  $W_v$  по-прежнему определяется формулой (32). Отсюда сразу следует, что в приближении основной модели спектры поглощения и испускания зеркально симметричны относительно частоты чисто электронного перехода  $\omega_{ug}$ . Заметим, что формула (32) неоднократно выводилась различными методами (см. <sup>1-3</sup>). Для случаев, когда  $\hbar\Omega_k \gg kT$ , достаточно сохранить лишь первый член разложения функции Бесселя в ряд по степеням ее аргумента, что дает

$$W_v = \prod_k e^{-y_k^2} \frac{y_k^{2v_k}}{v_k!}. \quad (34)$$

В обратном предельном случае  $\hbar\Omega_k \ll kT$ , используя асимптотическое разложение функции Бесселя, имеем

$$W_v = \prod_k \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_k} \exp\left[-\frac{(v_k - \bar{v}_k)^2}{2\sigma_k^2}\right], \quad (35)$$



где

$$\bar{\nu}_k \approx y_k^2, \quad \sigma_k^2 \approx 2y_k^2 \frac{kT}{\hbar\Omega_k}.$$

Таким образом, при низких температурах распределение интенсивности в спектре представляет собой совокупность распределений Пуассона для каждого нормального колебания. При высоких температурах спектр имеет вид совокупности гауссовых распределений. Подробное обсуждение применения полученных выражений к анализу экспериментальных данных будет проведен в гл. 4.

Выше мы получили, что вероятность перехода с изменением энергии молекулы на величину  $\hbar(\omega_{ug} + \sum_k \Omega_k \nu_k)$  есть  $K_a |\mu_e|^2 W_v$ . Рассмотрим теперь некоторые интегральные характеристики этого распределения вероятностей.

Для этого удобно воспользоваться известным выражением для производящей функции Бесселя мнимого аргумента:

$$S(z, t) = \exp \left[ \frac{z}{2} \left( t + \frac{1}{t} \right) \right] = \sum_{v=-\infty}^{\infty} t^v I_v(z). \quad (36)$$

Вычислим прежде всего суммарную вероятность перехода, т. е. фактически нулевой момент ( $m_0$ ) распределения  $W_v$ . Имеем

$$m_0 = K_a |\mu_e|^2 \sum_v W_v. \quad (37)$$

Положим в формуле (36)

$$t_k = \frac{1}{\sqrt{\alpha_k}}, \quad z_k = \frac{2y_k^2 \sqrt{\alpha_k}}{1 - \alpha_k};$$

тогда для  $m_0$  получим

$$m_0 = K_a |\mu_e|^2 \exp \left( - \sum_k y_k^2 \frac{1 + \alpha_k}{1 - \alpha_k} \right) \prod_k S(z_k, t_k). \quad (38)$$

Отсюда

$$m_0 = K_a |\mu_e|^2. \quad (39)$$

Формула (39), впрочем, заранее очевидна, так как является следствием условия нормировки распределения вероятности  $W_v$ . Формула (39) означает, что суммарная интенсивность поглощения в рамках основной модели не зависит от параметров колебательной задачи и определяется только силой осциллятора электронного перехода. Среднее значение частоты  $\bar{\omega}$  для распределения  $\mathcal{K}_a(\omega)$  можно записать как

$$\bar{\omega} = \omega_{ug} + \sum_k \Omega_k m_1^{(k)}, \quad (40)$$

а его дисперсию в виде

$$\Delta^2 = \sum_k \Omega_k^2 [m_2^{(k)} - (m_1^{(k)})^2], \quad (41)$$

где

$$m_p^{(k)} = \sum_{\nu_k=-\infty}^{\infty} (\nu_k)^p W_{\nu_k}. \quad (42)$$

Воспользовавшись соотношениями

$$m_1^{(k)} = \exp \left( -y_k^2 \frac{1+\alpha_k}{1-\alpha_k} \right) t_k \frac{\partial S(t_k, z_k)}{\partial t_k}, \quad (43)$$

$$m_2^{(k)} = \exp \left( -y_k^2 \frac{1+\alpha_k}{1-\alpha_k} \right) t_k \frac{\partial}{\partial t_k} \left( t_k \frac{\partial S(t_k, z_k)}{\partial t_k} \right), \quad (44)$$

получим

$$\bar{\omega} = \omega_{ug} + \sum_k \Omega_k y_k^2, \quad (45)$$

$$\Delta^2 = \sum_k \Omega_k^2 y_k^2 \frac{1+\alpha_k}{1-\alpha_k} = \sum_k \Omega_k^2 y_k^2 \operatorname{cth} \frac{\hbar \Omega_k}{2kT}. \quad (46)$$

Выражения для случая излучения выглядят аналогично, но второе слагаемое в формуле (45) входит с отрицательным знаком. Мы видим, что среднее значение частоты и дисперсия существенно зависят от величины смещения равновесных положений  $y_k$  и кроме этого дисперсия полосы зависит определенным образом от температуры.

б) Отклонения от основной модели. 1) *Изменения собственных частот и системы нормальных координат.* Выше уже отмечалось, что наиболее существенным предположением основной модели, не основанным на разложении по параметру  $\kappa$ , является условие отсутствия изменений собственных частот и самой системы нормальных координат. Проанализируем этот вопрос более подробно.

В гармоническом приближении адиабатические гамильтонианы колебательной задачи в общем случае имеют вид (ср. с формулами (23), (24))

$$\hat{\mathcal{H}}_g = \hat{T}_N + \frac{1}{2} \sum_k M_k \Omega_k^2 Q_k^2, \quad (47)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_u = \hat{T}_N + \frac{1}{2} \sum_k M_k \Omega_k'^2 Q_k'^2 + \hbar \omega_{ug}. \quad (48)$$

Нормальные координаты основного электронного состояния можно выразить через нормальные координаты возбужденного состояния следующим образом:

$$Q_k = \sum_i A_{ki} Q'_i + \Delta Q_k^{(0)} \quad (49)$$

где  $A_{ki}$  — элементы матрицы  $A = R^{-1}R'$ , причем столбцы матриц  $R$  и  $R'$  — формы нормальных колебаний в основном и в возбужденном состояниях, т. е.  $R$  и  $R'$  — матрицы перехода от обобщенных (естественных) координат к нормальным. Так, если  $d_j$  — изменение равновесного значения для какой-либо естественной координаты, то для изменения равновесного значения  $k$ -й нормальной координаты  $\Delta Q_k^{(0)}$  имеем

$$\Delta Q_k^{(0)} = \sum_j (R^{-1})_{kj} d_j. \quad (50)$$

Распределение интенсивности по-прежнему определяется выражением (25), но интеграл перекрывания имеет вид

$$\langle n | n' \rangle = \int dQ'_1 \dots \int dQ'_N \xi_{n_1}(Q_1) \dots \xi_{n_N}(Q_N) \xi_{n'_1}(Q'_1) \dots \xi_{n'_N}(Q'_N), \quad (51)$$

где  $N$  — число независимых степеней свободы молекулы. В приближении основной модели мы считали, что матрица  $(R^{-1}R')$  единичная, в этом случае фактор Франка — Кондона можно было записать в виде произведения по нормальным координатам. В общем случае задача сводится к вычислению  $N$ -мерного интеграла (51). Элементы матриц  $R^{-1}$  и  $R'$ ,

собственные частоты и приведенные массы для каждого электронного состояния определяются независимо из решения стандартной задачи о нормальных колебаниях (см., например, <sup>11</sup>). Величины  $d_j$ , также необходимые для вычисления (51), можно определить методами квантовой химии. Зная все указанные величины, интеграл (51) можно вычислить численными методами с помощью ЭВМ. Такой подход, хотя и встречает значительные трудности, все же может быть весьма эффективным при расчете электронно-колебательного спектра конкретного соединения, из него, однако, нельзя получить общих закономерностей изменений в спектрах при отклонении от основной модели.

В предыдущем разделе было установлено, что в рамках основной модели спектры поглощения и излучения зеркально симметричны. Отклонения от основной модели всегда будут приводить к нарушению зеркальной симметрии. В то же время из эксперимента известно, что для весьма широкого класса соединения спектры действительно имеют зеркальную симметрию, причем отклонения от нее носят характер возмущения (см. гл. 4). Это указывает на то, что для широкого класса реальных ситуаций существуют дополнительные малые параметры.

Фактически нам нужно выяснить условия, при которых интеграл (51) можно вычислять по теории возмущений, считая нулевым приближением основную модель. Этот вопрос был исследован в работе <sup>12</sup>.

В этой работе показано, что основная модель является хорошим нулевым приближением при использовании наряду с параметром Борна — Оппенгеймера еще одного малого параметра, отвечающего условию малости изменения силовых постоянных связей между атомами в молекуле при электронном возбуждении. Это условие имеет вид

$$\Delta g \ll g, \quad (52)$$

где  $g$  — силовая постоянная,  $\Delta g$  — ее изменение при электронном возбуждении. В работе <sup>12</sup> вычислена поправка к основной модели в первом порядке по  $\Delta g/g$ .

Условие (52) является дополнительным предположением, зависящим, вообще говоря, от конкретных свойств основного и возбужденного электронных состояний. Его справедливость может быть проверена только при сопоставлении выводов, следующих из основной модели с экспериментом (см. гл. 4). Могут существовать ситуации, при которых условие (52) будет нарушено. Это может иметь место, например, при переходах на высоко расположенные электронные уровни или в состоянии, при которых, скажем, одна из двойных межатомных связей становится одинарной и т. д. \*). Теория возмущений становится в этом случае неприменимой, и интеграл (51) следует вычислять точно.

Представляет интерес, вместе с тем, аналитическое выражение для распределения интенсивности в этом случае. Такое выражение было получено в работе <sup>13</sup> для случая нулевых температур.

Для численного вычисления спектров Шарпом и Розенстоком <sup>14</sup> был предложен иной подход, основанный на том обстоятельстве, что интеграл перекрывания (51) можно представить в виде коэффициента разложения некоторой производящей функции, для которой удается получить аналитическое выражение. Этот метод не дает общего характера распределения интенсивности, однако он весьма эффективен при получении численных значений факторов Франка — Кондона для переходов на низко расположенные колебательные уровни и был использован в работе <sup>15</sup> для расчета электронно-колебательных спектров ряда органических молекул.

\*) Особенно часто условие (52) нарушается для малых молекул и радикалов.

2) *Запрещенные переходы*. Остановимся теперь на вопросе о нарушении кондоновского приближения. Это отклонение от основной модели носит совершенно иной характер, чем рассмотренное выше. Так как кондоновское приближение основано на разложении по параметру  $\kappa$ , то учет следующих членов должен приводить, вообще говоря, лишь к малым поправкам. Существенными отклонения от кондоновского приближения могут оказываться лишь по случайным причинам, вследствие численной малости величины  $\mu_e(q_0)$ , т. е. для запрещенных (или почти запрещенных) по симметрии переходов.

Итак, рассмотрим электронный переход, запрещенный по симметрии. Первым ненулевым членом разложения  $\mu_e(q)$  по степеням  $\kappa$  будет

$$\mu_e(q) = \sum_a \left. \frac{\partial \mu_e}{\partial Q_a} \right|_{Q_a=0} Q_a, \quad (53)$$

где суммирование ведется только по неполносимметричным нормальным координатам ( $a$ ). Очевидно, что для всех полносимметричных координат ( $s$ )  $\partial \mu_e / \partial Q_s = 0$ . Воспользуемся теперь остальными предположениями основной модели, т. е. будем считать, что при электронном возбуждении происходит лишь изменение равновесных положений ядер, но не меняются частоты и формы нормальных колебаний. Более того, будем считать, что при электронном возбуждении изменяются равновесные значения только полносимметричных координат. Это предположение имеет весьма широкое значение и будет обсуждено подробно в гл. 4.

В рамках сделанных предположений будем иметь для вероятности поглощения выражение

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_a(\omega) = K_a \sum_a \sum_{\mathbf{v}_s} \left| \frac{\partial \mu_e}{\partial Q_a} \right|_{Q_a=0}^2 \frac{\hbar}{2M_a \Omega_a} \frac{1}{1 - \alpha_a} \left[ \delta(\omega_{ug} + \sum_s \Omega_s \nu_s + \Omega_a - \omega) + \right. \\ \left. + \alpha_a \delta\left(\omega_{ug} + \sum_s \Omega_s \nu_s - \Omega_a - \omega\right) \right] W_{\mathbf{v}_s}. \end{aligned} \quad (54)$$

В этом выражении  $\alpha_a = \exp(-\hbar \Omega_a / kT)$ , а величина  $W_{\mathbf{v}_s}$  представляет собой распределение интенсивности для полносимметричных нормальных колебаний молекулы, даваемое в общем случае выражением (32). Особенности, к которым приводит выражение (54), будут проанализированы в следующем разделе на примере длинноволновой полосы бензола.

