

УДК 535.343.2

©1994

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФЕРМИ-РЕЗОНАНСА ДЛЯ МНОГОКВАНТОВЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

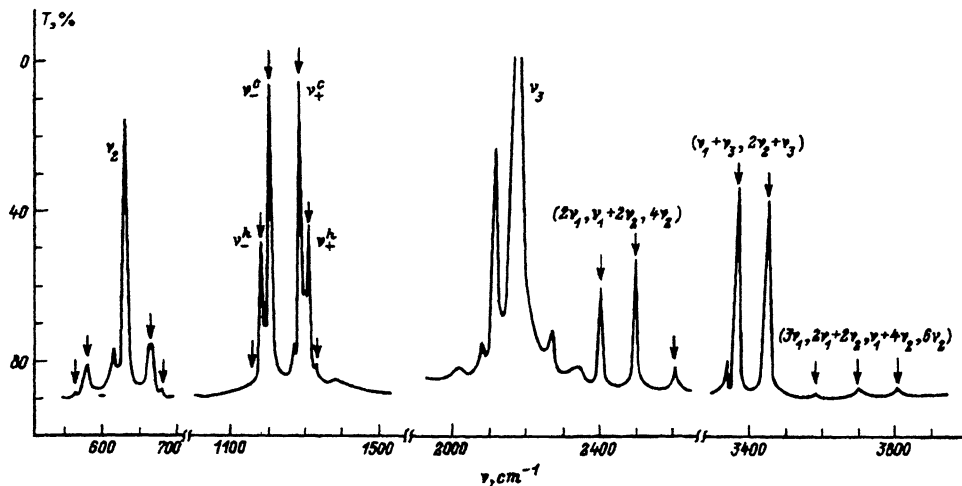
Г.И.Гайдудей

На примере колебательного спектра молекулярного аниона  $\text{NCO}^-$  в кристалле  $\text{KCl}$  теоретически и экспериментально исследуется зависимость величины ферми-мультиплетного расщепления резонирующих колебаний от типа взаимодействующих состояний.

При изучении температурного поведения величины расщепления и отношения интегральных интенсивностей компонентов фермиевских дублетов в колебательном спектре иона  $\text{NCO}^-$  в кристаллах  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{CsI}$  [1] мы обратили внимание на сходное поведение этих величин для так называемых «горячих» дублетов, которые обязаны своим происхождением переходам с термически возбужденных уровней. Величины же расщепления «холодных» и «горячих» дублетов существенно отличаются. В обширной литературе, посвященной изучению Ферми-резонанса, в том числе и для молекул, подобных изучаемой [2-6], мы не нашли удобных для экспериментаторов формул, позволяющих оценить величины ферми-мультиплетных расщеплений в зависимости от того, между какими уровнями осуществляется переход. В данной работе сделана попытка получить соотношение такого рода. Результаты расчетов сравниваются с данными инфракрасного спектра поглощения иона  $\text{NCO}^-$ , введенного в качестве примеси в кристалл  $\text{KCl}$ . Измерения проводились на спектрофотометрах UR-20 и IFS-113 при 300 К по методике, описанной в [7].

В ионе  $\text{NCO}^-$  резонанс Ферми может возникать между колебаниями  $\nu_1$  (валентное колебание связи  $\text{CO}$ ) и  $2\nu_2$  (первый обертоном деформационного колебания  $\nu_2$ ),  $\nu_1 + \nu_3$  и  $2\nu_2 + \nu_3$  ( $\nu_3$  — валентное колебание связи  $\text{CN}$ ),  $2\nu_1$  и  $2\nu_2 + \nu_3$  и т.п.

На рисунке представлен колебательный спектр кристалла  $\text{KCl-NCO}^-$ , стрелками отмечены полосы мультиплетов (дублетов, триплетов, квадруплетов), частоты которых даны в таблице. Для удобства в таблице приведены и общепринятая (см., например, [2]) идентификация полос (отметим, что для резонирующих колебаний из-за смешения волновых функций такая запись отражает лишь большую вероятность того или иного состояния). Из таблицы видно, что величина расщепления  $\Delta$  зависит от того, какие колебательные состояния взаимодействуют между собой.



Спектр ИК поглощения кристалла  $\text{KCl-NCO}^-$  при 300 К.

