

A-35872

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР

На правах рукописи

ТРИФОНОВ Николай Юрьевич

УДК [535.375:539.194]01

**СДВИГИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
И ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

01.04.05 — Оптика

**Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата
физико-математических наук**

Минск 1987

Работа выполнена в Физико-техническом институте низких температур АН УССР и Белорусском политехническом институте.

Научный руководитель - академик АН УССР,

доктор физико-математических наук,
профессор ЕРЕМЕНКО В.В.

Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук,

профессор ОВАНДЕР Л.Н.,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
КОВРИКОВ А.Б.

Ведущая организация - Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Защита состоится "___" _____ 1987 г. в 14 часов на заседании специализированного совета К-006.01.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте физики АН БССР (220602, Минск, ГСП, Ленинский проспект, 70).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики АН БССР.

Автореферат разослан "___" _____ 1987 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат физ.-мат. наук



КУНЦЕВИЧ Б.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Задача определения сдвигов потенциальной поверхности при переходе из основного электронного состояния в возбужденное является одной из центральных в физике молекул. Сдвиги потенциальной поверхности молекулы вдоль различных координат являются одними из основных характеристик ее возбужденного состояния и имеют существенное значение для таких различных явлений, как генерация излучения, люминесценция, рассеяние, поглощение, вращение плоскости поляризации падающего света, фотохимические реакции, перенос энергии в молекулах и другие.

Для простейших (двух-, трех- и некоторых четырехатомных) молекул сдвиги потенциальной поверхности (изменения межъядерного равновесного расстояния) определяются расчетным путем по данным спектроскопии поглощения. С увеличением числа атомов в молекуле вычислительные трудности резко возрастают, что не позволяет использовать стандартные методы. В то же время важно знать величины сдвигов потенциальной поверхности при электронном возбуждении многоатомных молекул, в которых возможно более чем одно колебание, а потенциальная поверхность — многомерна.

Среди сравнительно новых подходов к исследованию структуры многоатомных молекулярных комплексов значительное место занимает метод резонансного комбинационного рассеяния (РКР) света. С точки зрения эксперимента он обладает большими преимуществами: хорошо работает с растворами и твердыми телами, имеет отличные пределы обнаружения и разрешение. Весьма важной является способность к селективному воздействию на конкретные электронные переходы в молекуле.

Спектры РКР достаточно просты и сильно зависят от структурных особенностей молекулы. Современная техника оптических измерений дает возможность получить из эксперимента по РКР информацию, позволяющую выяснить механизмы электронно-колебательной (вибронной) связи и, по сути, вполне достаточную для расчета сдвигов потенциальной поверхности молекулы в электронно-возбужденном состоянии.

Чтобы на основе интерпретации экспериментальных данных представить геометрическую конфигурацию сложной молекулы в возбужденно состоянии, необходимо иметь достаточно развитый

теоретический подход общего характера и проделать на его основе расчеты, в которых использовались бы результаты спектроскопических измерений.

Цель работы заключалась в том, чтобы на базе существующей теории комбинационного рассеяния света многоатомными молекулами разработать метод, позволяющий:

- провести теоретический анализ спектров РКР,
- путем расчета с использованием данных эксперимента получить количественную информацию о сдвигах потенциальной поверхности в электронно-возбужденном состоянии различных многоатомных молекул.

Актуальность тематики работы обуславливается широким участием многоатомных молекул, находящихся в электронно-возбужденном состоянии, в процессах физики плазмы, химии, биофизики и молекулярной биологии, в лазерной технике и др. Вместе с тем, интерпретация экспериментальных данных осуществляется, как правило, на эмпирической основе. При этом широко применяется машинное моделирование с заданием различных наборов исходных данных и последующей подгонкой из условия наилучшего согласия с экспериментом. Более глубокие подходы, базирующиеся на детальном рассмотрении квантовомеханической картины, вынуждены использовать дополнительную информацию в виде профилей поглощения. Поэтому разработка метода теоретического анализа спектров РКР, не привлекающего дополнительной информации и позволяющего получать оценки без большого численного счета или даже аналитически, представляется крайне важной.

В соответствии с этим на защиту выносятся следующие положения:

1. Развита в рамках теории резонансного комбинационного рассеяния метод, позволяющий по интенсивности некоторых линий в спектре РКР определить сдвиги минимума потенциальной поверхности электронно-возбужденного состояния многоатомной молекулы относительно основного, а также интенсивности линий более высоких возбуждений и составных частот.