#### 4. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ОПЫТОМ

а) *Основные выводы теории*. Подведем итог теоретическим результатам и выведем из них некоторые следствия, полезные при анализе экспериментальных данных.

Основным результатом теоретического анализа является вывод о том, что последовательное использование единственного универсального малого параметра задачи — параметра Борна — Оппенгеймера  $\kappa = (m/M)^{1/4}$ , а также дополнительного предположения о малости изменения силовых постоянных при электронном возбуждении приводит к *основной модели* теории электронно-колебательных спектров.

В рамках основной модели электронно-колебательные спектры поглощения и люминесценции имеют следующие свойства:

1) Распределение интенсивности в спектре поглощения многоатомной молекулы описывается формулами (28), (32).

2) Выполняется закон зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции.

При рассмотрении вопроса о зеркальной симметрии необходимо помнить, что излучение всегда предполагается происходящим с того же электронного уровня, на которое происходит поглощение. Это в действительности справедливо лишь для самого нижнего синглетного возбужденного состояния (см. гл. 7). В органических молекулах, к которым относится подавляющее число экспериментальных работ по электронно-колебательным спектрам, электронное возбуждение приводит к изменению главным образом длин связей  $C - C$ ,  $C = C$ ,  $C - N$ ,  $C = O$ . При этом происходит смещение потенциальных кривых для относительно «жестких» нормальных колебаний, для которых выполняется неравенство  $\hbar\Omega \gg kT$ . В этом случае формула (28) переходит в простую формулу (см. (34)):

$$\mathcal{K}_a(\omega) = K_a |\mathbf{u}_e|^2 \sum_{\mathbf{v}} \delta\left(\omega_{ug} + \sum_k \Omega_k \nu_k - \omega\right) \prod_k e^{-y_k^2} \frac{y_k^{2\nu_k}}{\nu_k!}, \quad (55)$$

где величины  $y_k$  даются формулой (31).

Для одного нормального колебания (рис. 1) относительное распределение интенсивности имеет вид

$$\frac{W_v}{W_0} = \frac{y^{2v}}{v!}, \quad (56)$$

где  $y = \sqrt{M\Omega/2\hbar} \Delta Q^{(0)}$ .

Формулы (55), (56) являются важнейшими при анализе распределения интенсивности в электронно-колебательных спектрах многоатомных молекул.

Как указывалось выше, для того чтобы основная модель была справедлива, необходимо, чтобы при электронном возбуждении мало менялись силовые постоянные. Точнее, для этого необходимо выполнение неравенства

$$\frac{\Delta g}{g} \ll \kappa, \quad (57)$$

где  $g$  — силовая постоянная.

Наиболее простым экспериментальным критерием выполнения этого неравенства является степень соблюдения закона зеркальной симметрии. Поскольку  $\kappa \sim 10^{-1}$ , то неравенство (57) означает, что отклонения от зеркальной симметрии не должны превышать величину около 10%.

Этот критерий, однако, годится только для самых нижних синглетных электронных состояний. Поэтому более универсальным критерием является соответствие между экспериментальным распределением интенсивности в спектрах поглощения и люминесценции и формулами (55), (56).

Рассмотрим условие (57) несколько с иной точки зрения. Оно означает малость относительных изменений длин и углов связей при возбуждении. Иными словами, условие (57) эквивалентно требованию сохранения

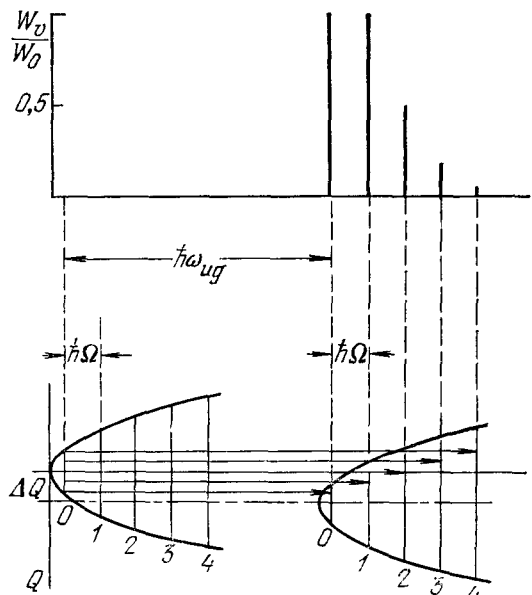


Рис. 1. Потенциальные кривые молекулы.  $Q$  — нормальная координата в основном и возбужденном электронных состояниях. Смещение  $\Delta Q$  соответствует величине  $y = 1$ . Вверху дано относительное распределение интенсивности для переходов с нулевого колебательного уровня (формула (56)).

индивидуальной структуры молекулы при электронном возбуждении. При нарушении условия (57) можно говорить о том, что при поглощении кванта молекула претерпевает фотохимические превращения. Электронные переходы на низлежащие колебательные уровни, непосредственно сопровождающиеся фотохимическими превращениями, весьма маловероятны вследствие малости факторов Франка — Кондона для таких переходов. Поэтому электронные состояния, для которых не выполняется условие (57), практически не проявляются в спектрах поглощения \*). Однако после возбуждения на один из электронных уровней, для которого выполняется условие (57), молекула может претерпеть фотохимическое превращение. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в гл. 7. В данном разделе мы ограничимся рассмотрением переходов на уровни, для которых выполняется условие (57).

В предыдущем разделе было показано, что в рамках основной модели система нормальных координат не меняется при электронном возбуждении, могут изменяться лишь их равновесные значения. Неизменность нормальных координат означает, в частности, сохранение их свойств симметрии. Следовательно, в рамках основной модели при электронном возбуждении не может произойти изменение равновесных значений неполносимметричных нормальных координат, ибо это означало бы понижение симметрии молекулы, что неизбежно повлекло бы за собой изменение системы нормальных координат. Итак, в рамках основной модели смещение равновесных положений ядер молекулы при электронном возбуждении возможно лишь вдоль полносимметричных нормальных координат. Это правило отбора для проявления колебаний в электронном спектре существенно ограничивает число нормальных координат, которые в первую очередь проявляются в электронных спектрах многоатомных молекул. Отметим, наконец, что из неравенства (57) следует, что  $y \lesssim 1$ .

Таковы основные результаты, следующие из теории в случае основной модели. Следует, однако, подчеркнуть, что параметр разложения  $\kappa$ , используемый для обоснования основной модели, не очень мал — порядка 0,1. Поэтому отклонения от нее имеют вполне измеримую величину, даже для нижних возбужденных состояний.

Прежде всего отклонения от основной модели проявляются в нарушении строгой зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции — это проявляется как в изменении частот нормальных колебаний, так и в изменении распределения интенсивности.

При сравнении теории с опытом следует различать два уровня строгости теоретических предсказаний. До сих пор речь шла о строгой теории, основанной на разложении по параметру Борна — Оппенгеймера. Поэтому ее выводы имеют весьма широкую область применимости (если выполняется условие (57)). Однако, хотя из такой теории и следуют важные формулы (такие как (28), (55), (56)), она дает ответ отнюдь не на все вопросы, возникающие при анализе экспериментальных данных. В самом деле, в этой теории безразмерные величины смещений нормальных координат, происходящих при электронном возбуждении ( $y_k$  в формуле (55)), входят как параметры теории, которые необходимо определять из опыта. Эта теория не может дать ответа на вопрос о том, как влияет структура молекулы на вид ее электронно-колебательного спектра. Для того чтобы

---

\*) Речь идет о спектрах, отвечающих видимой и ближней ультрафиолетовой области, рассмотрением которых мы ограничиваемся в данной статье. Франк-кондоновские переходы на электронные уровни, отвечающие изменениям в строении молекулы, возможны, но происходят, по-видимому, при большей энергии, лежащей в вакуумной ультрафиолетовой области спектра (см. гл. 8).

ответить на этот вопрос, необходимо уметь вычислять величины  $y_k$ . Такого рода вычисления не могут в принципе быть проведены строго ввиду отсутствия малого параметра и неизбежно опираются на те или иные численные методы. Степень достоверности получаемых результатов главным образом зависит от совершенства методов расчета электронной энергии молекулы как функции координат ядер, что входит в круг задач квантовой химии.

б) Применение теории электронно-колебательных спектров для интерпретации экспериментальных данных. Как было отмечено выше, основные формулы теории электронно-колебательных спектров были получены в начале 50-х годов<sup>1</sup>. Эти формулы быстро нашли широкое применение при интерпретации экспериментальных данных по примесным центрам в кристаллах (см., например, <sup>4</sup>). Для интерпретации спектров органических молекул в растворах и парах эти соотношения стали использоваться лишь в начале 60-х годов. В этой связи особое значение имела получившая широкую известность работа Маккоя и Росса<sup>16</sup>, в которой формула (56) была применена для анализа колебательной прогрессии длинноволновой полосы поглощения ряда ароматических углеводородов. Несколько раньше Кун<sup>17</sup> применил формулу (56) к анализу спектров металлопорфиринов.

В дальнейшем формулы (55), (56) были применены к анализу электронно-колебательных спектров углеводородов<sup>18-21</sup>, а также широкого класса органических красителей<sup>22-25</sup>. В ряде работ<sup>15, 16, 19, 20, 21</sup> были сделаны попытки рассчитать величины  $y_k$ , определяющие вид электронно-колебательного спектра молекулы, исходя из ее строения. В настоящем разделе будут кратко суммированы основные результаты указанных работ.

1) Углеводороды. Во всех исследованных случаях наблюдалось хорошее согласие между экспериментальным распределением интенсивности и формулой (55). При этом параметры  $y_k$  рассматривались как эмпирические и определялись из опыта.

В качестве примера на рис. 2 приведен экспериментальный спектр поглощения бензола, а также распределение интенсивности (в другом масштабе), вычисленное по формуле (56) с  $y = 1,25$ . Величина  $y^2$  определяется из отношения интенсивностей первых двух пиков полосы, а затем вычисляются интенсивности остальных пиков. Рис. 2 демонстрирует хорошее соответствие между теорией и опытом. Детальное, строго количественное сравнение экспериментального распределения интенсивности с теорией затрудняется (как и в других случаях, рассмотренных ниже) тем, что каждый пик имеет заметную ширину и происходит перекрывание пиков. Как известно, изображенная на рис. 2 длинноволновая полоса бензола (в области  $\lambda = 260$  нм) соответствует запрещенному по симметрии электронному переходу  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  и проявляется лишь за счет неполносимметричного колебания (см., например, <sup>26a</sup>, стр. 175).

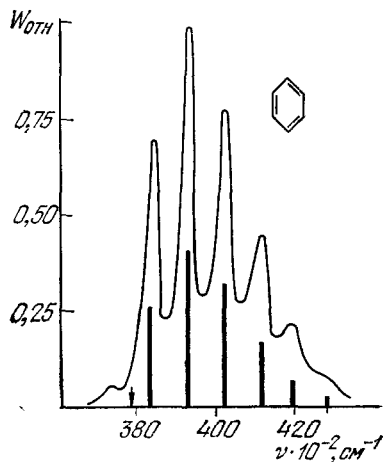


Рис. 2. Спектр поглощения бензола в растворе изопропилового спирта при температуре 293 °К<sup>18</sup>. Под экспериментальным спектром приведена теоретическая прогрессия (в другом масштабе), построенная по формуле (56) для  $y = 1,25$ .

Главный вклад в выражение (54), т. е. в «разрешение» запрещенного перехода в бензоле, дает неполносимметричное колебание  $e_{2g}$  с частотой  $608\text{ см}^{-1}$  в основном состоянии и  $522\text{ см}^{-1}$  в возбужденном. Маленький пичёк в длинноволновой области (около  $37\,400\text{ см}^{-1}$ ) отвечает переходу с возбужденного уровня по неполносимметричному колебанию ( $n_a = 1$ ) на нулевой уровень ( $n'_a = 0$ ) возбужденного электронного состояния, т. е. сдвинут относительно  $\nu_{ug}$  (положение чисто электронного перехода отмечено на рис. 2 стрелкой) на  $608\text{ см}^{-1}$  в длинноволновую сторону (он соответствует второму слагаемому в квадратных скобках формулы (54)). В то же время вся прогрессия сдвинута относительно  $\nu_{ug}$  в коротковолновую сторону на частоту  $522\text{ см}^{-1}$  (первое, основное слагаемое в формуле (54)).

