

УДК 539.194; 539.196.5; 539.196.6: 534.138

## ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ УШИРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ В СВЯЗИ С НУЛЕВЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ И ТЕПЛОВЫМИ ФЛУКТУАЦИЯМИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

© 2021 г. П. В. Лебедев-Степанов<sup>1,2,\*</sup>

Представлено академиком РАН О. В. Руденко 30.08.2021 г.

Поступило 31.08.2021 г.

После доработки 31.08.2021 г.

Принято к публикации 01.09.2021 г.

В рамках приближения Борна–Оппенгеймера впервые показано существование принципиально нового типа уширения спектральной линии электронно-колебательно-вращательного (ровибронного) перехода в молекуле, обусловленного нулевыми колебаниями и тепловыми флуктуациями ядер атомов около их положений равновесия при колебательно-вращательном движении внутри молекулы. В рамках гармонического приближения для описания поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденного состояний получено количественное описание формы и ширины линии электронного перехода, отвечающей данному типу уширения, названного параметрическим, поскольку энергия любого ровибронного уровня и перехода между уровнями параметрически зависит от текущего мгновенного положения ядер, которые движутся много медленнее, чем электроны. Для учета этого эффекта предложены диаграммы Франка–Кондона с наклонными (изогнутыми) колебательными уровнями. Найдены выражения параметрически уширенной спектральной интенсивности вибронного перехода. Показано, что основной электронный уровень размыт, как и любой другой ровибронный уровень, когда речь идет о молекулах, ядерная система которых термализована внешней средой. Этим эффектом нельзя пренебречь в ровибронных спектрах любых типов молекул, поскольку он связан с квантовой неопределенностью ядерных координат, вызывающей флуктуации энергии электронной подсистемы молекулы. Величина такого уширяющего эффекта оценивается на примере (0-0)-перехода в серии мономеров полиметиновых красителей. Оценка показала, что величина параметрического уширения указанной бесфонной линии соизмерима с уширением, наблюдаемым в эксперименте. Существующие квантово-химические методы расчета молекулярных спектров не учитывают параметрического уширения. Они сглаживают квазиконтинуум близко расположенных ровибронных переходов, приближенно вычисляя их общую огибающую, но не рассматривают уширения одиночного перехода. Создание теории параметрического уширения будет способствовать разработке внутримолекулярных преобразователей энергии от ядер к электронам и наоборот, сенсорных нанозондов, квантовых радиотехнических, фотоакустических и акустооптических, приемо-передающих или преобразующих устройств молекулярного размера.

*Ключевые слова:* молекулярный спектр, уширение спектральной линии, электронно-колебательный переход, адиабатическое приближение, полиметиновые красители, параметрическое уширение

DOI: 10.31857/S2686740021050035

В больших молекулах количество возможных нормальных колебаний атомов и их групп очень велико. Каждое из них имеет вращательную структуру. Эти вращательные и колебательные переходы накладываются на чисто электронные

переходы, так что спектры молекул состоят из электронно-колебательно-вращательных (ровибронных) линий.

Обычно спектральные измерения проводятся для больших ансамблей молекул того или иного типа, которые статистически распределены по энергетическим уровням в соответствии с температурой среды и наличием взаимодействий с молекулами растворителя — в газовой, жидкой или твердой фазах. При этом возбуждение одних уровней молекулы более вероятно, других — менее, одни переходы интенсивнее других, что создает сложное спектральное распределение ин-

<sup>1</sup> Федеральный научно-исследовательский центр  
“Кристаллография и фотоника”

Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

\*E-mail: lebstep.p@crys.ras.ru

тенсивностей поглощения или испускания (люминесценции).

Эксперименты показывают, что ровибронные переходы настолько сильно перекрываются, что молекулярный спектр выглядит как их общая огибающая – единая спектральная полоса. Отдельные близко расположенные линии сливаются в единые полосы поглощения и люминесценции, распределение интенсивности в которых представляет индивидуальные особенности спектра данного типа молекул. Таким образом, наблюдаемая вращательно-колебательная структура, сопровождающая электронный переход, маскирует уширение отдельного ровибронного перехода, растворяя его индивидуальную ширину в квазинепрерывной полосе молекулярного спектра, объединяющего множество таких переходов [1, 2].

Принято считать, что естественная спектральная ширина отдельного ровибронного перехода (в частности, чисто электронного, т.е. бесфононного (0-0)-перехода) на много порядков меньше наблюдаемой ширины спектральной полосы (обычно по порядку величины составляющей сотни  $\text{см}^{-1}$ ), содержащей множество близко расположенных ровибронных переходов. При этом под естественной шириной понимается радиационная ширина линии – обычно порядка  $10^{-6}$ – $10^{-4}$   $\text{см}^{-1}$  [2, с. 56], тогда как оптическая частота имеет порядок  $10^4$   $\text{см}^{-1}$ .