2. Интегральное представление и представление в виде рядов для матричных элементов амплитуды резонансного комбинационного рассеяния на многоатомной молекуле при переходе между колебательными уровнями основного электронного состояния с учетом

вкладов всех промежуточных колебательных уровней возбужденного электронного состояния.

3. Рекуррентные соотношения между матричными элементами амплитуд рассеяния с различными наборами возбуждаемых колебательных квантов при возбуждении в молекуле многих колебаний.

4. Результаты расчета спектров РКР пиразина и тетрадезметил- β -каротина и основанные на них уточнения величин сдвигов минимума потенциальной поверхности таких электронно-возбужденных молекул.

5. Результаты расчета спектров РКР четырех квазиодномерных комплексных соединений со смешанной валентностью платины и впервые найденные по ним абсолютные значения увеличения междядерных связей между четырехвалентным ионом платины и галогеном при возбуждении.

6. Косвенная оценка на основе развитого метода правильности отнесения линий в спектрах РКР квазиодномерных комплексных соединений со смешанной валентностью платины.

Научная новизна работы определяется следующими факторами.

Автором построен и развит оригинальный метод расчета сдвигов минимума потенциальной поверхности молекул в электронно-возбужденном состоянии по относительным интенсивностям линий в спектре резонансного комбинационного рассеяния. При этом рассмотрен принципиально существенный для многоатомной молекулы случай возбуждения нескольких колебаний, причем проведено суммирование вкладов по всем промежуточным колебательным уровням возбужденного состояния. В отличие от других методов в обсуждаемом не используется дополнительной информации о частотном поведении спектров поглощения. Автором предложены способы приложения развитого метода расчета спектров РКР для детальной теоретической интерпретации экспериментов.

Попытки получения количественных оценок величины сдвигов потенциала молекул по спектрам РКР предпринимались и ранее. Здесь приоритет автора заключается в проведении уточненной интерпретации экспериментальных данных для пиразина и тетрадезметил- β -каротина и в получении впервые количественной информации для квазиодномерных комплексных соединений со смешанной валентностью платины.

Научная и практическая значимость полученных результатов работы обусловлена необходимостью для многих областей науки и техники иметь количественные данные о сдвигах минимума потенциальной поверхности молекул при их электронном возбуждении, широкой распространенностью спектроскопии РКР и простотой разработанного метода, позволяющего обойтись без дополнительной информации о профилях поглощения и большого численного счета.

Предложенный метод позволяет с помощью ограниченного набора данных получить количественную оценку изменения геометрической конфигурации многоатомной молекулы при РКР-возбуждении. Проведенные расчеты для конкретных веществ доведены до чисел и сопоставлены с опытом. Таким образом, выяснена, в некоторых случаях впервые, геометрическая конфигурация возбужденного состояния конкретных многоатомных молекул. Даны рекомендации по практическому использованию результатов.

Диссертация имеет следующую структуру и объем. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и приложений. Содержит 130 страниц машинописного текста, 10 страниц с рисунками и таблицами. Библиография включает 171 название.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определена цель работы, обоснована ее актуальность, научная новизна. Сформулированы краткое содержание, выносимые на защиту положения диссертации и их научная и практическая значимость.

В первой главе содержится литературный обзор состояния теории РКР на многоатомных молекулах. Определено место диссертационной работы в общем ряду теоретических интерпретаций спектров РКР.

Большинство теоретических работ, описывающих процессы РКР, в том числе и настоящая, построены на базе теории возмущений второго порядка. Существенной трудностью при таком подходе является проблема суммирования по виртуальным колебательным уровням возбужденного электронного состояния, особенно для многоатомных молекул, когда колебательное пространство многомерно. Один из способов решения этой задачи предложен в диссертации.

Во второй главе даны постановка задачи и изложение метода расчета сдвигов потенциальных поверхностей и интенсивности линий РКР для случая возбуждения в молекуле одного колебания.

Интенсивность резонансного комбинационного рассеяния света /1,2/ в дипольном приближении для перехода между колебательными уровнями $V - W$ основного электронного состояния молекулы под воздействием падающего монохроматического света частотой ω_0 определяется квадратом матричных элементов тензора динамической поляризуемости α_{vw} . Введены стандартные для теории РКР приближения:

- адиабатическое для электронно-ядерного движения,
- Кондоновское для электрического дипольного момента,
- гармоническое для колебательных волновых функций.