Оценка величины  $\alpha_a$  показывает, что при комнатной температуре интенсивность длинноволнового пика должна составлять около 6% интенсивности первого значительного максимума, что хорошо согласуется с экспериментом (см. рис. 2).

Из формулы (54) следует также, что распределение интенсивности в прогрессии, обусловленной полносимметричным колебанием, должно

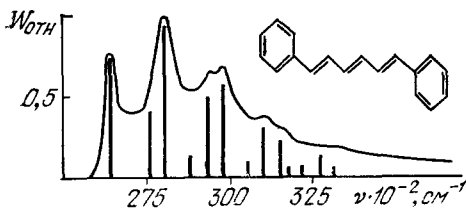


Рис. 3. Спектр поглощения дифенилгексатриена при температуре  $77^\circ\text{K}$  <sup>21</sup>. В спектре проявляются два колебания с частотами  $\Omega_1/2\pi = 1670\text{ см}^{-1}$  ( $y_1 = 1,1$ ) и  $\Omega_2/2\pi = 1210\text{ см}^{-1}$  ( $y_2 = 0,7$ ). Дано разложение спектра с помощью формулы (55).

иметь обычный вид (56). С точки зрения теории электронно-колебательных спектров бензол является самым простым примером многоатомной молекулы, так как ввиду его высокой симметрии он имеет лишь одно полносимметричное ( $a_{1g}$ ) нормальное колебание, связанное с деформацией углеродного остова («дыхательное» колебание, имеющее в основном состоянии частоту  $995\text{ см}^{-1}$ , а в возбужденном —  $925\text{ см}^{-1}$ ). Как было отмечено выше, при электронном возбуждении следует ожидать

смещения потенциальных кривых в первую очередь вдоль полносимметричных нормальных координат, что и наблюдается в случае бензола.

Наблюдаемое на опыте значение  $y = 1,25$  для колебания  $a_{1g}$  хорошо согласуется и с квантовохимическими расчетами, выполненными на основе схемы, изложенной выше (формулы (55), (31), (50), подробнее см. <sup>21</sup>).

В спектрах других ароматических углеводородов, а также полиенов, имеющих более низкую симметрию, заметный вклад дают сразу несколько нормальных колебаний, что также находится в соответствии с квантовохимическими расчетами (см. <sup>15, 19-21</sup>). В качестве примера на рис. 3 приведен спектр дифенилгексатриена и результат его анализа с помощью формулы (55).

В работе <sup>15</sup> был проведен расчет электронно-колебательного спектра тексатриена методом Шарпа и Розенстока <sup>14</sup> с учетом ангармонизма и изменения силовых постоянных. Полученные результаты имеют лучшее согласие с экспериментом, чем расчеты, выполненные в рамках основной модели <sup>21</sup>. Но это отличие не превышает 10% и его следует связать не с отклонением от основной модели, а, по-видимому, с использованием авторами работы <sup>15</sup> более совершенных методов квантовой химии \*).

\*) Расчеты ряда молекул по аналогичной методике были выполнены М. А. Ковнером с сотрудниками (см. <sup>26</sup>).



2) *Красители*. Кроме углеводов, другим обширным классом соединений, для которых проводился анализ интенсивностей электронно-колебательных спектров, являются органические красители. Спектры этих молекул очень слабо разрешены при комнатной температуре, и для разрешения колебательной структуры необходимо проводить исследования при низких температурах. Такого рода исследования показали<sup>22-24</sup>, что спектры и этих соединений также подчиняются формуле (55). В качестве примера на рис. 4 приведен спектр пинацианола. Путем измерения спектров возбуждения Иванов и др.<sup>27</sup> провели анализ электронно-колебательной прогрессии цианиновых красителей и показали справедливость формулы (56) вплоть до шестого максимума.

Колебательная структура электронных спектров красителей имеет ту характерную особенность, что основной вклад в прогрессию дает лишь одно нормальное колебание, но и для него значение  $y$  невелико. Для большинства красителей  $y \approx 0,5$ <sup>23,24</sup>.

Во многих из рассмотренных выше случаев параллельно со спектрами поглощения измерялись также спектры флуоресценции. При этом, как правило, не наблюдается заметных нарушений зеркальной симметрии. В тех случаях, когда такие заметные изменения имеются, более тщательные исследования неизменно приводят к выводу о том, что излучение происходит в этих случаях не с того электронного уровня, на который молекула возбуждается. В одних случаях это связано с образованием эксимеров (или эксиплексов (см. 28)), в других — наличием лежащего ниже слабого электронного перехода<sup>29</sup> и т. д.

Таким образом, выводы теории находятся в полном согласии с экспериментом. Во всех изученных случаях распределение интенсивности в электронно-колебательной прогрессии следует формуле (55). В соответствии с ожиданием достоверность предсказаний, основанных на квантово-химических расчетах значений  $y_k$ , значительно ниже, но и эти расчеты дают правильную полуколичественную (а иногда и количественную) картину связи структуры молекулы с ее электронно-колебательным спектром.

## 5. ПРОБЛЕМА ШИРИНЫ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЛИНИИ

При рассмотрении экспериментальных спектров обращает на себя внимание большая ширина каждого пика, отвечающего различным значениям колебательного квантового числа. Эта ширина, как правило, на несколько порядков превышает радиационную. Существует метод, с помощью которого для ряда молекул удастся получить узкие квазилинии. Имеется в виду широко известный метод Шпольского, при использовании которого исследуемые молекулы помещаются в парафиновую матрицу. Эффект Шпольского подробно изучен и объяснен на основе теории примесных центров кристаллов (см. 4, 30). Мы здесь остановимся подробнее на возможных механизмах, ответственных за уширение линий в растворах.

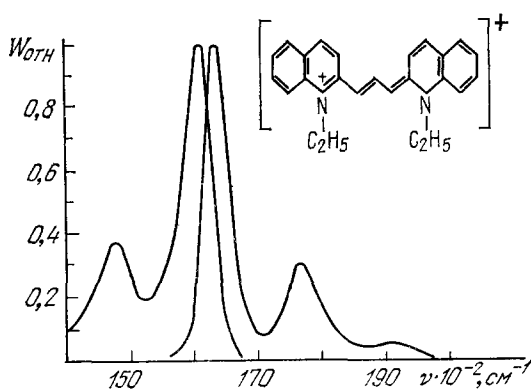


Рис. 4. Спектры поглощения и люминесценции пинацианола при температуре 77 °K<sup>22</sup>.

а) Механизмы уширения спектральной линии.

1) «Мягкие» колебания. Этот механизм уширения иллюстрирует рис. 5, на котором изображен спектр гипотетической молекулы, для которой при электронном возбуждении происходит сдвиг равновесных положений ядер для двух нормальных колебаний — «жесткого» с частотой  $\Omega_1/2\pi = 1000 \text{ см}^{-1}$  и  $y_1^2 = 1$  и «мягкого» с  $\Omega_2/2\pi = 100 \text{ см}^{-1}$  и  $y_2^2 = 3$ . Спектр рассчитан по формуле (55), т. е. для случая низких температур ( $\hbar\Omega_1$  и  $\hbar\Omega_2 \gg kT$ ). Из-за наличия нескольких частот мягких колебаний, а также вследствие других механизмов уширения тонкая структура, отвечающая «мягким» колебаниям, может совсем исчезнуть. На опыте мы будем видеть лишь огибающую спектра, изображенного на рис. 5. При повышении температуры дисперсия распределения интенсивности в отдельном

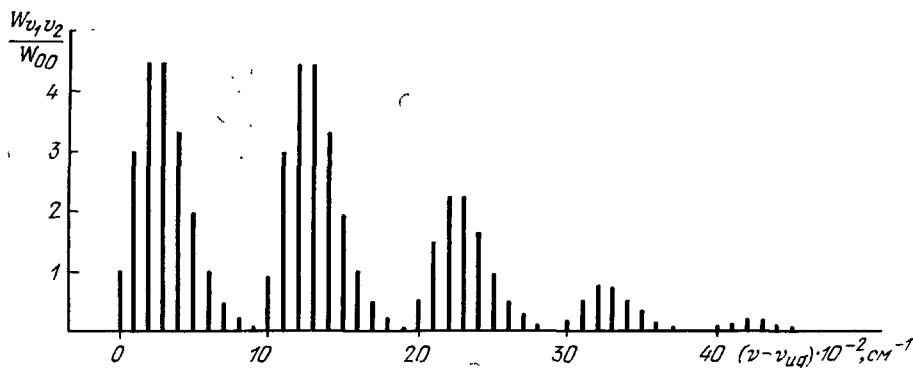


Рис. 5. Спектр поглощения, рассчитанный по формуле (55) для случая двух нормальных колебаний  $\Omega_1/2\pi = 1000 \text{ см}^{-1}$  ( $y_1^2 = 1$ ),  $\Omega_2/2\pi = 100 \text{ см}^{-1}$  ( $y_2^2 = 3$ ).

пике, отвечающем данному значению квантового числа для «жесткого» колебания, должна изменяться в соответствии с формулой (46). Для рассмотренной модели одного «мягкого» колебания получаем

$$\Delta = \Omega y \sqrt{\frac{\hbar\Omega}{\text{cth} \frac{\hbar\Omega}{2kT}}}. \quad (58)$$

Из этой формулы следует, что ширина пика при повышении температуры сначала будет оставаться постоянной, а затем, при  $T \approx \hbar\Omega/k$ , начнет расти, причем при  $T \gg \hbar\Omega/k$   $\Delta \propto \sqrt{T}$ .

При этом меняется также форма распределения интенсивности в пике. При малых  $T$  она имеет вид распределения Пуассона, а при больших  $T$  — Гаусса (см. формулу (35)).

2) Фононы. Фононный механизм уширения особенно существен в кристаллах, но он может играть заметную роль и в замороженных растворах. Обсуждению этого механизма посвящено большое число статей, обзоров и монографий (см., например, <sup>4, 5</sup>), так что нет нужды здесь останавливаться на его сколько-нибудь подробном описании. Напомним лишь, что фундаментальным фактом в этой области является существование очень узкой бесфононной линии, интенсивность которой резко падает с увеличением температуры. Именно вследствие существования этой бесфононной линии наблюдаются резонансные эффекты поглощения и излучения фотонов (эффект Мессбауэра и эффект Шпольского). При повышении температуры интенсивность из бесфононной линии перекачивается в диффузное фононное крыло, имеющее ширину порядка дебаевской частоты фононного спектра, т. е.  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ . Ширина фононного крыла растет с увеличением температуры.

3) *Неоднородное уширение.* Этот механизм уширения особенно существен для растворов, в которых разные молекулы растворенного вещества оказываются в разном локальном окружении, и вследствие этого происходит изменение частот поглощения. Наблюдаемый спектр является результатом наложения слегка сдвинутых друг относительно друга идеальных спектров.

Величина эффекта неоднородного уширения спектральной линии должна, вообще говоря, зависеть от температуры. В самом деле, будем считать для определенности, что частота поглощения  $\nu(n)$  есть некоторая функция локальной плотности растворителя  $n$  в окрестности поглощающей (или люминесцирующей) молекулы. Считая зависимость  $\nu(n)$  достаточно слабой,<sup>1</sup> ограничимся первым членом разложения этой функции в ряд Тейлора:

$$\nu = \nu_0 + A(n - n_0), \quad (59)$$

где  $n_0$  — равновесная плотность растворителя вблизи растворенных молекул. По определению величины  $n_0$  энергия рассматриваемой области вблизи примесных молекул определяется выражением

$$E = E_0 + B(n - n_0)^2. \quad (60)$$

Вероятность флуктуаций плотности будет определяться выражением

$$W(n) \propto e^{-E/kT} \propto e^{-B(n-n_0)^2/kT},$$

откуда для формы линии поглощения (или излучения) получаем

$$\mathcal{K}(\nu) = \mathcal{K}_0 e^{-(\nu-\nu_0)^2/2\Delta^2}, \quad (61)$$

где  $\Delta = A \sqrt{kT/2B}$ .