ИК-спектр кристалла  $\text{KCl-NCO}^-$  при 300 К

$\nu, \text{cm}^{-1}$	Начальное состояние	Конечное состояние	$\Delta, \text{cm}^{-1}$
631.2	00 <sup>0</sup> 0	01 <sup>1</sup> 0 ( $\nu_2$ )	} 86.9
1210.4	00 <sup>0</sup> 0	10 <sup>0</sup> 0 ( $\nu_1$ )	
1297.3	00 <sup>0</sup> 0	02 <sup>0</sup> 0 ( $2\nu_2$ )	
1823.3	00 <sup>0</sup> 0	11 <sup>1</sup> 0	} 121.7
1945.0	00 <sup>0</sup> 0	03 <sup>1</sup> 0	
2181.8	00 <sup>0</sup> 0	00 <sup>0</sup> 1 ( $\nu_3$ )	} 209.6
2402.8	00 <sup>0</sup> 0	20 <sup>0</sup> 0	
2499.0	00 <sup>0</sup> 0	12 <sup>0</sup> 0	
2612.4	00 <sup>0</sup> 0	04 <sup>0</sup> 0	
3372.4	00 <sup>0</sup> 0	10 <sup>0</sup> 1	
3458.1	00 <sup>0</sup> 0	02 <sup>0</sup> 1	} 85.7
3578.1	00 <sup>0</sup> 0	30 <sup>0</sup> 0	
3692.5	00 <sup>0</sup> 0	22 <sup>0</sup> 0	} 219.3
3797.4	00 <sup>0</sup> 0	14 <sup>0</sup> 0	
579.5	01 <sup>1</sup> 0	10 <sup>0</sup> 0	
666.3	01 <sup>1</sup> 0	02 <sup>0</sup> 0	
1192.2	01 <sup>1</sup> 0	11 <sup>1</sup> 0	} 121.4
1313.6	01 <sup>1</sup> 0	03 <sup>1</sup> 0	
3342.5	01 <sup>1</sup> 0	11 <sup>1</sup> 1	} 120.1
3462.6	01 <sup>1</sup> 0	03 <sup>1</sup> 1	
560.6	02 <sup>2</sup> 0	11 <sup>1</sup> 0	} 121.4
682.0	02 <sup>2</sup> 0	03 <sup>1</sup> 0	
1178.3	02 <sup>2</sup> 0	12 <sup>2</sup> 0	} 147.3
1325.6	02 <sup>2</sup> 0	04 <sup>2</sup> 0	

Теоретическая трактовка наблюдаемых расщеплений существенно связана с симметрией колебательных состояний иона  $\text{NCO}^-$ . Как известно, колебание  $\nu_2$  преобразуется по представлению  $\Pi$ , т. е. оно двукратно вырождено. Чтобы учесть это, введем два оператора рождения  $\alpha_\mu^+$  ( $\mu = \pm$ ) кванта каждого из компонентов деформационного колебания и два соответствующих оператора уничтожения  $\alpha_\mu$ .

Очевидно, что состояние  $(\alpha_\mu^+)^2 |\text{vac}\rangle$  преобразуется по представлению  $\Delta$ , а состояние

$$\alpha_\pm^+ \alpha_\mp^+ |\text{vac}\rangle \quad (1)$$

по представлению  $\Sigma^+$ . Колебание  $\nu_1$  преобразуется по представлению  $\Sigma^+$ . Поэтому комбинировать оно может лишь с состоянием (1).

Гамильтониан молекулы имеет вид

$$H = \nu_1 b_1^+ b_1 + \nu_2 \sum_{\mu=\pm} \alpha_\mu^+ \alpha_\mu - M (b_1^+ \alpha_+ \alpha_- + \text{h.c.}), \quad (2)$$

где  $b_1^+(b_1)$  — оператор рождения (уничтожения) кванта колебания  $\nu_1$ ;  $M$  — матричный элемент резонансного Ферми-взаимодействия;  $\nu_i$ ,  $H$  здесь и ниже даются в размерности  $\text{cm}^{-1}$ .