Рассматривались лишь полностью симметричные колебания молекул дающие наибольшее усиление интенсивности при РКР (по механизму Франка - Кондона), поэтому предполагалось, что резонансное электронное состояние e - единственное (остальные принимались достаточно удаленными). При этом считалось, что для колебательной подсистемы единственным следствием электронного возбуждения является сдвиг минимума ее потенциальной поверхности, что приводит к "основной модели" /3/ вибронной теории. В описанных предположениях тензор поляризуемости выглядит как ($c = \hbar = 1$)

$$\alpha_{vw} = \text{const} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\langle v|m\rangle \langle m|w\rangle}{\Delta E_{eg} + \omega_1(m-w) - \omega_0 - i\Gamma_e}, \quad (1)$$

где ΔE_{eg} - энергия чисто электронного перехода, ω_1 - частота нормальных колебаний, m нумерует колебательные кванты в резонансном электронном состоянии, Γ_e - уширение.

В более компактной записи

$$\alpha_{vw} = \text{const} \langle v|G(\delta)|w\rangle, \quad (2)$$

$$G(\delta) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{|m\rangle \langle m|}{\delta + \omega_1(m-w)}, \quad (3)$$

где энергетический аргумент δ равен

$$\delta = \Delta E_{eg} - \omega_0 - i\Gamma_e. \quad (4)$$

Целью дальнейших рассуждений этой главы являлось точное вычисление суммы в формуле (I). С использованием метода когерентных состояний /4/ получена производящая функция для матричных элементов $\langle v|G(\delta)|w\rangle$ амплитуды рассеяния, из которой следует интегральное представление, решающее поставленную задачу. В случае стоковых процессов ($v \geq w$) оно выражается через многочлены Лагерра

$$\langle v|G(\delta)|w\rangle = \omega_1 \sqrt{\frac{w!}{v!}} \int_0^\infty d\beta \exp\left[\delta^2(e^{-\beta} - 1) - \frac{\beta v}{\omega_1}\right] \times (5) \\ \times \left[2\delta \exp\left(-\frac{\beta}{2}\right) \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}\right]^{v-w} L_w^{v-w}\left(-4\delta^2 \operatorname{sh}^2 \frac{\beta}{2}\right),$$

где

$$\delta = R \sqrt{\frac{m\omega_1}{2}} \quad (6)$$

безразмерный сдвиг, связанный со смещением R минимума потенциала гармонического осциллятора с приведенной массой m и частотой ω_1 , моделирующего актуальное в РКР молекулярное колебание. Если молекула первоначально находилась в бесколебательном ($w = 0$) состоянии, интеграл в (5) вычисляется аналитически. Полученное выражение амплитуды рассеяния через вырожденную гипергеометрическую функцию (Куммера) совпадает с приведенным в работе /5/. При произвольных значениях w матричные элементы (5) записываются с помощью конечного числа известных специальных функций. Знание явного вида производящей функции дало возможность получить также различные рекуррентные соотношения для матричных элементов $\langle v|G(\delta)|w\rangle$

Интенсивность линии в спектре РКР, соответствующей возбуждению v квантов в молекуле, первоначально находившейся в бесколебательном состоянии, выражается через амплитуды рассеяния (5) следующим образом:

$$I_v = \text{const} (\omega_0 - \omega_1 v)^4 |\langle v|G(\delta)|0\rangle|^2. \quad (7)$$

В экспериментах по РКР измеряют относительные интенсивности, поэтому используются отношения величин (7) при различных значениях v . Обычно берут отношение к интенсивности основного колебания I_1 .

С использованием явного выражения матричных элементов амплитуд рассеяния получено уравнение, связывающее экспериментально измеренную относительную интенсивность линии возбуждения и сдвиг δ потенциальной поверхности молекулы. Даны рекомендации по вычислению величины δ с любой нужной степенью точности.

Полученное таким образом значение безразмерного сдвига можно использовать для расчета интенсивности линии более высоких возбуждений - как, используя выражения вида (7), так и с помощью рекуррентных соотношений. Для этого в работе приводятся рекуррентные соотношения, связывающие (в описываемых приближениях) интенсивности линий спектра РКР.