Таким образом, рассматриваемый механизм приводит к линии гауссовой формы с полушириной, пропорциональной  $\sqrt{T}$ . Если при понижении температуры происходит стеклование растворителя, то флуктуации плотности, имевшие место в интервале стеклования, замораживаются, и дальнейшее уменьшение ширины линии не будет происходить. В результате зависимость  $\Delta(T)$  может оказаться весьма близкой к той, к которой приводит механизм уширения линии «мягким» колебанием. Это обстоятельство существенно затрудняет выяснение того, какой механизм уширения линии является определяющим в реальных случаях.

4) *Стереоиomerизация.* Этот процесс тесно примыкает к рассмотренному механизму неоднородного уширения растворителем, хотя и является не столь общим. Суть его состоит в том, что если молекула может существовать в нескольких стереоизомерных формах и отвечающие им спектры поглощения смещены друг относительно друга, то наложение спектров этих форм приводит к уширению наблюдаемых полос. Таким образом, если в предыдущем разделе речь шла о неоднородности в расположении растворителя вблизи растворенных молекул, то здесь речь идет о неоднородности в структуре самих молекул. Для того чтобы этот механизм приводил к заметному эффекту, необходимо наличие большого числа различных стереоизомеров. Следовательно, роль этого механизма возрастает с увеличением размеров рассматриваемых молекул, и он может быть особенно существен в случае полимеров.

5) *Взаимодействие с другими электронными состояниями.* Особая ситуация возникает в тех случаях, когда два электронных состояния молекулы имеют близкие энергии (вырожденные или квазивырожденные электронные состояния). В электронно-колебательных спектрах в этом случае появляются особенно существенные изменения, если оба электрона-

ных уровня имеют близкие силы осцилляторов. Тогда для нахождения распределения интенсивности требуется подход, не основанный на адиабатическом приближении (см., например, работу<sup>8)</sup>). Иная ситуация имеет место в случае, когда переход на один из близкорасположенных электронных уровней запрещен, либо имеет малую силу осциллятора. Из того, что точную электронно-колебательную волновую функцию, отвечающую данному уровню энергии, можно всегда записать в виде линейной комбинации соответствующих адиабатических функций, относящихся к разным электронным уровням, следует (в силу слабости одного из электронных переходов), что распределение интенсивности в полосе, отвечающей сильному электронному переходу, будет иметь тот же вид, что и в адиабатическом приближении.

Из сказанного, однако, не следует, что в этих случаях не будет изменяться ширина электронно-колебательных линий. Напротив, молекула, попадая в состояние, описываемое неправильной волновой функцией, с большой (для данного случая) вероятностью будет переходить в другие состояния, отвечающие данной энергии (см. гл. 7). Это и обуславливает уширение линии за счет неадиабатичности. В ряде случаев этот механизм уширения линии может быть доминирующим. Ясно, что этот механизм не является универсальным, так как он может иметь место лишь при «случайном» квазивыврождении, когда рядом с сильной полосой поглощения оказывается слабая. В то же время его значение нельзя и недооценивать, так как хорошо известно, что довольно часто рядом с сильным  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом оказывается слабый  $n \rightarrow \pi^*$ -переход, особенно в случае гетероциклических соединений. Роль этого механизма была впервые ясно продемонстрирована в блестящих работах Хохштрассера<sup>31, 32</sup>, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

б) **Обсуждение экспериментальных данных.** Некоторые из возможных механизмов уширения электронно-колебательных линий рассматривались уже давно (см., например, серию статей Непорента<sup>33</sup> и цитируемые в них более ранние работы), однако существует немного исследований, в которых тот или иной механизм уширения был бы убедительно доказан. Прогресс в этой области сильно затруднен вследствие того, что, как стало ясно в последние годы, не существует универсального механизма уширения линии, который был бы определяющим во всех случаях. Более того, как будет видно из дальнейшего, уширение спектральной линии одной и той же молекулы может быть обусловлено различными причинами при изменении внешних условий (температура, растворитель и т. д.).

Наиболее распространенным, присутствующим, по-видимому, во всех случаях, когда исследуются растворы, является неоднородное уширение, хотя этот механизм отнюдь не всегда дает наибольший вклад в наблюдаемый эффект. Роль эффекта неоднородного уширения была исследована в работах Персонова с сотрудниками<sup>34</sup>. Ими было показано, что если проводить возбуждение замороженных растворов различных молекул в области чисто электронного перехода узкой линией лазерного излучения, то наблюдаются спектры люминесценции, состоящие из узких электронно-колебательных линий с полушириной, достигающей долей  $\text{см}^{-1}$ . На рис. 6 приведены спектры излучения 3, 4, 8, 9-дибензпирена в этиловом спирте при 4,2 °К, полученные при обычном возбуждении (а) и при лазерном возбуждении (б). Налицо явный эффект сужения спектральных линий, происходящий при лазерном возбуждении. Этот эффект объясняется в работе<sup>34</sup> тем, что при лазерном облучении происходит возбуждение лишь малой части молекул, поглощающих в узком диапазоне частот лазерного излуче-

ния, которые затем люминесцируют. Эти эксперименты убедительно продемонстрировали наличие эффекта неоднородного уширения.

В то же время из приведенных на рис. 6 спектров видно, что отдельный пик исходного спектра после снятия эффекта неоднородного уширения оказывается состоящим из целого ряда узких линий, отвечающих низкочастотным («мягким») колебаниям. По-видимому, общая ширина пика на рис. 6, а определяется именно «мягкими» колебаниями, а роль неоднородного уширения сводится к размытию тонкой структуры при предельно низких температурах, когда еще мала роль фононного механизма уширения. Персоновым с сотрудниками<sup>34</sup> было показано, что аналогично тому, что происходит в кристаллах, в замороженных растворах при повышении температуры наблюдается быстрое падение интенсивности бесфононных линий и вступает в силу фононный механизм уширения. Этот механизм, возможно, играет при повышенных температурах (несколько десятков градусов Кельвина и выше) более существенную роль, чем эффект неоднородного уширения. Таким образом, уже при температуре в несколько десятков градусов Кельвина спектр превращается в набор пиков с неразрешенной тонкой структурой, причем ширина каждого пика определяется мягкими колебаниями (см. рис. 6, а).

Такого рода картина хорошо согласуется с гипотезой, выдвинутой в работах<sup>22-25</sup> для объяснения температурной зависимости полуширины отдельных пиков электронно-колебательных спектров красителей. В этих работах проводилось сравнение наблюдаемой на опыте температурной зависимости главного пика (отвечающего 0—0-переходу по «жесткой» прогрессии) с формулой (58), отвечающей уширению за счет «мягких» колебаний. Результат такого сравнения приведен на рис. 7. Значения параметров  $y$  и  $\Omega$  подбирались так, чтобы обеспечивалось наилучшее согласие теории с опытом.

Таким образом, экспериментальные данные согласуются с предположением об определяющей роли «мягких» колебаний в механизме уширения электронно-колебательных полос молекул различных классов. Представленные на рис. 7 данные могут сами по себе быть интерпретированы и на основе эффекта неоднородного уширения, так как этот эффект, как было показано выше (см. формулу (61)), может приводить к аналогичной температурной зависимости ширины линии. Такая интерпретация, однако, противоречит ряду других данных. В частности, Сердюковой<sup>35</sup> было показано, что пики имеют гауссову форму лишь при высоких температурах (где наблюдается уже линейная зависимость  $\Delta$  от  $\sqrt{T}$ ), а при низких температурах происходит заметное отклонение формы полосы от гауссо-

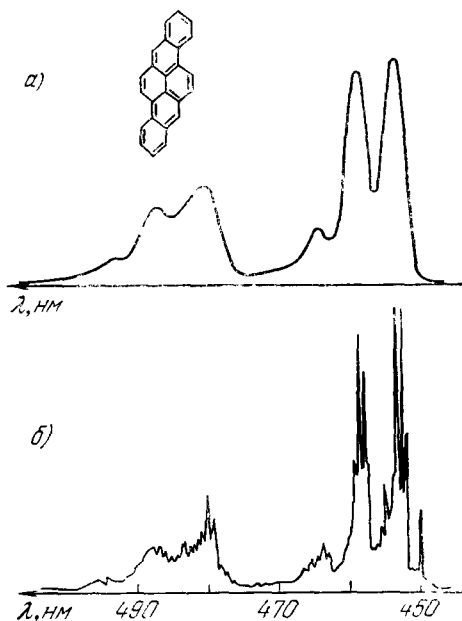


Рис. 6. Спектры флуоресценции 3, 4, 8, 9-дибензпирена в этаноле при 4,2 °К при обычном возбуждении (а) и возбуждении кадмиевым лазером с  $\lambda = 4415,6 \text{ \AA}$  (б) (данные<sup>34</sup>).

вой. Это хорошо согласуется с механизмом уширения за счет «мягких» колебаний (напомним, что согласно формулам (34), (35) пик должен иметь гауссову форму при  $\hbar\Omega \ll kT$  и пуассоновскую при  $\hbar\Omega \gg kT$ ) и не согласуется с механизмом неоднородного уширения, согласно которому пик при всех температурах должен иметь гауссову форму. Кроме того, согласно данным Персонова и др.<sup>34</sup> эффект неоднородного уширения имеет малую величину.

Тем не менее необходимы дальнейшие исследования для более определенного суждения о правильности предложенной интерпретации.

Если представление об определяющей роли «мягких» колебаний окажется верным, то останется еще совершенно не выясненным важный вопрос о природе этого колебания. Имеющиеся данные не дают возможности

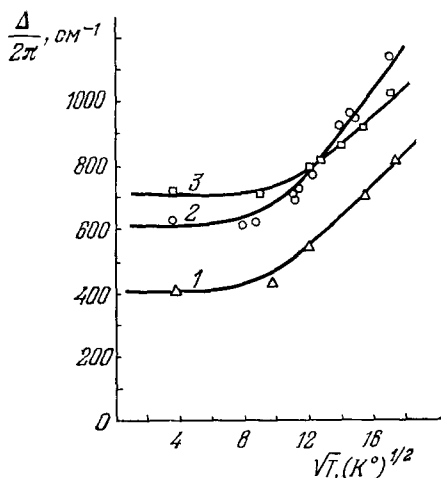


Рис. 7. Зависимость ширины длинноволнового максимума полосы поглощения от температуры для пинацианола (1), родамина С (2) и бриллиантового зеленого (3) в спирте.

Точки — эксперимент, кривые — теория (формула (58))<sup>22,30</sup>.

в большинстве случаев определенно ответить на вопрос о том, являются ли эти колебания внутримолекулярными или это колебания молекул растворителя. Более того, в ряде случаев приходится привлекать гипотезу, согласно которой речь должна идти о колебаниях растворителя в поле растворенной молекулы. Только такая гипотеза может объяснить зависимость характеристик этого колебания как от свойств растворенной молекулы, так и от свойств растворителя для растворов красителей (см. работы<sup>25, 35</sup>).

Во всяком случае, наиболее вероятной в настоящее время представляется следующая иерархия механизмов уширения в большинстве случаев: «мягкие» колебания  $>$  фононы  $>$  неоднородное уширение. Последние два механизма меняются местами при очень низких температурах. При этом может проявляться тонкая структура, обусловленная

мягкими колебаниями. Такая картина может оказаться весьма общей. Однако уже сейчас известны случаи, когда основными оказываются совершенно иные механизмы.

Речь идет о двух последних механизмах уширения, указанных в предыдущем разделе. Оба они в принципе не могут претендовать на общность, так как для одного из них необходимо существование стереоизомеров, а другой может реализоваться лишь при «случайном» квазивырождении электронных термов.

Механизм уширения за счет стереоизомеризации привлекается в работе<sup>36</sup> для объяснения аномально широкой полосы ретиналя по сравнению с родственными ему соединениями. Такое объяснение является вполне правдоподобным, так как ретиналь содержит альтернирующие двойные и одинарные связи и вокруг последних может происходить вращение.

Очень убедительные примеры уширения полосы вследствие квазивырождения электронных термов разной природы (один, отвечающий сильному поглощению, а другой — слабому) были продемонстрированы Хохштрассером<sup>31, 32</sup>. На рис. 8 показан один из таких примеров, где приведены спектры пиридина в двух растворителях — воде (а) и пентане (б).

Известно, что обычно спектры значительно лучше разрешены в неполярных растворителях, чем в воде \*).

