



Список литературы

1. Грибов Л. А., Баранов В. И., Зеленцов Д. Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1997. 476 с.
2. Baker J., Jarzecki A. A., Pulay P. Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102, № 8. P. 1412–1424.
3. Березин К. В., Нечаев В. В. Расчет частот колебаний и интенсивностей полос в ИК-спектре тетраазпорфина методом функционала плотности // Журн. прикл. спектр. 2003. Т. 70, № 2. С. 182–188.
4. Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Е. В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектр. 2003. Т. 94, № 3. С. 398–401.
5. Березин В. И., Богачев Н. В., Абахаева З. М. Применение ЭВМ в молекулярной спектроскопии: учеб. пособие. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1989. 92 с.
6. Березин М. К., Тен Г. Н., Березин К. В., Березин В. И. Моделирование спектров SVL-флуоресценции // Проблемы оптической физики и биофотоники: материалы 14-й междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике, Саратов, 5–8 октября 2010 г. / под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2010. С. 212–217.

УДК 539.182/184, 519.677

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТИ ВИБРОННЫХ ПОЛОС В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕЗОНАНСНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

М. К. Березин, М. Л. Чернавина,
А. В. Новоселова, В. И. Березин

Саратовский государственный университет
E-mail: nusena1975@mail.ru; berezin@sgu.ru

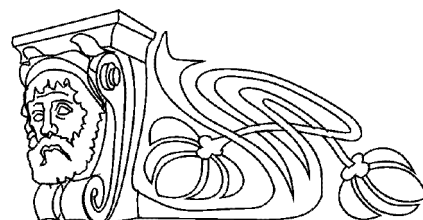
Описаны алгоритмы и программа для расчета электронно-колебательных (вибронных) спектров поглощения и флуоресценции молекул с учетом зависимости интенсивностей от температуры. Алгоритмы основаны на построении квантовых моделей молекул в основном и возбужденном электронных состояниях с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности (DFT-методов). Теоретическое изучение электронно-возбужденных состояний для многоатомных молекул. Предсказание электронных спектров поглощения и флуоресценции многоатомных молекул. Интенсивности полос в спектрах зависят от температуры. Все исходные данные для расчета формируются на основе решения задач молекулярной динамики в рамках квантовых моделей. Предложен параметрический метод учета эффекта Герцберга–Теллера для расчета интенсивностей вибронных полос.

Ключевые слова: эффект Герцберга–Теллера, интегралы Франка–Кондона, вибронное взаимодействие, SVL-флуоресценция, матрица Душинского, спектры поглощения.

Temperature Effects in Vibronic Intensity of Absorption and Resonance Fluorescence Spectra

М. К. Berezine, M. L. Chernavina,
A. V. Novoselova, V. I. Berezine

Algorithms and program for calculation of the vibronic absorption and fluorescence molecular spectra are described taking into account the dependence of intensities on temperature. The algorithms are based on the construction of molecule's quantum models in ground and excited electronic states with application of *ab initio* and density functional methods. The theoretic study of excited electronic states for polyatomic



molecules, prediction of electronic absorption and fluorescence spectra of polyatomic molecules, the temperature dependence of intensities are described. All the initial data for calculation are formed on the basis of molecular dynamics within the framework of quantum model. The parametric technique of accounting Herzberg–Teller effect for calculation vibronic intensities is offered.

Key words: Herzberg–Teller effect, Franck–Condon integrals, vibronic interaction, SVL-fluorescence, Duschinsky matrix, absorption spectra.

Введение

В статье описаны алгоритмы и программа для расчета электронно-колебательных (вибронных) спектров поглощения и флуоресценции с учетом зависимости интенсивностей от температуры. Алгоритмы основаны на построении квантовых моделей молекул в основном и возбужденном электронных состояниях с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности (DFT-методов) [1–3] и современных методов решения задач молекулярной динамики, таких как масштабирование квантовомеханических силовых полей [4, 5], использование шкал для масштабирования частот [6, 7], вычисление эффективных силовых полей [8], оценка ангармонических эффектов [9] и других. Предложен параметрический метод учета эффекта Герцберга–Теллера для расчета интенсивностей вибронных полос.



1. Учет температурной зависимости

При расчете вибронных спектров использовались интегралы Франка–Кондона (ИФК) вида

$$\begin{aligned} & \langle U_1(i) | V_1(j) V_2(f) V_3(g) V_4(r) \rangle, \\ & \langle U_1(i) U_2(y) | V_1(j) V_2(f) V_3(g) V_4(r) \rangle, \\ & \langle 0 | V_1(j) V_2(f) V_3(g) V_4(r) \rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

которые с помощью метода перестановочных матриц [10], не выводя дополнительных формул для ИФК, можно привести к виду

$$\begin{aligned} & \langle U_1(j) U_2(f) U_3(g) U_4(r) | V_1(i) \rangle, \\ & \langle U_1(j) U_2(f) U_3(g) U_4(r) | V_1(i) V_2(j) \rangle, \\ & \langle U_1(j) U_2(f) U_3(g) U_4(r) | (0)^n \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