Третья глава является центральной в диссертации. В ней, следуя направлению, очерченному в предыдущей главе, выведены замкнутые выражения для матричных амплитуд рассеяния с учетом возбуждения в молекуле $N > I$ полносимметричных нормальных колебаний и рекуррентные соотношения, связывающие многомерные амплитуды рассеяния с различными наборами колебательных квантовых чисел. Это позволило получить выражения, описывающие относительные интенсивности высших возбуждений и составных частот в спектрах РКР, а также формулы для безразмерных сдвигов потенциальной поверхности многоатомной молекулы.

Интенсивность $I_{\underline{v}}$, $\underline{v} = (v_1, \dots, v_N)$, линии РКР, соответствующей возбуждению в основном электронном состоянии из первоначально бесколебательного состояния v_1 квантов I -го нормального колебания, v_2 - 2-го и т.д., выразится формулой вида (7), в которой частота ω и число заполнения колебательных квантов v принимают N значений, по количеству возбужденных колебательных мод:

$$I_{\underline{v}} = \text{const} (\omega_0 - \underline{\omega v})^4 |\langle \underline{v} | G(\delta) | \underline{0} \rangle|^2. \quad (8)$$

Аналогично предыдущей главе основным объектом исследования являются матричные элементы амплитуды рассеяния

$$\langle \underline{v} | G(\delta) | \underline{0} \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\langle \underline{v} | m \rangle \langle m | \underline{0} \rangle}{\delta + \underline{\omega m}}, \quad (9)$$

в которых величины $\underline{\omega}$, \underline{m} , \underline{v} и \underline{Q} представляют собой N -мерные векторы.

Используя представление когерентных состояний N -мерного гармонического осциллятора, моделирующего колебания молекулы, построена производящая функция для матричных элементов (9):

$$\langle \underline{v} | G(\beta) | \underline{0} \rangle = \exp \left[-\frac{1}{2} |\underline{v}|^2 - (\underline{\delta} - \underline{v}^*) \underline{\delta} \right] \times \\ \times Q[(\delta_1 - v_1^*) \delta_1, \dots, (\delta_N - v_N^*) \delta_N; \omega_1, \dots, \omega_N; -\beta], \quad (10)$$

где

$$\underline{\delta} = (\delta_1, \dots, \delta_N) -$$

вектор сдвигов потенциала по нормальным координатам, а Q - специальная функция /4/ с $2N+1$ аргументом. Некоторые, в том числе и вновь найденные, свойства специальной функции Q даны в приложении I диссертационной работы.

Для многомерных матричных элементов амплитуды рассеяния получено интегральное представление

$$\langle \underline{v} | G(\beta) | \underline{0} \rangle = \int_0^\infty d\beta e^{-\beta \delta} \prod_{i=1}^N \delta_i^{v_i} (v_i!)^{-\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp[-\delta_i (1 - e^{-\beta \omega_i})] (1 - e^{-\beta \omega_i})^{v_i}, \quad (11)$$

а также представление в виде рядов

$$\langle \underline{v} | G(\beta) | \underline{0} \rangle = \left[\prod_{i=1}^N \delta_i^{v_i} (v_i!)^{-\frac{1}{2}} e^{-\delta_i^2} \sum_{j_i=0}^{\infty} \delta_i^{2j_i} (j_i!)^{-1} \times \right. \\ \left. \times \sum_{k_i=0}^{v_i} (-1)^{k_i} \binom{v_i}{k_i} \right] \left[\beta + \sum_{l=1}^N \omega_l (j_l + k_l) \right]^{-1}. \quad (12)$$

В последнем выражении запись $\binom{v_i}{k_i} = C_{v_i}^{k_i}$ означает биномиальные коэффициенты.

Для матричных элементов амплитуды рассеяния выведены ре-

кurrentные соотношения трех типов: связывающие амплитуды с различным числом возбуждений и различными энергетическими аргументами, связывающие амплитуды с возбуждением лишь по одной какой-либо координате, и, наконец, связывающие между собой амплитуды с одинаковыми энергетическими аргументами.

Получены выражения для матричных элементов $\langle \psi | G(\delta) | 0 \rangle$ в различных ситуациях: при малых ($|\delta_i| \ll 1$), средних ($|\delta_i| \sim 1$) значениях компонент многомерного вектора δ безразмерного сдвига потенциального минимума, а также в случае, когда сдвиг по какой-либо одной (например, i -й) нормальной координате велик ($|\delta_i| \gg 1$).