В данном случае наблюдается обратная картина — спектр лучше разрешен в воде. Согласно Хохштрассеру <sup>31</sup> этот эффект объясняется тем, что в воде происходит смещение  $\pi\pi^*$ -уровня молекулы пиридина — он оказывается выше, чем  $\pi\pi^*$ -уровень. В результате в воде исчезает механизм уширения электронно-колебательных линий  $\pi\pi^*$ -полосы за счет квазивырождения, имеющий место в пентане, где  $\pi\pi^*$ -уровень расположен

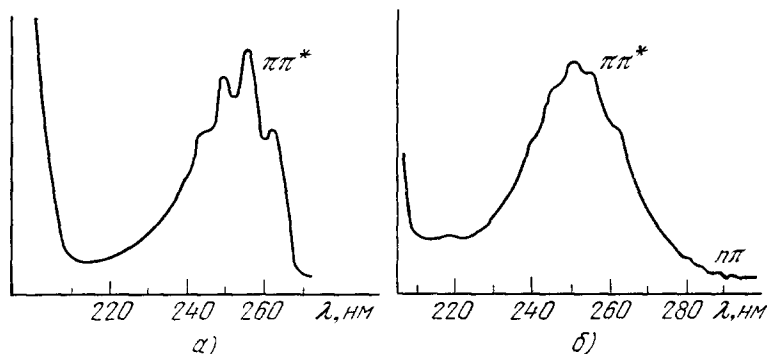


Рис. 8. Спектры поглощения пиридина в воде (а) и пентане (б) по <sup>31</sup>.

немного ниже  $\pi\pi^*$ -уровня. Хохштрассер привел еще целый ряд очень убедительных примеров такого рода эффекта <sup>31</sup>.

Помимо принципиального значения, эффект Хохштрассера представляет большой интерес еще и потому, что он может оказаться существенным для объяснения спектральных характеристик широкого класса гетероциклических соединений, к которому относятся такие важнейшие для приложений молекулы, как азотистые основания и аминокислоты.

## 6. АДИАБАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Выше были изложены результаты применения адиабатической теории к изолированным молекулам (хромофорам). Теперь мы рассмотрим несколько примеров, показывающих, какие заключения могут быть сделаны при применении адиабатической теории, т. е. последовательного использования параметра Борна — Оппенгеймера  $\kappa$ , к межмолекулярным взаимодействиям. При этом под «молекулой» мы понимаем не обязательно отдельное химическое соединение, но также любую хромофорную группу, т. е. часть сложного химического соединения, обладающую достаточно индивидуальными спектральными характеристиками. Поэтому взаимодействие рассматриваемой хромофорной группы с остальной частью большой молекулы может рассматриваться в рамках теории возмущений.

а) Колебательная структура спектров кругового дихроизма. Обычно спектр кругового дихроизма (т. е. разность коэффициентов поглощения право- и левополяризованных

\*) Причины этой закономерности полностью не ясны. Возможно, это связано с большей деформацией окружающих молекул растворителя в полярной среде при электронном возбуждении растворенной молекулы. Формально такое объяснение соответствует увеличению константы  $u$  для мягкого колебания при переходе от неполярного растворителя к полярному.

по кругу волн) подобен спектру поглощения и его колебательная структура описывается теми же соотношениями, что и в случае обычных спектров<sup>37</sup>. Однако, как впервые отметили Моффитт и Московиц<sup>38</sup>, в случае слабой оптической активности, возникающей при помещении симметричной хромофорной группы в слабое асимметричное поле, может наблюдаться заметное отличие спектра кругового дихроизма (КД) от спектра поглощения. Этот вопрос был подвергнут в работе<sup>39</sup> подробному анализу, основанному на использовании адиабатической теории, а также соображений симметрии, которые имеют в этом случае весьма существенное значение.

В работе<sup>39</sup> получено следующее выражение для формы полосы кругового дихроизма:

$$R_a(\omega) = K_a \sum_v \left[ A + \sum_a B_a Q_a^{(g)} + \sum_a C_a y_a \left( 1 - \frac{v_a}{y_a^2} \right) \right] W_v \delta \left( \omega_{vg} + \sum_k \Omega_k v_k - \omega \right). \quad (62)$$

Величины  $W_v$  и  $y_k$  по-прежнему имеют вид (32) и (34) соответственно. Суммирование по  $a$  означает суммирование по всем нормальным координатам, антисимметричным по отношению к операциям инверсии и отражения в плоскости.  $Q_a^{(g)}$  — есть смещение равновесных положений ядер вдоль данной нормальной координаты в основном электронном состоянии под действием асимметричного поля. Величины  $A$ ,  $B_a$  и  $C_a$  выражаются через матричные элементы магнитного и электрического дипольного моментов<sup>39</sup>.

Формула (62) дает выражение для распределения интенсивности в полосе КД, индуцированной в молекуле асимметричным полем в первом порядке теории возмущений и в адиабатическом приближении. Из нее следует, что имеется три способа, которыми асимметричное поле индуцирует оптическую активность. Первое слагаемое  $A$  отвечает асимметризации движения электронов при симметричном расположении ядерного остова. Это единственный член, учитываемый обычно при рассмотрении индуцированной оптической активности<sup>40</sup>. Второе и третье слагаемые отвечают асимметризации ядерного остова молекулы в асимметричном поле. Второе слагаемое  $\sum_a B_a Q_a^{(g)}$  отвечает асимметризации молекулы в основном электронном состоянии. Третий член  $\sum_a C_a y_a [1 - (v_a/y_a^2)]$  отвечает вкладу, возникающему, если асимметризованная молекула имеет различные равновесные значения асимметричных нормальных координат в разных электронных состояниях. Это различие определяется величиной  $y_a$ .

Существенно, что все три слагаемых в формуле (62) имеют одинаковый порядок величины и, вообще говоря, нет никаких оснований отбрасывать какое-либо из них. Это показано в работе<sup>39</sup> путем оценки членов выражения (62) в общем виде.

Рассмотрим теперь вопрос о соответствии между распределением интенсивности в изолированной полосе поглощения молекулы и в полосе ее наведенного КД. Из формулы (62) видно, что первые два члена дают вклад в КД, имеющий совершенно ту же зависимость от колебательных квантовых чисел  $v$ , что и в случае поглощения. Поэтому, если отсутствует изменение равновесных значений асимметричных нормальных координат  $Q_a$  при возбуждении ( $y_a = 0$ ), то спектр КД изолированной полосы должен быть совершенно подобен ее спектру поглощения. Третий член в (62)



дает вклад существенно иного характера. Начиная с некоторого значения  $\nu_a$  (для  $y_a < 1$  это значение равно единице), вклад, даваемый этим членом, меняет знак (рис. 9). При этом, как показано в работе <sup>39</sup>, просуммированный по всем  $\nu_a$  общий вклад от этого члена в силу вращения равен нулю.

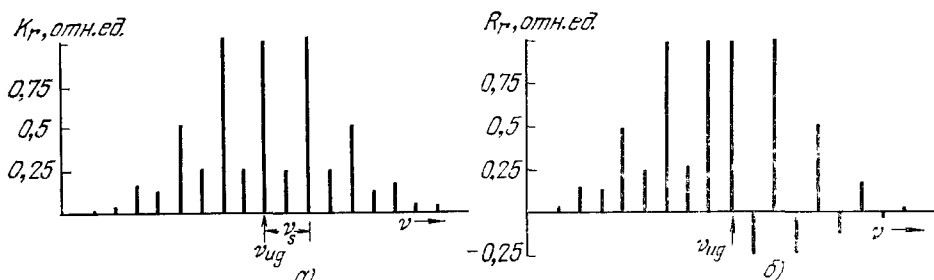


Рис. 9. Спектры поглощения и люминесценции (а) и спектры кругового дихроизма и круговой поляризации люминесценции (б), вычисленные по формулам (28), (33), и (62), (63) соответственно в пределе  $\hbar\Omega_i \gg kT$  для гипотетической молекулы с одним полностью симметричным колебанием  $y_s^2 = 1$  и одним асимметричным  $y_a^2 = 0,5$  ( $\Omega_a = \Omega_s/2$ ).

Для простоты в формулах (62), (63) приняты следующие соотношения между параметрами:  $A + B_a Q_a^{(u)} = C_a y_a$ ,  $A' + B'_a Q_a^{(u)} = C'_a y_a$ .

Легко показать, проведя выкладки, аналогичные тем, которые проделаны в работе <sup>39</sup> для спектров КД, что спектр круговой поляризации люминесценции должен иметь вид <sup>41</sup>

$$R_r(\omega) = K_r \sum_{\nu} \left[ A' + \sum_a B'_a Q_a^{(u)} - \sum_a C'_a y_a \left( 1 - \frac{\nu_a}{y_a^2} \right) \right] W_{\nu} \delta \left( \omega_{Ug} - \sum_k \Omega_k \nu_k - \omega \right), \quad (63)$$

где  $Q_a^{(u)}$  — изменение равновесного положения нормальной координаты в возбужденном электронном состоянии под действием асимметризирующего поля.  $A'$ ,  $B'_a$ ,  $C'_a$  отличаются от соответствующих выражений для  $A$ ,  $B_a$  и  $C_a$  перестановкой индексов. Существенным отличием формулы (63) от (62) является изменение знака при третьем слагаемом. Это должно приводить к отсутствию зеркальной симметрии спектров КД и круговой поляризации люминесценции, которая должна иметь место, если  $C_a = C'_a = 0$ . Обычные же спектры поглощения и излучения остаются при этом зеркально симметричными (см. рис. 9).

Возможность возникновения в изолированной электронной полосе КД вкладов разных знаков была впервые отмечена в работе <sup>42</sup>. Этот вывод был основан, однако, на ошибочном утверждении, что асимметричные колебания симметричной молекулы могут сами по себе приводить к отличному от нуля суммарному вкладу в КД, подобно тому, как колебания приводят к снятию запрета по симметрии в спектрах поглощения. Этот вклад получен в работе <sup>42</sup> благодаря квадратичным членам разложения произведения электрического и магнитного моментов по степеням смещения нормальных координат. Анализ, проведенный в работе <sup>39</sup>, показывает, что эти члены строго равны нулю из соображений симметрии. Член, аналогичный последнему слагаемому в формуле (84), был получен в работах <sup>43</sup>, <sup>44</sup>. Однако там, как и в работе <sup>42</sup>, не использовались свойства симметрии и не была проведена оценка полученных членов.

Несмотря на то, что работа <sup>42</sup> была основана на ошибочном предположении, основной вывод, сделанный в ней, совпадает с нашим, полу-

ченным при строгом рассмотрении. Эта работа стимулировала экспериментальные исследования по тонкой структуре спектров КД<sup>45-47</sup>. К сожалению, попытки экспериментально обнаружить предсказываемые теорией отличия в спектрах КД и поглощения пока не увенчались успехом. Это связано с тем, что наличие в растворе различных конформеров данного соединения затрудняет интерпретацию спектров. Недавно появились сообщения<sup>48, 49</sup> о первых опытах, в которых удалось наблюдать круговую поляризацию люминесценции слабо асимметричных молекул. Можно надеяться, что параллельное исследование спектров КД и круговой поляризации излучения молекул с использованием при интерпретации данных отличия формул (62) и (63) поможет внести ясность в этот важный вопрос.

б) Электронно-колебательные взаимодействия в димерах. Наиболее полное рассмотрение этого вопроса было проведено Фултоном и Гутерманом<sup>8, 50</sup> (см. также работы<sup>51-53</sup> и обзор<sup>6</sup>). В теорию входят два параметра — величина  $y$  для внутримолекулярного колебания мономера и безразмерный параметр  $\varepsilon$ , характеризующий величину взаимодействия между мономерами в димере. Наиболее интересные предсказания теория дает в случае сильной межмолекулярной связи, когда  $|\varepsilon/y| \gg 1$ . В этом случае должно происходить сильное экситонное расщепление электронных уровней, причем распределение интенсивности в каждой из двух вновь возникших полос («+» и «-») должно подчиняться обычным формулам (55), (56), но с новым значением  $y_{\pm} = y/\sqrt{2}$ .

Теория была подвергнута детальной экспериментальной проверке в работах<sup>27, 54, 55</sup>.

В этих работах исследовался ряд «внутримолекулярных димеров», т. е. молекул, образованных из двух одинаковых хромофорных групп. Исследованные димеры имели различные значения параметра  $|\varepsilon/y|$ , но для всех них он был больше единицы. Оказалось, что предсказания теории Фултона и Гутермана<sup>8, 50</sup> строго выполняются только при  $|\varepsilon/y| \approx 1$ , но с ростом этого параметра происходит существенное отклонение от теории.