Естественная ширина перехода определяется как сумма ширины исходного и конечного уровней. Возбужденное состояние не является стационарным и уже поэтому не имеет точно определенной энергии. Эта неопределенность для свободной неподвижной, изолированной от внешней среды молекулы равна обратной величине времени спонтанного перехода в основное состояние. До сих пор предполагалось, что для основного состояния молекулы естественная ширина равна нулю [2, с. 55], так что его энергия определена точно. Однако при рассмотрении реальных молекулярных переходов, когда речь идет о молекулах, ядерная система которых термализована внешней средой, это утверждение нуждается в существенном уточнении. Поскольку энергия электронной подсистемы молекулы параметрически зависит от мгновенного положения ядер, совершающих термализованные колебательные и вращательные движения, то основное состояние оказывается тоже размытым, в некоторых случаях весьма существенно [3].

Будем рассматривать вибронные (электронно-колебательные) термы молекулы, но те же выводы можно сделать и в общем случае ровибронных (электронно-колебательно-вращательных) переходов. Также ограничимся рассмотрением спектров поглощения, но уширение спектров излу-

чения может быть получено аналогичным образом. В рамках адиабатического (Борна–Оппенгеймера) приближения [1–3] система адиабатических уравнений имеет вид

$$[T_e + U(r, q)]\psi(r, q) = V(q)\psi(r, q), \quad (1)$$

$$[T_N + V(q)]\phi(q) = E\phi(q), \quad (2)$$

где  $T_e$  и  $T_N$  – операторы кинетической энергии электронов и ядер соответственно,  $U(r, q)$  – полная потенциальная энергия молекулы;  $r$  и  $q$  – электронная и ядерная (колебательные) координаты соответственно. Электронная энергия  $V(q)$  служит поверхностью потенциальной энергии (ППЭ) для ядерного уравнения (2) и, что характерно, зависит от ядерных координат как параметров. Полная волновая функция изолированной молекулы может быть представлена как

$$\Psi(r, q) = \psi(r, q)\phi(q), \quad (3)$$

где  $\psi(r, q)$  и  $\phi(q)$  – электронная и ядерная волновые функции соответственно. Внешняя электромагнитная волна может вызывать переход между электронно-колебательными уровнями различных электронных состояний в молекуле.

Для расчета ППЭ основного состояния  $V_g(q)$  необходимо решить электронное уравнение (1) для любых допустимых комбинаций ядерных координат  $q$ , рассматриваемых как медленно меняющиеся параметры. Окрестность глобального минимума на поверхности  $V_g(q)$  соответствует основному электронному состоянию, от которого ведется отсчет колебательных и вращательных уровней. Для расчета ППЭ возбужденного состояния  $V_u(q)$  необходимо проделать аналогичную процедуру.

Вероятность перехода между стационарными состояниями  $\Psi_g \leftrightarrow \Psi_u$ , где  $g$  обозначает основное электронное состояние, а  $u$  – возбужденное (верхнее) состояние, пропорциональна квадрату матричного элемента оператора электрического дипольного момента  $\hat{\mu}$

$$M^2 = |\langle n | \hat{\mu}(q) | n' \rangle|^2, \quad (4)$$

где  $|n\rangle \equiv \phi_g(q)$ ,  $|n'\rangle \equiv \phi_u(q)$ . Частота  $\omega_{un'gn}$  определяется энергией перехода с начального колебательного уровня  $n$  основного электронного состояния на колебательный уровень  $n'$  возбужденного электронного состояния:

$$\omega_{un'gn} = \hbar^{-1}(E_{un'} - E_{gn}), \quad (5)$$

где  $E_{gn}$  и  $E_{un'}$  – электронно-колебательные энергии основного и возбужденного состояний соответственно. В приближении Герцберга–Теллера имеем

$$\mu = \mu(q) = \langle \Psi_u(r, q) | \hat{\mu} | \Psi_g(r, q) \rangle, \quad (6)$$

где координаты ядер  $q$  – медленно меняющиеся адиабатические параметры в задаче вибронного перехода. В рамках более грубого приближения Кондона дипольный момент перехода не зависит от ядерных координат:

$$\mu(q) \approx \mu(q_0) = \langle \Psi_u(r, q_0) | \hat{\mu} | \Psi_g(r, q_0) \rangle. \quad (7)$$

Сила осциллятора перехода определяется выражением

$$f_{un'gn} = n_e \frac{2m_e \omega_{un'gn}}{3e^2 \hbar} M^2, \quad (8)$$

где  $m_e$  и  $e$  – масса и электрический заряд электрона соответственно,  $n_e$  – количество электронов, которые вносят вклад в переход. Спектральная плотность силы осциллятора (спектральная интенсивность) при отсутствии уширения линий определяется соотношением

$$I_{un'gn}(\omega) = f_{un'gn} \delta(\omega_{un'gn} - \omega), \quad (9)$$

где  $\delta$  – дельта-функция Дирака, так что нормировка имеет вид

$$f_{un'gn} = \int_0^\infty I_{un'gn}(\omega) d\omega, \quad (10)$$

$$\omega_{un'gn} = \omega_{ug} + (n' - n)\Omega_n \quad (11)$$

есть частота “вертикального” вибронного франк-кондоновского перехода с фиксированными положениями ядер во время сравнительно быстрого процесса электронного возбуждения,  $\hbar\omega_{ug}$  – энергия чистого электронного (0-0)-перехода.