В четвертой, заключительной, главе полученные в предыдущих двух главах формулы использованы для интерпретации экспериментальных спектров резонансного комбинационного рассеяния на веществах, относящихся к различным классам. Рассмотрены спектры РКР шести веществ: пиразина, тетрадезметил- β -каротина и четырех кристаллов квазиодномерных полупроводниковых соединений со смешанной валентностью платины.

В спектрах РКР указанных соединений наблюдаются прогрессии полносимметричных нормальных колебаний, причем интенсивности линий плавно спадают с увеличением номера в прогрессии.

Схема применения разработанного метода расчета спектров РКР состоит в следующем. По относительным интенсивностям наиболее сильных линий находились безразмерные сдвиги потенциального минимума рассматриваемой молекулы вдоль всех возбужденных нормальных координат. Далее по этим величинам рассчитывались относительные возбуждения более высоких порядков (в том числе и составных частот) и проводилось сравнение с экспериментальными данными. Там, где были известны расчеты других авторов, проделано сопоставление результатов.

Спектры РКР при возбуждении пиразина в состоянии $S_2(\sigma, \pi^*)$ получены в /6/. В них наблюдались прогрессии возбуждений двух полносимметричных колебаний: $\nu_1 = 1015 \text{ см}^{-1}$ (скелетная дыхательная деформация кольца) и $\nu_{6a} = 596 \text{ см}^{-1}$ (деформация угла CNC). Первая прогрессия состояла из основного колебания и первого возбуждения, вторая - до второго возбуждения.

Ранее этот же спектр РКР пиразина рассчитывался методом машинной подгонки в /7/, где наилучшее совпадение с экспери-

ментальными данными было получено с величинами сдвигов $\Delta_1 = 0,7$ и $\Delta_{Ca} = 0,75$, что соответствует в наших обозначениях $\delta_1^2 \approx 0,2$ и $\delta_{Ca}^2 = 0,3^*$.

По интенсивностям линий основного колебания и первого возбуждения в обеих нормальных модах были определены величины безразмерных сдвигов, связанных с этими колебаниями. Они оказались равными соответственно $\delta_1^2 \approx 0,15$ и $\delta_{Ca}^2 \approx 0,30$. По найденным величинам сдвигов потенциальной поверхности рассчитывались остальные детали спектра РКР. Расчетные интенсивности линий хорошо (в рамках погрешности эксперимента) совпадают с экспериментальными.

Тетрадезмил- β -каротин (19,19',20,20'-тетранор- β , β -каротин) представляет собой недавно синтезированный каротиноид, отличающийся от распространенного β -каротина отсутствием боковых метильных групп, связанных с полиеновой цепью. Приведенный в /8/ спектр РКР содержит прогрессии и составные частоты двух нормальных полносимметричных валентных колебаний $\nu_1(C=C) = 1523 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2(C-C) = 1133 \text{ см}^{-1}$.

Вычисленные сдвиги потенциального минимума имеют значения $\delta_1^2 \approx 2,0$ и $\delta_2^2 \approx 3,0$. Найденные по этим величинам интенсивности линий спектра хорошо (как правило, в пределах 10-20%) совпадают с экспериментальными.

Наконец, развитый метод использовался для расчетов спектров РКР квазидномерных соединений со смешанной валентностью платины /9/. В основном состоянии этих линейных комплексных соединений ионы платины находятся поочередно в различных валентных состояниях $Pt(II)$ и $Pt(IV)$, соединяясь в цепочку мостиками из галогенов X:



Спектры РКР таких комплексов /10/ характеризуются интенсивными прогрессиями $\nu_1 \nu_1$, где ν_1 - полносимметричное валентное колебание иона платины $Pt(IV)$. Кроме этого, наблюдаются также слабые прогрессии составных частот вида $\nu_1 \nu_1 + \nu_i$, где

* В некоторых работах, в том числе и в /7/, вместо сдвигов δ_i , определенных по формулам вида (6), используются в $\sqrt{2}$ раз большие величины Δ_i .

$\nu_i, i \geq 1$, - некоторое другое колебание. Для расчета спектров этих веществ были использованы асимптотические выражения в приближении выделенного большого сдвига по одной из нормальных координат. Рассчитывались полимерные соединения $[PtEn_2] \cdot [PtEn_2X_2](CfO_4)_4$, $[PtEnX_2][PtEnX_4]$ где $En = I, 2$ -диаминоэтан $H_2NCH_2CH_2NH_2$, а $X = Cf, Br$.