Как показано в работе<sup>55</sup>, причина расхождения теории с опытом состоит в том, что в теории Фултона и Гутермана матричный элемент оператора взаимодействия мономеров в димере рассматривался лишь в рамках грубого адиабатического приближения. Учет следующих членов адиабатического разложения приводит к выражению:

$$y_{\pm} = \frac{y}{\sqrt{2}} - \delta y_{\pm}.$$

Величина добавочного слагаемого  $\delta y_{\pm}$  была оценена в работе<sup>55</sup> через параметр Борна — Оппенгеймера:  $|\delta y_{\pm}| \sim \kappa |\varepsilon|$ . Из этой оценки видно, что отклонение от простой формулы  $y_{\pm} = y/\sqrt{2}$  должно увеличиваться с ростом силы межмолекулярной связи. Эта закономерность, а также некоторые более определенные выводы, следующие из адиабатической теории, получили полное экспериментальное подтверждение (см. работы<sup>54, 55, 27</sup>).

Рассмотренный кратко вопрос об эффектах электронно-колебательного взаимодействия в димерах в случае сильной связи поучителен в следующем отношении. Он служит примером ситуации, при которой в дополнение к универсальному малому параметру  $\kappa$  появляется еще специфический для данной задачи малый параметр (в рассмотренном случае им является величина  $1/\varepsilon$ ), причем добавочный член, характеризующий отклонение от грубого адиабатического приближения, оказывается

порядка отношения этих двух малых параметров. Реальная опасность такого рода ситуаций проистекает из недостаточной малости  $\kappa$  ( $\approx 0,1$ ). Вследствие этого добавочный член вполне может оказаться сравнимым или даже большим, чем член, полученный в рамках грубого адиабатического приближения.

в) **Ш и р и н а п о л о с ы и з л у ч е н и я э к с и м е р о в.** Эксимером называется димер из одинаковых молекул, возникающий в возбужденном электронном состоянии и распадающийся при переходе системы в основное состояние<sup>28, 56</sup>.

О наличии эксимеров судят по характерной «эксимерной» люминесценции, отличающейся от обычной люминесценции двумя основными особенностями: большим стоксовым сдвигом (около 5000—6000  $\text{см}^{-1}$ ) и широкой бесструктурной полосой. Для описания эксимерного состояния рассматривается модель<sup>28, 56</sup>, в которой потенциал системы в возбужденном состоянии имеет минимум по межмолекулярной координате, а в основном состоянии потенциал предполагается чисто отталкивательным (см. рис. 10).

Теоретическому рассмотрению полосы эксимерной люминесценции был посвящен ряд работ<sup>57-59</sup>. Однако в этих работах рассмотрены лишь некоторые специальные модели потенциальных кривых в рамках квазиклассического приближения. В работе<sup>60</sup> проведено последовательное квантовомеханическое решение задачи для произвольного потенциала основного состояния, использующее разложение по параметру Борна — Оппенгеймера. Ниже мы воспроизводим рассуждения работы<sup>60</sup>.

Используя параметр Борна — Оппенгеймера для потенциальной функции возбужденного эксимерного состояния, ограничимся гармоническим приближением. Тогда адиабатический гамильтониан возбужденного состояния будет иметь вид

$$\hat{\mathcal{H}}_u = \hat{T}_N + \frac{M\Omega^2}{2}(R - R_0)^2 + \hbar\omega_{ug}, \quad (64)$$

а в основном состоянии

$$\hat{\mathcal{H}}_g = \hat{T}_N + V_g(R), \quad (65)$$

где  $\hat{T}_N$  — оператор кинетической энергии относительного движения мономеров,  $R$  — расстояние между мономерами,  $R_0$  — равновесное расстояние между мономерами в эксимере,  $M$  и  $\Omega$  — приведенная масса и собственная частота межмолекулярного колебания в эксимере. В кондоновском приближении нормированное на единицу выражение для квадрата момента перехода из возбужденного состояния в основное имеет вид (ср. с (28))

$$\mathcal{K}_r(\omega) = (1 - \alpha) \sum_{n_u=0}^{\infty} \alpha^{n_u} \sum_{n_g=0}^{\infty} |\langle n_g | n_u \rangle|^2 \delta(E_{gn_g} - E_{un_u} + \hbar\omega), \quad (66)$$

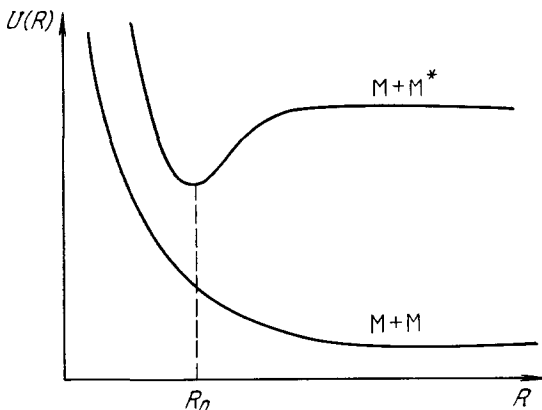


Рис. 10. Потенциальные кривые для эксимера.  $R$  — расстояние между молекулами в эксимере. Верхняя кривая — состояние, в котором одна из молекул возбуждена, нижняя кривая — обе молекулы в основном электронном состоянии (для простоты кривая предполагается чисто отталкивательной).

где  $\alpha = \exp(-\hbar\Omega/kT)$ . В случае непрерывного спектра состояний суммирование по  $n_g$  заменяется интегрированием.

Дальнейшие вычисления проведем методом Лэкса<sup>61</sup>. Применяя преобразование Фурье к обеим частям равенства (66) и используя правила матричного умножения, получим, следуя работе<sup>61</sup>,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{K}_r(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \tau(t), \quad (67)$$

где

$$\tau(t) = \left\langle \left\langle \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_g t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_u t\right) \right\rangle \right\rangle, \quad (68)$$

причем  $\langle\langle \dots \rangle\rangle$  означает усреднение по колебательным уровням возбужденного электронного состояния, т. е.

$$\tau(t) = (1 - \alpha) \sum_{n_u=0}^{\infty} \alpha^{n_u} \left\langle n_u \left| \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_g t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_u t\right) \right| n_u \right\rangle. \quad (69)$$

Моменты функции распределения  $\mathcal{K}_r(\omega)$  вычисляются по формуле

$$M_h = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^h \mathcal{K}_r(\omega) d\omega = (-i)^{-h} \left. \frac{\partial^h \tau(t)}{\partial t^h} \right|_{t=0}, \quad (70)$$

откуда

$$M_1 = \frac{1}{\hbar} \langle\langle \Delta \hat{\mathcal{H}} \rangle\rangle, \quad (71)$$

$$M_2 = \frac{1}{\hbar^2} \langle\langle (\Delta \hat{\mathcal{H}})^2 \rangle\rangle + \frac{1}{\hbar^2} \langle\langle [\hat{\mathcal{H}}_u, \hat{\mathcal{H}}_g] \rangle\rangle, \quad (72)$$

где  $\Delta \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_u - \hat{\mathcal{H}}_g$ ,  $[\hat{\mathcal{H}}_u, \hat{\mathcal{H}}_g]$  — коммутатор операторов  $\hat{\mathcal{H}}_u$  и  $\hat{\mathcal{H}}_g$ . Дисперсия распределения  $\mathcal{K}_r(\omega)$  есть

$$\Delta^2 = M_2 - M_1^2. \quad (73)$$

Введем, как обычно, безразмерную координату

$$x = \sqrt{\frac{M\Omega}{\hbar}} (R - R_0). \quad (74)$$

Тогда получим

$$\Delta \hat{\mathcal{H}} = \hbar\Omega \frac{x^2}{2} - V_g(x) + \hbar\omega_{ug}. \quad (75)$$

При вычислении выражений (71), (72) удобно перейти от усреднения по колебательным уровням энергии к усреднению по колебательной координате. Тогда, как известно (см., например,<sup>62</sup>), для произвольной функции  $f(x)$  имеем

$$\langle\langle f(x) \rangle\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx, \quad (76)$$

где

$$\sigma^2 = \frac{1}{2} \frac{1+\alpha}{1-\alpha} = \frac{1}{2} \coth \frac{\hbar\Omega}{2kT}. \quad (77)$$

Для вычисления выражений (71) и (72) разложим функцию  $V_g(R)$  в ряд в окрестности точки  $x = 0$ :

$$V_g(x) = V_g^{(0)} + \hbar\Omega \left( Y_1 x + \frac{1}{2} Y_2 x^2 + \dots \right), \quad (78)$$

где

$$Y_k = \frac{1}{\hbar\Omega} \left. \frac{\partial^k V_g}{\partial x^k} \right|_{x=0}.$$

Величина  $V_g(x)$  будет усредняться с гауссовым распределением, имеющим дисперсию порядка единицы (см. формулы (76), (77)). В то же время коэффициенты  $Y_k$  быстро спадают с ростом индекса  $k$ . Действительно, поскольку потенциал  $V_g(x)$  существенно меняется на расстояниях порядка межъядерных,  $Y_k/Y_{k+1}$  порядка отношения амплитуды колебаний ядер к межъядерному расстоянию. Иными словами, в выражении (78) разложение проводится по параметру Борна — Оппенгеймера  $\kappa$ . Поскольку в возбужденном состоянии мы предполагаем потенциал гармоническим, то в разложении (78) мы должны удерживать члены не выше второго порядка. Как известно, среднее от коммутатора  $[\mathcal{H}_u, \mathcal{H}_g]$  строго обращается в нуль<sup>61</sup>.

Поскольку

$$\Delta \mathcal{H} = \hbar\omega_{ug} - V_g^{(0)} - \hbar\Omega \left[ Y_1 x - (1 - Y_2) \frac{x^2}{2} \right], \quad (79)$$

то, используя соотношения  $\langle\langle x \rangle\rangle = 0$ ,  $\langle\langle x^2 \rangle\rangle = \sigma^2$ ,  $\langle\langle x^3 \rangle\rangle = 0$ ,  $\langle\langle x^4 \rangle\rangle = 3\sigma^4$ , имеем окончательно

$$\Delta^2 = \Omega^2 \left[ Y_1^2 \sigma^2 + \frac{5}{4} (1 - Y_2)^2 \sigma^4 \right]. \quad (80)$$

Первое слагаемое в формуле (80) определяется крутизной потенциальной функции основного состояния при равновесном положении мономеров в эксимере. В случае внутримолекулярных колебаний величины  $Y_1 \lesssim 1$  вследствие малости различия в равновесном положении ядер основного и возбужденного состояний. Конкретное значение величины  $Y_1$  в этом случае не поддается априорной оценке и зависит в сильной степени от конкретного вида рассматриваемого колебания. Поэтому для ее вычисления приходится использовать методы квантовой химии, о чем шла речь выше, в гл. 3, 4. Второе слагаемое в формуле (80) для внутримолекулярных колебаний обычно значительно меньше первого, так как при электронном возбуждении слабо меняются силовые постоянные, т. е.  $|1 - Y_2| \ll 1$ .

В случае эксимеров при рассмотрении межмолекулярной координаты, для которой потенциал основного состояния является практически чисто отталкивательным, величины  $Y_1$  и  $Y_2$  могут быть оценены в общем виде. В самом деле, воспользовавшись формулой (74), получим

$$Y_1 = \frac{1}{\hbar\Omega} \left. \frac{\partial V_g}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{1}{\hbar\Omega} \frac{\partial V_g}{\partial R} \sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega}}.$$

Далее, поскольку потенциал  $V_g(R)$  меняется на величину порядка энергии электронного возбуждения  $\hbar\omega_e$  на расстояниях порядка межъядерных  $\sqrt{\hbar/m\omega_e}$ , то

$$Y_1 \sim \frac{\omega_e}{\Omega} \sqrt{\frac{m\omega_e}{M\Omega}} \sim \sqrt[4]{\frac{M}{m}} = \kappa^{-1}. \quad (81)$$

Аналогично имеем

$$Y_2 \sim 1. \quad (82)$$

Таким образом, в то время как второе слагаемое в случае эксимера имеет порядок единицы, первое слагаемое оказывается весьма большим — порядка  $\kappa^{-2}$ . Поэтому для ширины полосы, выраженной в частотах

молекулярного колебания эксимера

$$D = Y_1 \sigma = D_0 \sqrt{\operatorname{cth} \frac{\hbar \Omega}{2kT}}, \quad (83)$$

являющуюся практически точной, где  $D_0 = Y_1/\sqrt{2}$ . Из выражения (81) следует, что

$$D_0 \sim \kappa^{-1}. \quad (84)$$

Таким образом, ширина полосы эксимерной люминесценции оказывается оцененной через универсальную молекулярную константу — параметр Борна — Оппенгеймера  $\kappa$ . Конкретные характеристики эксимера могут повлиять на численное значение величины  $D_0$ , но не могут изменить ее порядок \*).