Полоса адсорбции сложной молекулы расширяется до квазиконтинуума, представляющего упорядоченный набор большого числа близко расположенных электронно-колебательных термов  $\Psi_{gn} \rightarrow \Psi_{un'}$ :

$$I(\omega) = \sum_{n,n'=0}^{\infty} P_n I_{un'gn}(\omega), \quad (12)$$

где  $P_n$  – коэффициенты статистической вероятности, усредненные по начальным состояниям [1].

Каждый член в сумме в уравнении (12) представляет собой бесконечно узкую отдельную вибронную полосу, описываемую уравнением (9) с заданными номерами  $n$  и  $n'$ . Однако огибающая

этого квазиконтинуума представляет собой гладкую спектральную кривую с некоторым средним значением частоты и дисперсией [3].

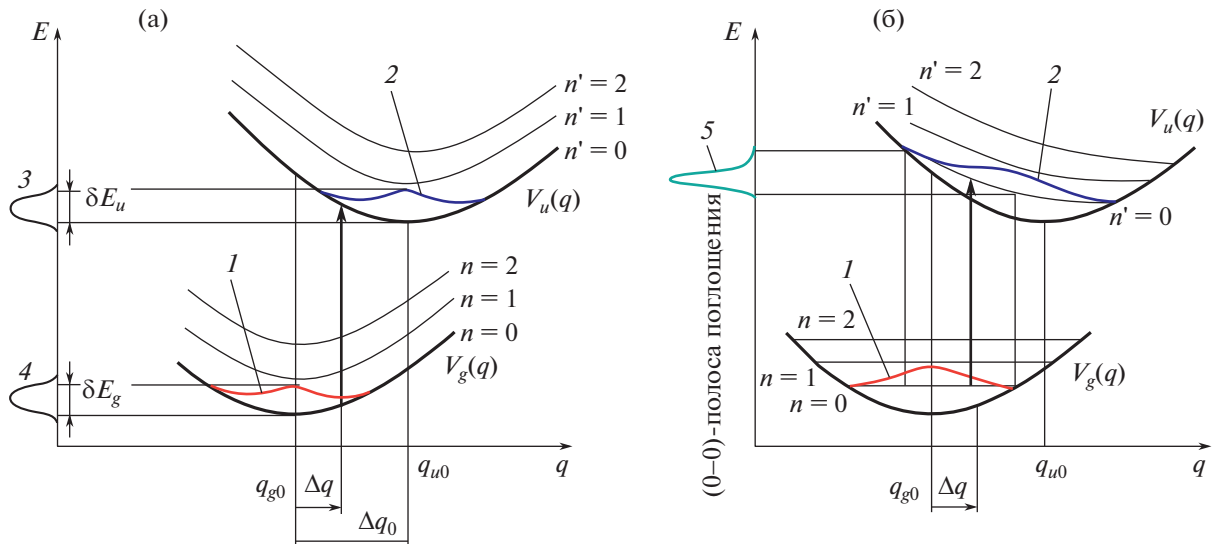
Существующие мейнстримные квантово-химические методы вычисления молекулярных спектров сглаживают квазиконтинуум близко расположенных вибронных переходов, приближенно вычисляя контур их общей огибающей и, таким образом, дают описание непрерывной спектральной полосы (см. [3] и литературу там). Такой подход первоначально был разработан для электронов, захваченных примесными центрами в кристаллической решетке [4]. Он широко используется для моделирования формы оптических полос органических красителей. Более общее выражение для производящей функции в рамках модели гармонических поверхностей, а также его дальнейшее обобщение на случай некондоновских переходов были получены Кубо и Тоядзавой [5]. Такие подходы связаны с более точным расчетом матричных элементов (4) или выходом за рамки адиабатического приближения. Так, использование приближения Герцберга–Теллера (зависимость диполя перехода от ядерных координат) и вращений Душинского (смешивание нормальных мод между состояниями) позволяет получить более точные значения электронно-колебательных энергий, чем в рамках кондоновского приближения, однако, как и приближение Кондона, это не дает уширения одной-единственной вибронной линии. Здесь общая черта всех такого рода методов, независимо от выбора приближения.

Рассмотрим крайний случай. Если в спектре имеется только один электронный переход из-за отсутствия или сильного подавления ровибронной структуры полосы, то сглаживание в указанном выше смысле лишено смысла и вообще невозможно. В этом случае спектр описывается единственной дельта-функцией (9), а подход Лакса оставляет ее без изменений, поскольку коллективная огибающая для одной единственной дельта-функции дает ту же самую дельта-функцию. Примером является бесфононный (0-0)-переход. Принимая во внимание (9), можно записать спектр этого перехода в виде

$$I_{00}(\omega) = f_{00} \delta(\omega_{00} - \omega), \quad (13)$$

где  $\omega_{00}$  – частота (0-0)-перехода. Подход Лакса и другие аналогичные методы, в том числе самые новые их варианты, обзор которых представлен в [3], не описывают уширение таких переходов, как и вообще каждого отдельно взятого вибронного перехода.