В спектрах указанных четырех веществ в зависимости от сорта молекул наблюдаются прогрессии двух или трех колебаний. Во всех случаях найдены величины сдвигов потенциальных минимумов, соответствующие этим нормальным координатам. По найденным величинам сдвигов рассчитывались относительные интенсивности линий более высоких возбуждений и комбинационных частот. Например, для бромида $[PtEnBr_2][PtEnBr_4]$ рассчитаны интенсивности шести линий спектра: $\nu_1 + \nu_2, \nu_1 + \nu_3, 2\nu_1 + \nu_2, 2\nu_1 + \nu_3, 3\nu_1 + \nu_2, 3\nu_1 + \nu_3$. Совпадение расчетных и экспериментальных данных хорошее.

Расчет сдвигов минимума потенциальной поверхности этих молекул при их электронном возбуждении проведен впервые. В обзоре /9/ высказано предположение, что в возбужденном электронном состоянии равновесные расстояния между ядрами $Pt(IV)$ и X (X -галоген) должны увеличиваться, вероятно, на несколько десятых долей ангстрема. Сообщается также, что рассчитать численные значения этих сдвигов до сих пор не удалось из-за неприменимости в данном конкретном случае известных методов расчета процессов РКР. Полученные в диссертации величины безразмерных сдвигов, соответствующих главному колебанию в цепочке $X-Pt(IV)-X$, дают решение поставленной проблемы. Они позволяют, исходя из формулы (6), сделать и оценки изменений межъядерных равновесных расстояний в абсолютных единицах. Вычисления показывают, что при возбуждении таких линейных молекул равновесные расстояния между ядрами $Pt(IV)$ и галогена должны изменяться в молекуле $[PtEn_2][PtEn_2Cf_2](CfO_4)_4$ на 21 пм, в $[PtEn_2][PtEn_2Br_2](CfO_4)_4$ - на 15 пм, в $[PtEnX_2][PtEnX_4]$, $X = Cf, Br$ - на 17 пм, что согласуется с предположениями в /9/.

В заключение главы отмечено, что разработанной методикой можно воспользоваться для проверки правильности отнесения линий в спектрах РКР. В качестве примера приведена статья /II/, в которой описывается спектр тех же соединений, что и в

/IC/. При этом некоторые линии в /IC/ и /II/ идентифицируются принципиально различно. Расчет с использованием отнесения, принятого в /II/, дает величины сдвигов в побочных слабointенсивных прогрессиях, превышающие сдвиг по главной координате, в то время как отнесение, принятое в работе /IC/, приводит к непротиворечивому описанию.

ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Основываясь на материале, изложенном в главах I - 4, выделены следующие три группы результатов, полученных в работе.

1. Развитие метода расчета спектров резонансного комбинационного рассеяния с учетом возбуждения в молекуле многих колебаний.

С этой целью получены замкнутые выражения для матричных элементов амплитуд резонансного комбинационного рассеяния на многоатомной молекуле при переходе между колебательными уровнями основного электронного состояния для случая суммирования по всем N ($N > 1$) колебательным уровням резонансного электронного состояния.

Впервые выведены рекуррентные соотношения нескольких типов между многомерными матричными элементами амплитуды РКР.

Разработан метод, который дает возможность по интенсивностям некоторых линий РКР определить величину сдвига минимума потенциальной поверхности электронно-возбужденного состояния относительно ее основного состояния, и, кроме того, интенсивности линий, соответствующих более высоким возбуждениям и составным частотам колебаний многоатомной молекулы.

2. Разработка способов приложения описываемого метода для теоретической интерпретации экспериментов по резонансному комбинационному рассеянию.

Исследованы частные случаи, встречающиеся в экспериментальных исследованиях РКР, и получены более простые формулы для величин сдвигов потенциального минимума и относительной интенсивности линий, соответствующие этим случаям.

Кроме того, показано, что разработанный метод может косвенно оценивать правильность отнесения линий в спектре РКР.

3. Использование развитого подхода для количественного анализа конкретного экспериментального материала.

Проведены расчеты спектров РРР пиразина, тетрацезметил- β -каротина и четырех квазиодномерных комплексных соединений со смешанной валентностью платины, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными и с предыдущими оценками других авторов (в первых двух случаях). Впервые найдены абсолютные значения увеличения межъядерных связей между четырехвалентным ионом платины и галогеном в молекулах линейных комплексных соединений со смешанной валентностью платины при возбуждении.