Состояние молекулы описывается волновой функцией

$$|n_1, (n_2^+, n_2^-), n_3\rangle = \frac{(b_1^+)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{(\alpha_+^+)^{n_2^+}}{\sqrt{(n_2^+)!}} \frac{(\alpha_-^+)^{n_2^-}}{\sqrt{(n_2^-)!}} \frac{(b_3^+)^{n_3}}{\sqrt{n_3!}} |\text{vac}\rangle. \quad (3)$$

Из (2) видно, что переходу из основного состояния в состояние  $(\nu_1, 2\nu_2)$

$$|0, (0, 0), 0\rangle \rightarrow \begin{cases} |1, (0, 0), 0\rangle \\ |0, (1, 1), 0\rangle \end{cases} \quad (4)$$

отвечает дублет линий с частотами

$$\nu_\pm = \frac{\nu_1 + 2\nu_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\nu_1 - 2\nu_2}{2}\right)^2 + M^2}, \quad (5)$$

т. е. Ферми-расщепление в случае «холодного» перехода равно

$$\Delta_c = 2\sqrt{\left(\frac{\nu_1 - 2\nu_2}{2}\right)^2 + M^2}. \quad (6)$$

Рассмотрим теперь «горячий» переход

$$|0, (1, 0), 0\rangle \rightarrow \begin{cases} |1, (1, 0), 0\rangle \\ |0, (2, 1), 0\rangle \end{cases} \quad (7)$$

(переход  $|0, (0, 1), 0\rangle \rightarrow \begin{cases} |1, (0, 1), 0\rangle \\ |0, (1, 2), 0\rangle \end{cases}$  рассматривается аналогично).

Из вида волновых функций возбужденного состояния

$$H|1, (1, 0), 0\rangle = (\nu_1 + \nu_2)|1, (1, 0), 0\rangle - \sqrt{2}M|0, (2, 1), 0\rangle,$$

$$H|0, (2, 1), 0\rangle = 3\nu_2|0, (2, 1), 0\rangle - \sqrt{2}M|1, (1, 0), 0\rangle \quad (8)$$

следует, что энергия молекулы  $\nu$  в состоянии (7) определяется из уравнения

$$\begin{vmatrix} \nu - (\nu_1 + \nu_2) & \sqrt{2}M \\ \sqrt{2}M & \nu - 3\nu_2 \end{vmatrix} = 0,$$

т. е.

$$\nu = \frac{\nu_1 + 4\nu_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\nu_1 - 2\nu_2}{2}\right)^2 + 2M^2}.$$

Следовательно, частоты «горячего» Ферми-дублета (7) определяются выражением

$$\nu_{\pm}^h = \frac{\nu_1 + 2\nu_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\nu_1 - 2\nu_2}{2}\right)^2 + 2M^2}, \quad (9)$$

$$\Delta^h = 2\sqrt{\left(\frac{\nu_1 - 2\nu_2}{2}\right)^2 + 2M^2}.$$

Аналогичным образом можно получить величину расщепления Ферми-дублетов для переходов

$$(0, (n, 0), 0) \rightarrow (0, (n+1, 1), 0), (1, (n, 0), 0),$$

$$\Delta^{(n)} = 2\sqrt{\left(\frac{\nu_1 - 2\nu_2}{2}\right)^2 + (n+1)M^2}.$$

Здесь  $n = 0$  соответствует «холодным» переходам, а  $n = 1, 2$  — «горячим» переходам.

Зная из эксперимента частоту деформационного колебания  $\nu_2$  и частоту центра дублета  $0.5(\nu_- + \nu_+) = 0.5(\nu_1 + 2\nu_2)$ , легко вычисляем величины  $M = 42.7 \text{ см}^{-1}$  и  $\delta = 0.5(\nu_1 - 2\nu_2) = -8.2 \text{ см}^{-1}$ . Тогда получаем, что  $\Delta_{n=1}^h = 121.9 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_{n=2}^h = 148.8 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными значениями  $121.7$  и  $147.3 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

Интересные особенности возникают в случае, когда резонируют более чем два колебания молекулы. Это происходит, например, при переходах типа

$$|0, (0, 0), 0\rangle \rightarrow \begin{cases} |n, (0, 0), 0\rangle, \\ |n-1, (1, 1), 0\rangle, \\ \vdots \\ |1, (n-1, n-1), 0\rangle, \\ |0, (n, n), 0\rangle, \end{cases} \quad n = 1, 2, \dots$$

В этом случае мы получаем

$$\begin{aligned}
 H|n-k, (k, k), 0\rangle &= ((n-k)\nu_1 + 2\nu_2 k)|n-k, (k, k), 0\rangle - \\
 &- M\sqrt{n-k}(k+1)|n-k+1, (k+1, k+1), 0\rangle - \\
 &- Mk\sqrt{n-k+1}|n-k+1, (k-1, k-1), 0\rangle.
 \end{aligned} \quad (10)$$