Описание уширения единичного электронного перехода, который выходит за рамки всех подобных методов, был впервые предложен в [3] и основан на следующей модели. Энергии вибронных уровней, которые соответствуют гамильто-



**Рис. 1.** Формирование уширенного спектра вибронного перехода (0-0) при наличии параметрической зависимости энергии перехода  $\Delta E_{ug} = V_u - V_g$  от смещения ядерной координаты  $\Delta q$  относительно минимума ППЭ основного состояния в точке  $q_{g0}$  (23) за счет нулевых колебаний ядер. (а) Имеет место изгиб эквидистантных (со сдвигом  $\hbar\Omega_g$  над основным электронным состоянием и  $\hbar\Omega_u$  над возбужденным) колебательных уровней основного и возбужденного состояний из-за медленной параметрической зависимости энергий переходов  $E_g(\Delta q)$  и  $E_u(\Delta q)$  от смещений ядер  $\Delta q$  (уравнения (14) и (15) соответственно);  $\delta E_g$  и  $\delta E_u$  – параметрические уширения энергетических уровней основного и возбужденного состояний соответственно, причем распределения интенсивности уширения уровней представлены кривыми 3 и 4. (б) Другой вариант диаграммы для того же случая, где колебательные уровни основного состояния изображены горизонтально, а колебательные уровни возбужденного состояния построены с учетом локального (при данном  $\Delta q$ ) расстояния по вертикали до основного уровня в соответствии с полиномом второй степени, заданным уравнением (23), т.е.  $\Delta E_{ug}(\Delta q) = \hbar[\alpha - \beta \cdot \Delta q + \gamma \cdot (\Delta q)^2]$ . Вертикальными стрелками показаны примеры вертикальных вибронных (0-0)-переходов при произвольно выбранных параметрах  $\Delta q$ . Кривые 1 и 2 описывают плотность вероятности распределения электронов на основном и возбужденном уровнях соответственно, как функцию сдвига  $\Delta q$ . Полоса поглощения (0-0), представленная кривой 5 на рис. 1(б), определяется интегрированием всех возможных (0-0) переходов по параметру  $\Delta q$  с учетом статистического веса, указанного кривой 1 [P. Lebedev-Stepanov // AIP Advances. **11**, 035115 (2021); licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license].

нианам уравнения (2) в гармоническом приближении, могут быть записаны в виде

$$E_g(\Delta \mathbf{q}) = T_N + V_{g0} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^j M_k \Omega_{gk}^2 (\Delta q_k)^2, \quad (14)$$

$$E_u(\Delta \mathbf{q}) = T_N + V_{u0} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^j M_k \Omega_{uk}^2 (\Delta q_k - \Delta q_{u0,k})^2, \quad (15)$$

где  $j$  – число степеней свободы в молекуле,  $\Delta \mathbf{q}$  – вектор нормальных координатных сдвигов; при этом

$$\Delta q_k = q_k - q_{g0,k} \quad \text{и} \quad \Delta q_{0k} = q_{u0,k} - q_{g0,k} \geq 0, \quad (16)$$

где  $\Delta q_{0k} = \text{const}_k$  по определению (в одномерном случае это есть  $\Delta q_0 = \text{const}$ , см. рис. 1а). Далее для разности (15) и (14) получаем

$$\Delta E_{ug}(\Delta \mathbf{q}) = \hbar \omega_{ug}(\Delta \mathbf{q}) = \Delta E_{ug,0} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^j M_k [2\Omega_{uk}^2 \Delta q_{0,k} \Delta q_k + (\Omega_{gk}^2 - \Omega_{uk}^2) (\Delta q_k)^2], \quad (17)$$

где член с суммированием описывает флуктуационную часть энергии перехода, обусловленную квантовыми флуктуациями положения ядер в молекуле, а  $\Delta E_{ug,0} = \text{const}$  – нефлуктуационную. Можно показать, что в стационарном случае

$$\omega_{ug}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \omega_{ug,0} + \sum_{k=1}^j \left[ \left( n'_k + \frac{1}{2} \right) \Omega_{uk} - \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \Omega_{gk} \right], \quad (18)$$

где  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{n}'$  – наборы колебательных квантовых чисел основного и возбужденного состояний соответственно,  $\omega_{ug,0} = \hbar^{-1} \Delta E_{ug,0}$ . Распределение плотности вероятности ядер  $\tilde{f}_{gn}(\Delta \mathbf{q})$  в исходном (основном) состоянии на всех возможных наборах

сдвиг  $\Delta \mathbf{q}$  координат в окрестностях положения равновесия может быть определено с учетом (3)

$$\tilde{f}_{gn}(\Delta \mathbf{q}) = \varphi_{gn}^* (\mathbf{q}_{g0} + \Delta \mathbf{q}) \cdot \varphi_{gn}(\mathbf{q}_{g0} + \Delta \mathbf{q}). \quad (19)$$

Уравнение (19) представляет собой вероятность перехода с частотой  $\omega_{ug}(\Delta \mathbf{q})$ . Таким образом, мы можем неявно определить некоторую функцию  $F(\omega_{ug})$  – нормированную вероятность для частоты данного перехода  $\omega_{ug}$  иметь те или иные значения, а затем вычислить спектральное распределение интенсивности по уравнению (9), заменяя в нем дельта-функцию распределением  $F(\omega_{ug})$ :

$$I_{un'gn}(\omega) = f_{un'gn} F(\omega), \quad \int_{\omega} F(\omega) d\omega = 1, \quad (20)$$

$$f_{un'gn} = n_e \frac{2m_e \omega}{3e^2 \hbar} M_{un'gn}^2,$$

где  $M_{un'gn}^2$  определяется формулой (4):

$$M_{un'gn}^2 = \left| \langle \mathbf{n} | \mu_{ug}(\mathbf{q}) | \mathbf{n}' \rangle \right|^2, \quad (21)$$

а матричный элемент

$$\mu_{ug}(\mathbf{q}) = \langle \psi_u(r, \mathbf{q}) | \hat{\mu} | \psi_g(r, \mathbf{q}) \rangle \quad (22)$$

можно получить в требуемом приближении, например, в кондоновском.