Рекомендовать к практическому использованию можно как сам метод (1-я группа результатов), так и его более простые модификации (2-я группа результатов), апробированные на экспериментальном материале (3-я группа результатов). Следует отметить удобство применения полученных частных формул (2-я группа) для пользователей - не специалистов в подобных расчетах (спектроскопистов-экспериментаторов, химиков и т.п.). Для получения оценок с помощью этих выражений достаточно использования, например, микро-ЭВМ. Найденные впервые величины удлинения межъядерных равновесных расстояний в линейных комплексных соединениях платины со смешанной валентностью и галогенными мостиками при электронном возбуждении необходимы для развития фотохимии этих веществ, имеющих многочисленные применения, особенно в биологии и медицине.

Непосредственно результаты диссертационной работы использовались в Физико-техническом институте низких температур АН УССР, Белорусском политехническом институте, Институте физики АН БССР и Физическом институте АН СССР.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на Вильнюсской 2-й Всесоюзной школе по применению лазеров (1981), Совещании-семинаре молодых ученых "Физические методы исследования в химии" (Иваново, 1982), VI Всесоюзном семинаре по расчетной квантовой химии и колебательным спектрам неорганических молекул (Черноголовка, 1982), Совещании по спектроскопии КР и краевой конференции по комбинационному рассеянию света (Шушенское, 1983), XIX Всесоюзном съезде по спектроскопии (Томск, 1983), Всесоюзном симпозиуме по теоретическим проблемам химической физики (Черноголовка, 1984), IV координационном совеща-

нии по спектроскопии полимеров (Минск, 1986), Семинаре по теории оптических спектров сложных систем (Москва, 1987) и других симпозиумах, конференциях, совещаниях, семинарах.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Докторов Е.В., Малкин И.А., Манько В.И., Трифонов Н.Ю. Точное суммирование по промежуточным состояниям в резонансном комбинационном рассеянии//Кратк.сообщ. по физике. - 1981. - №10. С.34-39.

Трифонов Н.Ю. Расчет спектров резонансного комбинационного рассеяния с учетом всевозможных промежуточных состояний//Пробл. создания и применения в нар.хоз-ве лазерной и оптико-электронной техники:Тез.докл.респ.науч.-техн.конф. - Минск, 1982.- Ч.1. С.80-81.

Докторов Е.В., Трифонов Н.Ю. Расчет интенсивностей резонансного комбинационного рассеяния на линейных полупроводниковых комплексах платины//Хим.физика. - 1983. - №9. - С.1167-1171.

Трифонов Н.Ю., Докторов Е.В. Интенсивности высших возбуждений и составных частот в спектрах резонансного комбинационного рассеяния//Совет.по спектроскопии ИР. Краевая конф. по комбинационному рассеянию света:Тез.докл. - Красноярск, 1983.- С.58-59.

Докторов Е.В., Трифонов Н.Ю. Метод расчета интенсивностей и изменения геометрии молекулы при резонансном комбинационном рассеянии//19 Всесоюз. съезд по спектроскопии:Тез.докл. - Томск, 1983.- Ч.2. - С.251-253.

Трифонов Н.Ю. Интенсивности резонансного комбинационного рассеяния и изменения геометрии линейных комплексов платины//Физические и математические методы в координационной химии: Тез.докл. - Куйшинец, 1983. - С.33-34.

Трифонов Н.Ю. Метод расчета интенсивности линий и изменения геометрии молекулы при резонансном комбинационном рассеянии//Докл. АН БССР. - 1984. - Т.28, №10. - С.894-896.

Докторов Е.В., Трифонов Н.Ю. Метод расчета интенсивностей и геометрических изменений химических связей при резонансном комбинационном рассеянии//Электронные состояния молекул и химическая связь. - М., 1984. - С.120-130.

Трифонов Н.Ю. Изменение геометрии радикала MnO_4^{2-} при возбуждении резонансным комбинационным рассеянием // Изв. вузов. Сер. Физика.- 1985.- №1.- С.117-118.

Трифонов Н.Ю. Расчет интенсивностей составных частот резонансного комбинационного рассеяния // 9 Всесоюз. совещ. по квантовой химии. Выезд. сессия Секции квантовой химии и строения молекул Науч. совета АН СССР по хим. кинетике и строению: Тез. докл.- Иваново, 1985.- С.92-93.