Из (10) находим, что уровни энергии определяются уравнением

$$\text{Det}\{L_{kk'}\} = 0,$$

где матрица  $L_{kk'}(k, k' = 0, 1, \dots, n)$  имеет вид

$$\begin{aligned}
 L_{kk'} &= (\nu - (n-k)\nu_1 - 2k\nu_2)\delta_{kk'} + M(k+1)\sqrt{n-k}\delta_{k', k+1} + \\
 &+ Mk\sqrt{n-k-1}\delta_{k', k-1}.
 \end{aligned} \quad (11)$$

И, например, для первого обертона колебания  $\nu_1(n=2)$  получаем, что ферми-резонансное взаимодействие обеспечивает существование триплета колебательных состояний с энергиями

$$\begin{aligned}
 \nu_{\pm 1} &\simeq \nu_1 + 2\nu_2 \pm \sqrt{4\delta^2 + 6M^2} \mp \frac{2M^2\delta}{4\delta^2 + 6M^2}, \\
 \nu_0 &\simeq \nu_1 + 2\nu_2 + \frac{4M^2\delta}{4\delta^2 + 6M^2},
 \end{aligned} \quad (12)$$

где учтено, что  $|\delta| \ll M$ .

Итак, расстояние между крайними компонентами триплета равно

$$\Delta_{\pm} = 2\sqrt{4\delta^2 + 6M^2} - \frac{4M^2\delta}{4\delta^2 + 6M^2} = 206.4 \text{ cm}^{-1}, \quad (13)$$

что, как видно из таблицы, находится в хорошем согласии с экспериментом.

Вызывает интерес и распределение интенсивностей в компонентах триплета. Как видно из рисунка, центральная полоса  $\nu_0$  наиболее интенсивна. Соотношение интенсивностей компонентов триплета мы оценили в рамках предположения, что электромагнитная волна взаимодействует главным образом с колебанием  $\nu_1$ . В этом случае интенсивность компонентов мультиплета определяется квадратом коэффициента, с которым состояние  $|n, (0, 0), 0\rangle$  входит в соответствующее собственное состояние гамильтониана (2). Тогда для компонентов триплета (12) получаем

$$I_{-1} : I_0 : I_{+1} = 0.25 : 0.64 : 0.11,$$

что соответствует экспериментальному распределению интенсивностей.

Решая уравнение (11) для случая второго обертона колебания  $\nu_1 (n = 3)$  при тех же значениях параметров  $M$  и  $\delta$ , получаем квадруплет с частотами ( $\text{см}^{-1}$ )

$$\nu_1 = \nu_c - 179.8, \quad \nu_2 = \nu_c - 58.1, \quad \nu_3 = \nu_c + 47.0, \quad \nu_4 = \nu_c + 190.9, \quad (14)$$

где  $\nu_c = 1.5(\nu_1 + 2\nu_2)$  — частота центра квадруплета.

Поскольку в экспериментальном спектре вместо квадруплета наблюдался триплет (см. рисунок), было оценено соотношение интенсивностей компонентов квадруплета

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 = 0.13 : 0.48 : 0.37 : 0.02.$$

Таким образом, коротковолновый компонент квадруплета крайне малоинтенсивен, поэтому в спектре наблюдаются лишь три полосы. Полученные на основании (14) величины расщеплений  $|\nu_1 - \nu_2| = 121.7$ ,  $|\nu_1 - \nu_3| = 226.8$  и  $|\nu_2 - \nu_3| = 105.1 \text{ см}^{-1}$  находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом (см. таблицу).

Проведенные расчеты позволили довольно точно оценить величины ферми-резонансных расщеплений. Более того, с их помощью можно рассчитать соотношение интенсивностей полос в мультиплетах. А предложенный гамильтониан может быть использован как гамильтониан нулевого приближения при исследовании взаимодействия окружения с молекулярным анионом.

Работа поддержана украинским и американским физическими обществами.

#### Список литературы

- [1] Белый М.У., Ермоленко Г.И. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 3. С. 641–644.
- [2] Maki A., Decius J.C. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. N 3. P. 772–782.
- [3] Decius J.C., Jacobson J.I., Sherman W.F., Wilkinson G.R. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N 7. P. 2180–2186.
- [4] Schettino M.A., Hisatsune I.C. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N 1. P. 9–27.
- [5] Smith D.F., Jr, York R.J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 12. P. 5028–5031.
- [6] McKean D.C., Machray S. // Spectrochim. Acta. 1988. V. A44. N 5. P. 533–537.
- [7] Белый М.У., Бойко В.В., Ермоленко Г.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 3. С. 476–480.

Киевский государственный  
университет им. Т.Шевченко

Поступило в Редакцию  
25 марта 1994 г.