Если спектр состоит из нескольких вибронных переходов, их необходимо суммировать по формуле (12) с учетом индивидуальной вероятности каждого перехода, которая определяется зависящими от температуры статистическими факторами  $P_n$ . Данная процедура решает общую задачу о параметрическом уширении любой ровибронной линии или их серии.

В частности, в одномерном случае ( $j = 1$ ) уравнение (17) можно переписать для данных  $n$  и  $n'$ , переходя по формуле Планка к частоте перехода, в виде

$$\omega_{un'gn}(\Delta q) = \omega_{un'gn,0} - \frac{1}{2\hbar} M[2\Omega_u^2 \Delta q_0 \Delta q + (\Omega_g^2 - \Omega_u^2)(\Delta q)^2] = \alpha - \beta \cdot \Delta q + \gamma \cdot (\Delta q)^2, \quad (23)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – константы:

$$\alpha = \omega_{un'gn,0},$$

$$\beta = M\Omega_u^2 \Delta q_0 \geq 0, \quad \gamma = \frac{1}{2} M(\Omega_u^2 - \Omega_g^2).$$

Таким образом, параметрическая зависимость энергии вибронного перехода от сдвига ядерной координаты приводит к изогнутым или наклонным колебательным уровням на диаграмме Франка–Кондона (рис. 1). При этом форма вибронной полосы определяется проекцией квадрата колебательной волновой функции исходного состояния

через наклонную кривую (23), описывающую зависимость энергии перехода от межъядерного расстояния, на вертикальную ось энергии вибронного перехода, как это показано на рис. 1б.

Уравнения (19), (20) позволяют в общем виде решить задачу о параметрическом уширении ровибронной линии для гармонического приближения ППЭ и могут быть положены в основу программных алгоритмов решения данной задачи для тех или иных конкретных систем или их классов. Выясним, в каких типах молекул параметрическое уширение линий электронных переходов наиболее существенно.

Уравнение (23) показывает, что разброс частоты (и уширение линии) вследствие неопределенности положений ядер  $\Delta q$  будет тем сильнее, чем больше по абсолютной величине коэффициенты  $\beta$  и  $\gamma$ . В частности (рассмотрим идеальный случай), если минимумы обеих ППЭ расположены друг под другом, так что  $\Delta q_0 = 0$ , а колебательные частоты равны ( $\Omega_u = \Omega_g$ ), то параметрическая неопределенность частоты и ее среднеквадратическое отклонение от среднего значения, очевидно, будут равны нулю. Такое точное выполнение указанных условий в реальных системах исключается, поэтому большее или меньшее параметрическое уширение вибронной линии, вообще говоря, должно всегда иметь место. Можно предположить, что в некоторых случаях, когда с помощью особых экспериментальных техник (лазерное селективное возбуждение молекулы, помещенной в матрицу Шпольского при низких температурах [6, 7]) удастся наблюдать сверхузкие бесфононные линии (БФЛ), речь идет о переходах с малыми модулями коэффициентов  $\beta$  и  $\gamma$ .

Однако существуют спектральные полосы, в том числе соответствующие (0-0)-переходу, которые не удается свести к узкой БФЛ даже с использованием указанной выше методики. Речь идет об оптических спектрах полиметиновых красителей и их J-агрегатов. J-агрегация мономеров полиметинового красителя проявляется в резком изменении спектра, появлении в нем J-полосы, которая сильно смещена в красную сторону, с малым стоксовым сдвигом, без проявленной колебательной структуры. Небольшой стоксов сдвиг указывает, что ровибронная структура значительно подавлена в агрегате, за исключением перехода (0-0), который имеет относительно высокую интенсивность, но обычно меньшую спектральную ширину по сравнению с соответствующим переходом в мономере. Гипотетически, формирование совместной когерентной  $\pi$ -электронной системы в компактном J-агрегате из отдельных  $\pi$ -систем исходных мономеров, которые расположены с линейным сдвигом друг относительно друга, приводит к эффективному удлинению хромофора (который, согласно Куну [8], может быть

уподоблен одномерной потенциальной яме для оптически активных электронов), что и обуславливает наблюдаемое красное смещение частоты (0-0)-перехода. Соединение мономеров в агрегате также может привести к большей жесткости системы и связанному с этим сужению линии, наподобие того, как это происходит в матрицах Шпольского.