Трифонов Н.Ю. Геометрия возбужденных состояний по интенсивностям РКР: метод расчета // 3 Всесоюз. симпоз. по световому эхо и когерент. спектроскопии: Тез. докл.- Харьков, 1985.- С.163.

Трифонов Н.Ю. Применение спектров РКР к исследованию геометрии возбужденного состояния молекул неорганических и координационных соединений // Применение спектров к исследованию неорганических и координационных соединений: Тез. докл. / 10 Всесоюз. науч. совещ.- М., 1985.- С.16.

Трифонов Н.Ю. Теоретическое исследование потенциальных поверхностей молекул при электронном возбуждении // Исследование разрядных явлений с целью совершенствования плазменной технологии, методов внутривибрационной спектроскопии для решения специальных прикладных задач: Отчет о НИР (заключит.) / М-во высш. и сред. спец. образования БССР. Белорус. политехн. ин-т; Руководитель А.Г.Головейко.- ГБ 81-70; МРР 85.61.039861; Инв. №0286.0 010771.- Минск, 1985.- С.29-31.

Трифонов Н.Ю. Расчет спектров резонансного комбинационного рассеяния: интенсивности высших возбуждений и составных частот // Тр. 7 Всесоюз. симпоз. по молекуляр. спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения.- Томск, 1986.- Ч.2.- С.14-18.

Основные результаты исследований, положенные в основу диссертации, получены автором самостоятельно. В.И.Манько и И.А.Малкину принадлежит развитие метода квантовых когерентных состояний, Е.В.Докторову - участие в постановке задач и обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щорыгин П.П., Овандер Л.Н. Резонансное комбинационное рассеяние света молекулами и кристаллами // Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. - М., 1978. - С.256-278.
2. Albrecht A.C. On the theory of Raman intensities // J. Chem. Phys.- 1961.- Vol.34, N5.- P.1476-1484.
3. Франк-Каменецкий М.Д., Лукашин А.В. Электронно-колебательные взаимодействия в многоатомных молекулах // Успехи физ. наук. - 1975. - Т.116, вып.2. - С.193-229.
4. Малкин И.А., Манько В.И. Динамические симметрии и когерентные состояния квантовых систем. - М.: Наука, 1979. - 300 с.
5. Презм Р. О вычислении интенсивностей спектральных линий комбинационного рассеяния в приближении гармонического осциллятора // Тр. Ан-г физики и астрономии АН СССР. - Тарту, 1963. - №20. - С.114-121.
6. Suzuka I., Udagawa I., Ito M. Raman spectra of pyrazine resonant to the S_2 (π, π^*) state and geometry in the excited state // Chem. Phys. Lett.- 1979.- Vol.64, N2.- P.333-336.
7. Fujimura Y., Nakajima T., Lin S.H. Calculation of Raman spectra of pyrazine resonant to the S_2 (π, π^*) state // Chem. Phys. Lett.- 1980.- Vol.70, N1.- P.97-99.
8. Okamoto H., Saito S., Hamaguchi H. et al. Resonance Raman spectra and excitation profiles of tetradesmethyl- β -carotene // J. Raman Spectrosc.- 1984.- Vol.15, N6.- P.331-335.
9. Clark R.J.H. Raman and resonance Raman spectroscopy of linear chain complexes // Adv. in Infrared and Raman Spectrosc.- Chichester etc., 1984.- Vol.11.- P.95-132.
10. Campbell J.R., Clark R.J.H., Turtle P.C. Electronic spectra and resonance Raman spectra of mixed-valence linear chain complexes of platinum with 1,2-diaminoethane // Inorg. Chem.- 1978.- Vol.17, N12.. P.3622-3628.
11. Papavassiliou G.C., Theophanides T. Resonance Raman spectra of platinum ethylenediamine complexes // J. Raman Spectrosc.- 1978.- Vol.7, N4.- P.230-234.

Николай Юрьевич ТРИЗОНОВ

СДВИГИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ
РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

01.04.05. - Оптика

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук

Редактор Н.Я.Пронина

Подписано в печать 24.04.87, АТ 15621.

Формат 60x84¹/16. Бумага т.№ 2. Офс.печать.

Усл.печ.л. 1.15. Уч.-изд.л.0.90. Тир.128.Зак.1030. Бесплатно.

Отпечатано на ротапринтере БИИ.220027, Минск, Ленинский пр.,65.