Итак, согласно полученной оценке  $D_0 \sim 10$ . Эта оценка хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. <sup>28, 56</sup>), согласно которым  $D_0 \approx 13$ . Что касается температурной зависимости, даваемой формулой (83), то она имеет тот же вид, что и в обычно рассматриваемом в теории электронно-колебательных спектров случае, когда  $Y_1 \ll 1$ ,  $Y_2 = 1$  (см. формулу (58)). Как было показано экспериментально <sup>28, 56</sup>, такая зависимость оказывается справедливой и для эксимерной полосы люминесценции.

## 7. БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Электронно-колебательные взаимодействия в многоатомных молекулах играют решающую роль в процессе безызлучательной релаксации энергии возбужденных электронных состояний.

Адиабатическая теория позволяет не только полностью описывать процессы, происходящие в молекулах при поглощении и излучении фотонов, но также служит основой для понимания безызлучательных переходов между различными электронными состояниями.

Начало современного развития теории безызлучательных переходов было положено в начале 60-х годов, т. е. параллельно с появлением первых работ по количественному исследованию электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. В работах Маккоя и Росса с сотрудниками <sup>63, 64</sup> и Робинсона <sup>65</sup> было обращено внимание на то, что равновесные положения ядер основного и первого возбужденного электронных состояний очень слабо смещены друг относительно друга. В самом деле, анализ всей совокупности экспериментальных данных (см. гл. 4) показывает, что для жестких колебаний величина  $y \ll 1$ , что означает, что этот сдвиг имеет величину, близкую к амплитуде нулевых колебаний, т. е. порядка  $\kappa a$ , что составляет величину  $\approx 10^{-1} - 10^{-2}$  Å. Поэтому пересечение потенциальных кривых может происходить лишь при очень высоких энергиях, весьма далеких от энергии основного колебательного состояния возбужденного электронного терма \*\*).

Эти рассуждения заставили отказаться от распространенного мнения об определяющей роли точек пересечения потенциальных поверхностей

\*) Подчеркнем, что значение формул (83), (84) далеко выходит за рамки конкретной проблемы ширины спектров люминесценции эксимеров. Эти формулы дают в общем виде оценку максимально возможной ширины полосы излучения или поглощения при переходе между изолированными электронными термами.

\*\*) Простая оценка показывает, что при  $y \ll 1$  пересечение электронных термов возможно лишь при энергии, отстоящей от энергии основного колебательного состояния верхнего терма на величину, намного превышающую энергию электронного возбуждения.

в формуле (85) является фактор Франка — Кондона, который очень сильно зависит от взаимного расположения потенциальных кривых распадаемых электронных состояний.

Уяснение решающей роли фактора Франка — Кондона в процессе безызлучательной конверсии электронных состояний явилось очень важным шагом на пути выяснения природы явления. Расчеты фактора Франка — Кондона в этом случае осложняются тем, что здесь оказываются неприменимыми приближения, которые вполне оправданы при рассмотрении процессов поглощения или излучения фотонов (основная модель, см. гл. 3). Это связано с тем, что необходимо рассматривать переходы на высоко расположенные колебательные уровни нижнего состояния. В этом случае уже нельзя пренебрегать как различиями частот колебаний нижнего и верхнего состояний, так и ангармонизмом нижней ямы. Первый из указанных эффектов был рассмотрен Зибрандом<sup>74-76</sup> (см. также<sup>68</sup>), который получил общее выражение для фактора Франка — Кондона в гармоническом приближении. Ангармонизм был детально учтен Макшанцевым и Перстневым<sup>77-79</sup>, которым удалось получить аналитическое выражение для фактора Франка — Кондона в случае, когда потенциальные ямы аппроксимируются кривыми для осциллятора Морзе. Оценки показывают, что вероятности безызлучательных переходов меняются на много порядков в зависимости от формы потенциальных кривых. Такая чувствительность к форме потенциала является вполне понятной, так как роль идет о туннельном переходе. Это, с одной стороны, приводит к выводу о том, что рассматриваемая теория позволяет в принципе объяснить наблюдаемые на опыте вероятности безызлучательных переходов, но, с другой стороны, такая чувствительность к детальной форме потенциальных кривых затрудняет, как и для многих других туннельных процессов, количественное сопоставление теории и опыта. Можно говорить лишь о качественных тенденциях. Среди них одной из важнейших является ярко выраженная как в опыте, так и в теории зависимость вероятности безызлучательного перехода от энергетической щели, разделяющей электронные уровни: вероятность перехода экспоненциально (или даже сильнее) падает с увеличением ширины щели. Эта закономерность объясняет, в частности, быструю релаксацию верхних электронных состояний (выше первого возбужденного), так как плотность электронных состояний, как правило, резко увеличивается с ростом энергии \*). В то же время нижнее возбужденное электронное состояние, как правило, отделено от основного состояния довольно широкой щелью, и поэтому часто время жизни этого состояния сравнимо с радиационным.

Кроме быстрой релаксации верхних электронных состояний, резкая зависимость вероятности безызлучательных переходов от ширины энергетической щели приводит к еще одному фундаментальному свойству, характерному для большинства многоатомных молекул. Это свойство состоит в тенденции перейти, после электронного возбуждения на нижний возбужденный синглетный уровень, не в основное состояние, а на промежуточные метастабильные уровни, лежащие между первым возбужденным синглетным и основным состояниями. Классическим примером такой тенденции является переход на триплетный уровень. Другим примером могут служить многочисленные фотохимические превращения, которых становится известно все больше и больше (см., например, работы<sup>82-84</sup>).

\*) Об универсальности этой закономерности, часто называемой правилом Каша, свидетельствует тот факт, что надежно установлен лишь один случай (азулен), когда наблюдается высвечивание со второго возбужденного электронного состояния<sup>80, 81</sup>. Это связано с аномально широкой щелью между вторым и первым возбужденными состояниями азулена (см., например, работы<sup>67, 82</sup>).

Многие из фотопродуктов могут быть короткоживущими, и их чрезвычайно трудно зарегистрировать. Фотохимические превращения могут иметь различный характер — внутримолекулярные перестройки, образование фотодимеров<sup>83-85</sup>, включающих пару растворенных молекул, образование фотопродуктов с участием растворителя (например, фотогидратов<sup>83, 84</sup>) или растворенных в нем молекул кислорода<sup>85</sup> и т. д. К весьма короткоживущим фотопродуктам, но обнаруживающим себя по характерным люминесцентным признакам, следует отнести также эксимеры и эксиплексы \*) (см., например, работы<sup>28, 83-85</sup>).

В целом складывается впечатление, что прямой безызлучательный переход с возбужденного синглетного состояния на высокие колебательные уровни основного состояния является весьма маловероятным и основная масса молекул, не излучивших фотоны, либо переходит в триплетное состояние \*\*), либо образует различные фотохимические продукты и лишь затем постепенно релаксирует в основное состояние.

Многие фотохимические продукты можно рассматривать как метастабильные возбужденные состояния исходной молекулы (или пары молекул в случае образования фотодимеров и эксимеров, или комплекса рассматриваемой молекулы с молекулами растворителя и т. д.). Потенциальные кривые этих состояний весьма сильно сдвинуты относительно потенциальной кривой основного состояния вдоль некоторых ядерных координат ( $y_k \gg 1$ ). Это обеспечивает их метастабильность по отношению к излучению фотонов вследствие малости соответствующих факторов Франка — Кондона. Это же исключает прямое фотовозбуждение таких состояний. В результате эти состояния никак не проявляются в спектрах поглощения, но играют весьма существенную роль в судьбе электронного возбуждения.

Хотя речь шла о конкретном случае релаксации электронного возбуждения после поглощения фотона, совершенно те же рассуждения годятся и при рассмотрении экзотермических реакций в конденсированной среде<sup>86, 87</sup>. В самом деле, в этом случае мы можем рассматривать исходное состояние реагентов как «возбужденное», а конечное — как «основное». Такой подход был применен в работах<sup>86, 87</sup> для рассмотрения реакции радиационной полимеризации формальдегида при температурах, близких к абсолютному нулю. Было показано, что прохождение реакции обусловлено туннелированием молекулы формальдегида как целого на расстояние около 0,5 Å к концу растущей полимерной цепи. Вообще современные представления о туннельном механизме безызлучательных переходов могут иметь существенное значение для понимания механизма многих химических процессов.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный материал показывает, что теория электронно-колебательных взаимодействий количественно объясняет основные спектральные свойства весьма широкого класса многоатомных молекул. Эта теория играет основную роль не только при рассмотрении таких традиционных вопросов, как форма полос поглощения и люминесценции, но является также существенной при рассмотрении оптической активности и безызлучательных переходов. Во всех случаях основным методом теоретического рассмотрения является последовательное разложение по единственному

\*) Особенно существенно, что эксиплексы могут образоваться из возбужденной молекулы растворенного вещества и молекулы растворителя (см., например, <sup>28</sup>).

\*\*) К триплетному состоянию также, разумеется, относятся все сделанные выше замечания о роли фотохимических процессов.



малому параметру — параметру Борна — Оппенгеймера. В ходе изложения мы подчеркивали те выводы теории, которые непосредственно базируются на таком разложении и являются поэтому наиболее строгими. Такой подход позволяет получить общие формулы, имеющие универсальное значение, а также делать оценки различных выражений. Однако этот подход не позволяет вычислять индивидуальные характеристики конкретных молекул.

Для проведения подобного рода расчетов необходимо использовать методы квантовой химии. Имеется небольшое число работ, где сделаны попытки проведения подобных расчетов, и эти работы позволяют высказать уверенность в том, что использование современных методов квантово-химических расчетов может позволить получить весьма полное описание электронно-колебательных спектров даже достаточно крупных молекул. При этом, как было показано в гл. 3, в большинстве случаев расчеты можно проводить в рамках основной модели, т. е. без вычисления в явном виде потенциальных поверхностей основного и возбужденного состояний. Это обстоятельство весьма существенно упрощает необходимые вычисления, и можно надеяться, что в ближайшие годы работы в области квантово-химических расчетов электронно-колебательных спектров получат дальнейшее развитие.

Пожалуй, наиболее бурное развитие получила в последние годы теория безызлучательных переходов. В результате существенно прояснились принципиальные аспекты этой проблемы. Однако пока теоретические работы в большинстве случаев оторваны от конкретных экспериментальных данных. Это вызвано главным образом трудностью получения количественных предсказаний вследствие чрезвычайно большой чувствительности результатов расчетов к детальной форме и взаимному расположению потенциальных поверхностей.

В этом смысле квантовохимические расчеты вероятностей безызлучательных переходов представляют собой несравненно более сложную задачу, чем расчеты электронно-колебательных спектров. Поэтому трудно надеяться на то, что в ближайшие годы теория сможет обрести здесь предсказательную силу. Полуколичественные предсказания еще возможны в тех случаях, когда электронные термы разделены неширокой энергетической щелью, но достоверность оценок быстро падает с ростом ширины щели.

Что касается дальнейших задач экспериментальных исследований в рассматриваемой области, то здесь прежде всего следует отметить необходимость дальнейшего исследования природы уширения спектральных линий. В выяснении этого вопроса в последние годы произошел существенный прогресс, однако необходимы дальнейшие более детальные исследования. Желательны были бы также более точные данные о распределении интенсивности в электронно-колебательных спектрах с целью выявления отклонений от основной модели и сравнения этих отклонений с теорией.

Для проведения такого рода исследований необходимо подобрать систему с хорошо разрешенной структурой. Возможно, что для этой цели более всего подходят спектры, полученные по методу Шпольского. Весьма недостаточно исследован пока вопрос о колебательной структуре спектров кругового дихроизма и круговой поляризации люминесценции.

Совершенно необходимы дальнейшие более детальные исследования процессов безызлучательных переходов. Здесь основные трудности связаны с осложняющими факторами, такими как образование различных фотохимических продуктов. В связи с этим выявление всех каналов гибели электронного возбуждения оказывается весьма сложной задачей. С дру-

гой стороны, большая роль туннельных безызлучательных переходов в фотохимических процессах, выявившаяся в такого рода исследованиях, позволяет предположить существенное значение туннельных процессов также и при протекании различных химических реакций, не имеющих фотохимическую природу.