Однако сужение спектра при образовании J-агрегата обычно не очень велико: ширины полос в мономере и агрегате имеют одинаковый порядок величины, около сотен  $\text{см}^{-1}$ . Характерно, что применение селективной лазерной спектроскопии и охлажденных до гелиевых температур матриц Шпольского не дает возможности существенно сузить эти полосы [9]. Таким образом, селективная лазерная спектроскопия и охлаждение не во всех случаях позволяют даже в принципе приблизиться к естественной ширине электронного перехода, а проблема J-агрегата не столько в том, чтобы установить механизм красного сдвига и сужения спектральной полосы при его образовании из мономеров, а именно в том, чтобы выяснить, почему сужение этого (0-0)-перехода, т.е. соответствующей ему БФЛ, как правило, невелико даже при помещении J-агрегата в твердую матрицу Шпольского, охлажденную до температуры жидкого гелия, и селективном лазерном возбуждении. Даже в этом случае J-полоса продолжает иметь ширину порядка десятков, а то и сотен  $\text{см}^{-1}$ , в отличие от тех БФЛ (например, в спектре ряда ароматических углеводородов и порфиринов), которые в подобных условиях, как показали работы Персонова и др., демонстрируют резкий рост интенсивности и сужение до ширины порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  и меньше [7].

Это косвенно указывает на наличие общего механизма уширения отдельных переходов (параметрическое уширение), который проявляется по-разному для разного типа веществ. Именно поэтому матрицы Шпольского и селективная лазерная спектроскопия не являются универсальными способами приближения к естественной ширине линий любых электронных переходов, хотя для некоторых переходов и веществ эта методика получения БФЛ неплохо работает.

Спектральную интенсивность одного вибронного перехода при  $\gamma \approx 0$  можно переписать в виде

$$I_{un'gn}(\omega) = \frac{f_{un'gn}}{2^n n! \beta \sqrt{\pi R_0}} \times \exp \left[ - \left( \frac{\alpha - \omega}{\beta R_0} \right)^2 \right] H_n^2 \left( \frac{\alpha - \omega}{\beta R_0} \right), \quad (24)$$

где  $H_n(x)$  – полином Эрмита степени  $n$ , входящий в выражение волновой функции гармонического осциллятора с радиусом  $R_0$  [3].

Нулевые колебания ядер в основном колебательном состоянии, описываемые собственной функцией в виде гауссоиды, определяют форму профиля, описываемую квадратом собственной функции начального колебательного состояния электронной энергии перехода (0-0). Для перехода (0-0) уравнение (24) дает

$$I_{u0g0}(\omega) = \frac{f_{u0g0}}{\sqrt{\pi R_0} \beta} \exp \left[ - \left( \frac{\alpha - \omega}{\beta R_0} \right)^2 \right], \quad (25)$$

что соответствует гауссову распределению.

Оценка параметрического уширения (0-0)-перехода в серии полиметиновых красителей, общая структурная схема которых изображена на рис. 2а, с использованием модели свободных электронов Куна и формулы (25) была проведена в [3]. Согласно Куну, энергия перехода здесь определяется формулой

$$\Delta E(L) = \frac{\pi^2 \hbar^2 (2j + 7)}{2L^2 m_e}, \quad (26)$$

где длина  $\pi$ -электронного перехода

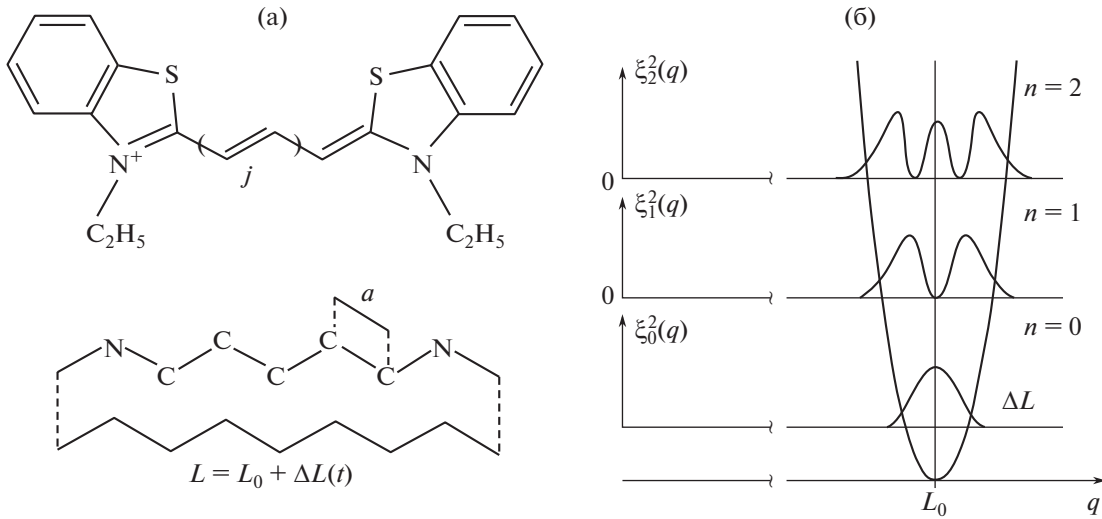
$$L = 2 \left( j + 3 + \frac{1}{3} \right) a, \quad (27)$$

где  $j$  – количество звеньев полиметиновой цепи (рис. 2а), длину связи  $a$  между атомами вдоль цепочки можно записать в виде

$$a = a_0 + \Delta a, \quad (28)$$

где  $a_0 \approx 1.40 \text{ \AA}$  – средняя длина полуторной связи С–С. Частота колебаний такой связи составляет приблизительно  $\frac{\Omega}{2\pi c} \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ . В таком осцилляторе при нормальных условиях, поскольку  $\hbar\Omega \gg k_B T$ , существуют практически только нулевые колебания ( $n = 0$ ) и соответствующее им гауссоидоподобное параметрическое уширение спектра (на рис. 2б этому отвечает распределение вероятности  $\xi_0^2(q)$ ).

