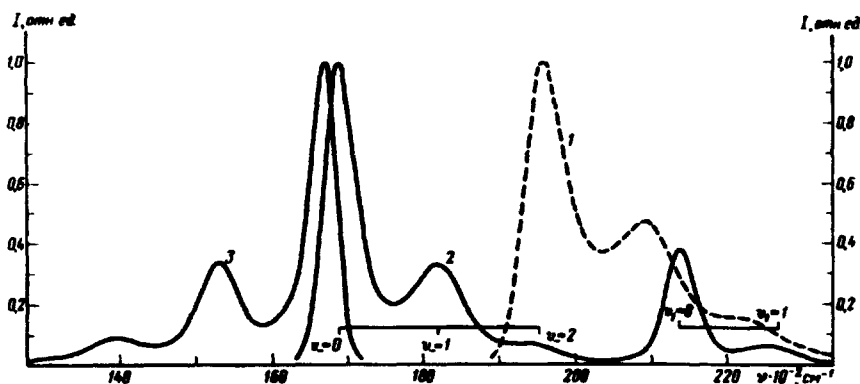


ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДИМЕРОВ В СЛУЧАЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, А. В. Лукашин,
В. И. Шермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий

В работах [1, 2] было показано, что электронно-колебательная связь в димере может приводить к различным спектральным эффектам. В частности, в случае сильной связи, когда ϵ – энергия взаимодействия мономеров в димере V , деленная на энергию колебательного кванта $\hbar\Omega$, много больше константы электронно-колебательного взаимодействия γ , теория [1, 2] предсказывает при димеризации уменьшение отношения интенсивности пика однофотонного перехода к интенсивности бесфотонного пика W_{01}/W_{00} ровно в два раза.



Спектр поглощения мономера (кривая 1) и димера (кривая 2) в координатах $\{ I/\nu, \nu \}$. Спектр люминесценции димера (кривая 3) в координатах $\{ I/\nu^4, \nu \}$. Все спектры сняты при $T = 77^\circ\text{K}$ в спирте

Нами проведено экспериментальное изучение этого вопроса на примере молекул бисцианинов [3], которые можно считать внутримолекулярными димерами [4, 5]. Исследовались спектры поглощения, люминесценции, а также спектры возбуждения и поляризации люминесценции этих молекул (см. рисунок). В результате установлено, что распределение интенсивности в обеих (+) и (-) электронно-колебательных полосах поглощения изученных димеров описываются известной формулой (см., например, [6]):

$$W_{0\nu}^{\pm} / W_{00}^{\pm} = \gamma_{\pm}^2 \nu / \nu! , \quad (1)$$

где ν – колебательное квантовое число возбужденного электронного состояния

$$\gamma = (M\Omega/2\hbar)^{1/2} \Delta d ,$$

M и Ω -приведенная масса и частота "жесткого" колебания [7], Δd – изменение равновесного значения нормальной координаты при возбуждении.

Вычисленные из спектров величины y_+ и y_- , относящиеся к коротковолновой и длинноволновой полосе димера соответственно, приведены в таблице. В последнем столбце таблицы даны значения $|\epsilon/y|$. Согласно численным расчетам, выполненным в работе [2], во всем диапазоне полученных нами значений $|\epsilon/y|$:

$$y_{\pm} = y/\sqrt{2}. \quad (2)$$

Однако на опыте соотношение (2) выполняется только для молекулы с минимальным $|\epsilon/y|$. В остальных случаях эта формула не выполняется.

	y_+	y_-	$y/\sqrt{2}$	$\frac{y_+ + y_-}{2}$	$ \epsilon/y $
Димер 1	$0,45 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,02$	$1,51 \pm 0,02$
Димер 2	$0,35 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,02$	$2,15 \pm 0,02$
Димер 3	$0,40 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,02$	$2,22 \pm 0,02$
Димер 4	$0,42 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$	$2,35 \pm 0,02$
Димер 5	$0,34 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$	$2,48 \pm 0,02$

Расхождение между теорией и экспериментом связано с тем, что в работах [1, 2], как и во всех других работах, посвященных этому вопросу, вычисления матричных элементов проводились в рамках грубого адиабатического приближения, т. е. без учета зависимости электронных волновых функций от ядерных координат. Учет этой зависимости приводит к появлению в формуле (2) дополнительного слагаемого:

$$y_{\pm} = \frac{y}{\sqrt{2}} - \delta y_{\pm}. \quad (3)$$

Оценка добавочного слагаемого показывает, что

$$\left| \frac{\delta y_{\pm}}{y} \right| \sim \kappa \left| \frac{\epsilon}{y} \right|, \quad (4)$$

где $\kappa = (m/M)^{1/4}$ – параметр Борна – Оппенгеймера. Таким образом, при увеличении $|\epsilon/y|$ дополнительное слагаемое в формуле (3) должно становиться все более существенным. При этом величины y_+ и y_- становятся неравными друг другу и отличными от $y/\sqrt{2}$.

В ряде случаев, например, при достаточно симметричном расщеплении полосы поглощения при димеризации, $\delta y_+ = -\delta y_-$. При этом должно, очевидно, выполняться простое соотношение:

$$\frac{y_+ + y_-}{2} = \frac{y}{\sqrt{2}} . \quad (5)$$

Как видно из результатов, представленных в таблице, это соотношение хорошо выполняется на опыте.

Поступила в редакцию
25 августа 1971 г.

Литература

- [1] F.Fulton, M.Gouterman. J Chem. Phys., 35, 1059, 1961.
 - [2] F.Fulton, M.Gouterman. J. Chem. Phys., 41, 2280, 1964.
 - [3] А.И.Киприанов, Г.Г.Дядюша. Укр. хим. ж., 35, 608, 1969.
 - [4] В.И.Пермогоров, Г.Г.Дядюша, Ф.А.Михайленко, А.И.Киприанов. ДАН СССР, 188, 1098, 1969.
 - [5] В.И.Пермогоров. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1335, 1970.
 - [6] А.В.Лукашин, М.Д.Франк-Каменецкий. ДАН СССР, 188, 391, 1969.
 - [7] В.И.Пермогоров, Л.А.Сердюкова, М.Д.Франк-Каменецкий. Оптика и спектроскопия, 25, 77, 1968; Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1561, 1968.
-