Следует лишний раз подчеркнуть, что приведенные в статье выводы теории относятся, строго говоря, лишь к нижним электронно возбужденным состояниям. Поэтому мы обсуждали экспериментальные данные для растворов молекул, где исследования ограничены видимой и ближней ультрафиолетовой областью. В последнее время заметно увеличивается интерес к более коротковолновым областям спектра многоатомных молекул. Такого рода исследования, особенно интенсифицировавшиеся в связи с использованием синхротронного излучения (см. <sup>88</sup>), дают весьма интересную информацию о свойствах поглощения на высоко расположенные электронные уровни. Здесь можно ожидать совершенно новых закономерностей, которые связаны как с быстрым увеличением плотности электронных состояний, так и с сильным изменением свойств молекул при электронном возбуждении (условие малости изменений силовых постоянных должно нарушаться в этой области). Оба эти обстоятельства делают весьма сомнительной применимость основной модели для описания спектров высоко-возбужденных электронных состояний и увеличивают значение подходов, не базирующихся на этой модели, подобных тому, который был применен в гл. 6 для вычисления ширины полосы эксимерной люминесценции.

Институт атомной энергии  
им. И. В. Курчатова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Пекар, УФН 50, 197 (1953).
2. J. J. Markham, Rev. Mod. Phys. 31, 956 (1959).
3. Ю. Е. Перлин, УФН 80, 553 (1963).
4. К. К. Ребане, Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, М., «Наука», 1968.
5. А. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, М., «Мир», 1968.
6. Е. Ф. Шека, УФН 104, 593 (1971).
7. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
8. R. Fulton, M. Gouterman, J. Chem. Phys. 35, 1059 (1961).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963.
10. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений, М., Физматгиз, 1962.
11. Л. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, М., «Наука», 1960.
12. А. В. Лукашин, М. Д. Франк-Каменецкий, ДАН СССР 188, 391 (1969).
13. А. В. Лукашин, Опт. и спектр. 32, 661 (1972).
14. T. E. Sharp, H. M. Rosenstock, J. Chem. Phys. 41, 3453 (1964).
15. A. Warshel, M. Karplus, Chem. Phys. Lett. 17, 7 (1972).
16. E. P. McCoy, J. G. Ross, Austr. J. Chem. 15, 457 (1962).
17. H. Kuhn, Chimia 15, 53 (1961).
18. В. П. Клочков, С. М. Коротков, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 1353 (1965).
19. K. Miller, J. N. Murrell, Theor. Chim. Acta 3, 231 (1965).
20. K. Miller, J. N. Murrell, ibid. 7, 69 (1967).
21. А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий, ДАН СССР 183, 874 (1968).
22. В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий, Опт. и спектр. 22, 979 (1967).
23. В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий, ibid. 25, 77 (1968).
24. В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий, Изв. АН СССР, сер. физ. 32, 1560 (1968).

25. М. Д. Франк-Каменецкий, В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, в кн. «Отчетная научная конференция БИО», М., ИАЭ им. И. В. Курчатова, 1970, стр. 39.
26. а) Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., «Мир», 1969; б) М. В. Приютюв, М. А. Ковнер, Опт. и спектр. 31, 699 (1971); М. А. Ковнер, *ibid.* 34, 594 (1973).
27. А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, В. И. Пермогоров, Опт. и спектр. 25, 453 (1973).
28. J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, L., Wiley-Interscience, 1970.
29. B. C. Hudson, B. E. Kohler, *J. Chem. Phys.* 59, 4984 (1973).
30. Э. В. Шпольский, УФН 80, 255 (1963).
31. R. M. Hochstrasser, *Accounts Chem. Res.* 1, 266 (1968).
32. R. M. Hochstrasser, C. A. Marzasso, in: *Molecular Luminescence*, Ed. E. C. Lim, N. Y., Benjamin, 1969, p. 631.
33. Б. С. Непорент, Опт. и спектр 32, 38, 252, 458, 670, 880 (1972).
34. Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская, Б. М. Харламов, ЖЭТФ 65, 1825 (1973).
35. Л. А. Сердюкова, Канд. диссертация (ИАЭ, 1970).
36. R. L. Christensen, B. E. Kohler, *Photochem. and Photobiol.* 18, 293 (1973).
37. А. Москвитин, в кн. «Современная квантовая химия», т. I, М., «Мир», 1968, стр. 260.
38. W. Moffitt, A. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* 30, 648 (1959) (имеется перевод в кн. «Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии», М., «Наука», 1970, стр. 53).
39. М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин, Опт. и спектр. 30, 1092 (1971).
40. E. U. Condon, W. Altar, H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 5, 753 (1937).
41. M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin, *Chem. Phys. Lett.* 22, 291 (1973).
42. O. E. Weigang, *J. Chem. Phys.* 43, 3606 (1965).
43. D. J. Caldwell, *ibid.* 51, 984 (1969).
44. S. H. Lin, *ibid.* 55, 3546 (1971).
45. E. H. Strickland, J. Horwitz, C. Billups, *Biochemistry* 8, 3205 (1969).
46. J. Horwitz, E. H. Strickland, C. Billups, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2119 (1970).
47. R. T. Klingbeil, H. Eyring, *J. Phys. Chem.* 74, 4543 (1970).
48. C. A. Emlis, L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.* 1, 129 (1967).
49. I. Z. Steinberg, A. Gafni, J. Schlessinger, *Israel J. Chem.* 9, IBC (1971).
50. R. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 41, 2280 (1964).
51. A. Bierman, *ibid.* 45, 647 (1966).
52. J. H. Young, *ibid.* 49, 2566 (1968).
53. А. В. Лукашин, Опт. и спектр. 30, 877 (1971).
54. А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий, Письма ЖЭТФ 14, 419 (1971).
55. А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий, Опт. и спектр. 32, 481 (1972).
56. J. B. Birks, *Progr. React. Kinet.* 5, 181 (1970).
57. J. B. Birks, A. A. Kazzaz, *Chem. Phys. Lett.* 1, 307 (1967).
58. J. B. Birks, A. A. Kazzaz, *Proc. Roy. Soc. A304*, 291 (1968).
59. L. Glass, I. H. Hiller, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* 45, 3886 (1966).
60. А. В. Лукашин, М. Д. Франк-Каменецкий, Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 1125 (1972).
61. M. Lax, *J. Chem. Phys.* 20, 1752 (1952).
62. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, М., «Наука», 1964, стр. 111.
63. G. R. Hunt, E. P. McCoy, I. G. Ross, *Austr. J. Chem.* 15, 591 (1962).
64. J. P. Byrne, E. P. McCoy, I. G. Ross, *ibid.* 18, 1589 (1965).
65. G. W. Robinson, *J. Molec. Spectr.* 6, 58 (1961).
66. G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* 37, 1962 (1962).
67. G. W. Robinson, R. P. Frosch, *ibid.* 38, 1187 (1963).
68. B. R. Henry, M. Kasha, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 19, 161 (1968) (имеется перевод: УФН 108, 114 (1972)).
69. J. Jortner, S. A. Rice, R. M. Hochstrasser, *Adv. Photochem.* 7, 149 (1969).
70. Е. Д. Трифонов, В. Л. Шехтман, ФТТ 11, 2984 (1969).
71. В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев, ФТТ 15, 680 (1973).

в процессе безызлучательных переходов и рассматривать этот процесс как туннельный переход \*).

В настоящее время наиболее убедительной представляется следующая принципиальная схема безызлучательных переходов в конденсированной фазе, предложенная впервые Робинсоном и Фрошем<sup>65-67</sup> (см. подробный обзор<sup>68</sup>).

После того как молекула поглотит фотон, в ней вследствие ангармонизма очень быстро, за время порядка  $10^{-12} - 10^{-11}$  сек, устанавливается равновесное распределение энергии по колебательным степеням свободы \*\*). Избыточная энергия диссипирует среду или переходит на другие колебательные степени свободы большой молекулы.

Результирующее борн-оппенгеймеровское состояние является стационарным, если оставаться в рамках адиабатического приближения, и переход из него в другие состояния может происходить лишь с излучением фотона. Однако наличие в гамильтониане следующих членов по параметру Борна — Оппенгеймера  $\kappa$ , нарушающих адиабатическое приближение, приводит к смешиванию борн-оппенгеймеровских электронных состояний и к возникновению вероятности перехода между ними. Эта вероятность дается выражением, непосредственно следующим из известного «золотого правила Ферми» временной теории возмущений:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} L_e^2 F \rho, \quad (85)$$

где  $L_e$  — электронный матричный элемент оператора неадиабатичности,  $F$  — фактор Франка — Кондона \*\*\*) ,  $\rho$  — плотность колебательных уровней нижнего электронного состояния. Отметим, что для получения вероятности  $P$  использовались самые разные рассуждения и подходы (см., например, работы<sup>66-69</sup>), но они неизменно приводили к формуле типа (85). Практически обычно рассматривается переход с нулевого колебательного уровня верхнего электронного состояния на изоэнергетический колебательно-возбужденный уровень нижнего электронного состояния. Формула типа (85) справедлива лишь в предположении, что после перехода в нижнее состояние очень быстро происходит диссипация колебательной энергии. В противном случае молекула могла бы вернуться вновь в верхнее электронное состояние. Детальное рассмотрение процесса безызлучательного перехода с учетом диссипации колебательной энергии проведено в работах<sup>70-73</sup>.

Величина  $L_e$  в формуле (85) может быть оценена с помощью адиабатической теории в общем виде и имеет порядок величины  $|L_e/\hbar\omega_e| \sim \kappa$ . Величина  $\rho$  также может быть грубо оценена в общем виде как  $\rho \sim 1/\hbar\Omega$ , где  $\hbar\Omega$  — колебательная энергия. Наиболее существенным множителем

\*) Впрочем, детальный анализ, основанный на разложении по параметру Борна — Оппенгеймера, показывает, что в точке пересечения электронных термов в действительности не происходит сколько-нибудь существенных изменений вероятности безызлучательных переходов.

\*\*) Приведенное значение времени колебательной релаксации  $\tau_v$  следует из адиабатической теории, согласно которой эта величина оценивается через параметр Борна — Оппенгеймера следующим образом:  $\tau_v \sim 2\pi/\kappa\Omega$ .

\*\*\*) Строго говоря, в формулу (85) входит не фактор Франка — Кондона  $|\langle \Phi_{n_g}(q) | \Phi_{n_u}(q) \rangle|^2$ , а выражение  $|\langle \Phi_{n_g}(q) | \sum_q \partial/\partial q | \Phi_{n_u}(q) \rangle|^2$ , однако для больших

значений колебательных квантовых чисел эти выражения различаются лишь численным множителем. Кроме того, дифференцирование может проводиться не по той нормальной координате, для которой наблюдается наибольшее изменение потенциальной кривой при электронном возбуждении, и тогда для последней действительно войдет лишь просто фактор Франка — Кондона.

72. A. Nitzan, J. Jortner, J. Chem. Phys. 58, 2412 (1973).
  73. А. В. Лукашин, Б. И. Макшанцев, ФТТ 16, 826 (1974).
  74. W. Seibbrand, J. Chem. Phys. 44, 4055 (1966).
  75. W. Seibbrand, *ibid.* 46, 440 (1967).
  76. W. Seibbrand, *ibid.* 47, 2411.
  77. Б. И. Макшанцев, И. П. Перстнев, Опт. и спектр. 30, 371 (1971).
  78. Б. И. Макшанцев, *ibid.* 31, 355.
  79. Б. И. Макшанцев, И. П. Перстнев, *ibid.*, стр. 881.
  80. M. Beer, H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys. 23, 1390 (1955).
  81. J. W. Sidman, D. S. McClure, *ibid.* 24, 757 (1956).
  82. E. F. Ullman, Accounts Chem. Res. 1, 353 (1968).
  83. J. Eisinger, A. A. Lamola, in: Excited States of Proteins and Nucleic Acids, Ed. I. Weinryb and R. F. Steiner, N. Y., Plenum Press, 1971, p. 107.
  84. A. A. Lamola, Pure and Appl. Chem. 34, 281 (1973).
  85. А. С. Черкасов, в кн. «Молекулярная фотоника», Л., «Наука», 1970, стр. 244.
  86. В. И. Гольдманский, М. Д. Франк-Каменецкий, И. М. Баркалов, ДАН СССР 211, 133 (1973).
  87. V. I. Goldanskii, M. D. Frank-Kamenetskii, I. M. Barkalov, Science 182, 1344 (1973).
  88. Abstracts of IV Intern. Conference of Vacuum-ultraviolet Radiation Physics, Hamburg, July 22—26, 1974.
-