Характерное отклонение длины звена полиметиновой цепи  $r_0$ , может быть оценено по амплитуде колебаний полуторной связи С–С в бензоле  $r_0 \approx 0.046 \text{ \AA}$ , приведенной в [10, с. 293], которая дает пригодную для наших целей оценку среднеквадратического отклонения длины связи вследствие нулевых колебаний



**Рис. 2.** а – Структура серии симметричных полиметиновых красителей (вверху); Схема  $\pi$ -электронной цепи полиметинового хромофора в модели свободных электронов (внизу). б – Распределение плотности вероятности  $\xi_n^2$  характеристической длины  $L$  линейного квантового гармонического осциллятора вокруг его среднего положения  $L_0$  с отклонениями  $|\Delta L| \ll L_0$  для разного числа квантов колебаний  $n$ , где  $\xi_n(q)$  – собственные функции осциллятора, а  $q$  – ядерная координата.

$$\sqrt{\langle \Delta a^2 \rangle} \approx r_0^2. \quad (29)$$

С другой стороны, расчет радиуса осциллятора дает  $r_{osc} = \sqrt{\frac{\hbar}{\tilde{M}\Omega}} \approx 0.075 \text{ \AA}$ , где  $\tilde{M}$  – приведенная масса, которая в модели независимых осцилляторов равна половине массы углерода. С учетом того, что  $\sqrt{\langle \Delta a^2 \rangle} = 0.5r_{osc}$ , оценка (29) находит подтверждение, отвечающее той степени приближенности, которую мы здесь допускаем.

Согласно Пайерлсу [11, с. 94], при рассмотрении цепочки из  $N$  атомов в приближении независимых осцилляторов, средний квадрат неопределенности положения  $N$ -го атома будет равен  $N\langle \Delta a^2 \rangle$ , что отвечает среднему квадрату отклонения полной длины этой цепочки атомов  $L$  от среднего значения. С учетом (27)–(29), формально можно записать:

$$\langle \Delta L^2 \rangle \approx 2 \left( j + 3 + \frac{1}{3} \right) r_0^2. \quad (30)$$

Погрешности длины (30) отвечает некоторая среднеквадратическая погрешность энергии перехода, которая, с учетом (26), проявляется как параметрическое уширение спектра со среднеквадратическим отклонением частоты

$$\sigma_\omega = \sqrt{\langle \Delta \omega^2 \rangle} \approx \left| \frac{\partial \omega}{\partial L} \right|_{L=L_0} \sqrt{\langle \Delta L^2 \rangle} \approx \frac{\sqrt{2}\omega_m r_0}{\sqrt{\left( j + 3 + \frac{1}{3} \right) a_0}} \quad (31)$$

от среднего значения

$$\omega_m = \frac{\pi^2 \hbar (2j + 7)}{8 \left( j + 3 + \frac{1}{3} \right)^2 a_0^2 m_e}. \quad (32)$$

Нормальное (гауссово) распределение частот с математическим ожиданием  $\omega_m$  и дисперсией  $\sigma_\omega^2$  имеет вид

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\omega} \exp \left[ - \left( \frac{\omega - \omega_m}{\sqrt{2}\sigma_m} \right)^2 \right], \quad (33)$$

а соответствующая спектральная интенсивность с учетом (9) определяется формулой  $I_{00}(\omega) = f_{00} F(\omega)$ . Очевидно, если принять  $\alpha = \omega_m$  и  $\beta = \sqrt{2}\sigma_\omega R_0^{-1}$ , то это будет соответствовать формуле (25).

Полуширина спектра  $I_{00}(\omega)$  на полувысоте при этом определяется формулой

$$\delta\omega_{1/2} = \sigma_m \sqrt{2 \ln 2} = \frac{r_0 2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\left( j + 3 + \frac{1}{3} \right) a_0}} \omega_m. \quad (34)$$

Аналогично, если спектр построен как распределение по длинам волн  $\lambda = 2\pi c\omega^{-1}$ , имеем

$$\delta\lambda_{1/2} = \lambda_m \sqrt{2 \ln 2} \approx \frac{r_0 2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\left( j + 3 + \frac{1}{3} \right) a_0}} \lambda_m, \quad (35)$$

**Таблица 1.** Длины волн  $\lambda_m$ , рассчитанные по (32), уширения  $\delta\lambda_{1/2}$ , вычисленные по (35), и соответствующие экспериментальные значения  $\lambda_m[\text{exp}]$  и  $\delta\lambda[\text{exp}]$ , взятые из [12], для серии симметричных полиметиновых красителей (рис. 2а) при  $j = 0, 1, 2, 3$

$j$	$\lambda_m, \text{Å}$	$\delta\lambda[\text{exp}], \text{Å}$	$\delta\lambda_{1/2}, \text{Å}$	$\delta\lambda[\text{exp}], \text{Å}$
0	4100	4230	123	200
1	5389	5575	142	200
2	6680	6500	158	210
3	7970	7580	173	250

где  $\lambda_m = 2\pi c \omega_m^{-1}$  рассчитывается с учетом (32).

Сравним полученные уширения с экспериментальными, которые можно определить по спектрам, приведенным в [12] (табл. 1).

Оценка уширений, приведенная выше, более последовательна, чем в работе [3], хотя принципиально дает тот же результат. Очевидно, модель свободных электронов Куна неплохо оценивает длины волн на максимуме интенсивности, а теория параметрического уширения в линейном приближении (25), с учетом упрощенности модели независимых осцилляторов и используемой оценки радиуса осциллятора, позволяет с неплохим приближением определить масштаб параметрического уширения (0-0)-перехода, который практически совпадает с экспериментально наблюдаемым. Подчеркнем, что в данном расчете не учитывалось неоднородное уширение, связанное с воздействием молекул растворителя.

Природа параметрического уширения связана с квантовой неопределенностью положения ядер в момент электронного перехода. Если бы существовала возможность регистрировать вибронный спектр отдельной молекулы за сверхкороткое время, много меньшее периода ядерных колебаний (т.е. много меньшее, чем  $10^{-14}$  с), то, как может показаться, удалось бы зафиксировать один-единственный электронный переход одной-единственной молекулы при данном фиксированном положении ядер в ней с шириной, которая приближается к естественной радиационной ширине тем ближе, чем за более короткое время снят спектр. Однако такая процедура по принципу неопределенности оказала бы воздействие на молекулу с энергией порядка  $\hbar/\Delta t$ , соизмеримой с энергией самого электронного перехода, которое нарушило бы идентичность перехода или даже привело бы к разрушению молекулы.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит д.ф.-м.н. профессора Ю.М. Чувильского за высказанные замечания.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий М.Д., Лукашин А.В. // УФН. 1975. Т. 116. № 2. С. 193.
2. Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МФТИ, 1998. 256 с.
3. Lebedev-Stepanov P. // AIP Advances. 2021. V. 11. 035115.
4. Lax M.J. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1752.
5. Kubo R., Toyozawa Y. // Prog. Theor. Phys. 1955. V. 13. P. 160.
6. Шпольский Э.В. // УФН. 1962. Т. 77. С. 321.
7. Orrit M., Bernard J., Personov R.I. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 10256.
8. Kuhn H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1198.
9. Drobizhev M.A., Sapozhnikov M.N., Scheblykin I.G., Varnavsky O.P., Van der Auweraer M., Vitukhnovsky A.G. // Chem. Phys. 1996. V. 211. P. 455.
10. Syvin S.J. Molecular vibrations and mean square amplitudes. Oslo, Amsterdam: Elsevier, 1968. 424 p.
11. Пайерлс Р. Сюрпризы в теоретической физике. М.: Наука, 1988. 176 с.
12. Brooker L.G.S., Sprague R.H., Smytahn P., Lewis D.G.L. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1116.



# PARAMETRIC BROADENING OF THE ELECTRONIC-VIBRATIONAL SPECTRUM OF A MOLECULE DUE TO ZERO-POINT VIBRATIONS AND THERMAL FLUCTUATIONS OF INTERATOMIC BONDS

P. V. Lebedev-Stepanov<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> National Research Nuclear University “Moscow Engineering Physics Institute”, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS O.V. Rudenko

New fundamental type of spectral line broadening of the electronic-vibrational-rotational (rovibronic) transition in a molecule caused by zero-point vibrations and thermal fluctuations of atomic nuclei near their equilibrium positions during vibrational-rotational motion inside the molecule is discovered in the framework of the Born – Oppenheimer approximation. This kind of broadening is called parametric because the energy of any rovibronic level and transition between levels parametrically depend on the current instantaneous position of nuclei that move much slower than electrons. The quantitative description of the shape and width of the electron transition line corresponding to this type of broadening is obtained within the framework of the harmonic approximation of potential energy surfaces of the ground and excited states. Frank–Condon diagrams with slanting (curved) vibrational levels are proposed to describe this broadening. Expressions are found to describe the parametrically broadened spectral intensity of the vibronic transition. This effect cannot be neglected in rovibronic spectra of any types of molecules due to it has a fundamental origin associated with the quantum uncertainty of nuclear coordinates. The magnitude of this broadening effect is estimated by the example of the (0-0)-transition in a series of polymethine dye monomers. The estimation showed that the magnitude of the parametric broadening of this phononless line is approximately the same as the experimentally observed broadening. It was shown that the ground electronic level in the thermalized molecule is broadened like any other rovibronic level. The existing quantum-chemical methods for calculating molecular spectra do not take into account parametric broadening. These methods smooth the quasi-continuum of closely spaced rovibronic transitions, approximately calculate their common envelope, but do not consider the broadening of a single such transition. We believe that creation of the theory of parametric broadening will contribute to the development of intramolecular energy converters from nuclei to electrons and vice versa, sensor nanoproboscopes, quantum radiotechnical, photoacoustic and acousto-optic devices of molecular size.

*Keywords:* molecular spectra, spectral line broadening, electronic-vibrational transition, adiabatic approximation, polymethine dyes, parametric broadening