В такой форме с их помощью можно описывать «горячие» переходы в спектре поглощения. Указанный факт был использован авторами статьи при создании программ для расчета относительных интенсивностей «холодных» и «горячих» переходов и абсолютных интенсивностей линий

$$I_{\text{полг}}^{\text{abc}}(\nu_{00}) = \frac{8\pi^3 n \nu_{00} N}{3hc} \langle (0') | (0'') \rangle^2 \overline{M}_{if}^2(0) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega_{\eta}'^*}{k\tau}}), \quad (4)$$

$$I_{\text{полг}}^{\text{abc}}(\nu) = \frac{8\pi^3 n \nu N}{3hc} \langle (U'_{\delta}) | (V'_{\lambda}) \rangle^2 \overline{M}_{if}^2(0) \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^n V_i' \omega_i''\right) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega_{\eta}'^*}{k\tau}}), \quad (5)$$

а для относительной интенсивности

$$I_{\text{полг}}^{\text{omu}}(\nu) = \frac{\nu}{\nu_{00}} \left(\frac{\langle (U'_{\delta}) | (V'_{\lambda}) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} \right)^2 \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^n V_i' \omega_i''\right). \quad (6)$$

Для компьютерных расчетов удобно выразить абсолютную интенсивность поглощения (5) через относительную (6):

$$I_{\text{полг}}^{\text{abc}}(\nu) = c_1 I_{\text{полг}}^{\text{omu}}(\nu) \langle (0') | (0'') \rangle^2 \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega_{\eta}'^*}{k\tau}}), \quad (7)$$

где

$$c_1 = \frac{8\pi^3 n \nu_{00} N}{3hc} \overline{M}_{if}^2(0), \quad (8)$$

а сам расчет абсолютных интенсивностей выполнять в единицах c_1 .

Что касается спектров обычной флуоресценции, то большое число фактов и, в частности, независимость контура полосы люминесценции от частоты возбуждающего света [13] показывают, что между актами поглощения и испускания света происходит очень быстрое перераспределение энергии по колебательным степеням свободы. В результате этого при стационарном режиме возбуждения устанавливается температурное распре-

деление по колебательным уровням возбужденной молекулы [12]. Поэтому число вибронных переходов с излучением определяется населенностью этих колебательных состояний N_i :

В состоянии термодинамического равновесия интенсивность «горячей» полосы поглощения может быть оценена по формуле из [11]

$$I_{\text{полг}}(\nu_{(u'),(v'')}) = \frac{8\pi^3 n \nu N}{3hc} \left| \langle f(u'_{\sigma}) | \overline{M} | i(v'_{\lambda}) \rangle \right|^2,$$

в которой N следует заменить на населенность уровня N_j , с которого начинается вибронный переход [12]:

$$N_j = N \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^n V_i'' \omega_i''\right) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega_{\eta}'^*}{k\tau}}), \quad (3)$$

где n – число осцилляторов (нормальных колебаний) в основном электронном состоянии, участвующих в вибронном переходе; V_i'' , ω_i'' – квантовые числа и частоты колебаний этих осцилляторов; M – число нормальных колебаний молекулы. Подставляя (4) в (3), получаем для абсолютных интенсивностей вибронных полос поглощения на частотах ν_{00} и ν в приближении Франка – Кондона:

деление по колебательным уровням возбужденной молекулы [12]. Поэтому число вибронных переходов с излучением определяется населенностью этих колебательных состояний N_i :

$$N_i = N \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^m U_i' \omega_i'\right) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega_{\eta}'^*}{k\tau}}), \quad (9)$$

где N – число возбужденных молекул в единице объема; m – число осцилляторов возбужденной молекулы, участвующих в вибронном переходе с излучением; U_i' , ω_i' – квантовые числа и частоты колебаний этих осцилляторов.

Подставляя (9) в формулу для интенсивности флуоресценции из [14], получаем для абсолютных интенсивностей вибронных полос в спектре флуоресценции на частотах ν_{00} и ν в приближении Франка – Кондона

$$I_{\text{изл}}^{\text{abc}}(\nu_{00}) = \frac{64\pi^4 n^3 \nu_{00}^4 N}{3c^3} \langle (0') | (0'') \rangle^2 \overline{M}_{if}^2(0) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega_{\eta}'^*}{k\tau}}),$$



$$I_{изл}^{abc}(\nu) = \frac{64\pi^4 n^3 \nu^4 N}{3c^3} \langle (U'_\delta) | (V''_\lambda) \rangle^2 \bar{M}_{if}^2(0) \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^n U'_i \omega'_i\right) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega'_\eta}{k\tau}}), \quad (10)$$

а для относительной интенсивности (по отношению к линии излучения на частоте ν_{00})

$$I_{изл}^{omn}(\nu) = \left(\frac{\nu}{\nu_{00}}\right)^4 \left(\frac{\langle (U'_\delta) | (V''_\lambda) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle}\right)^2 \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^n U'_i \omega'_i\right). \quad (11)$$

Компьютерный расчет абсолютной интенсивности вибронной полосы в спектре флуоресценции выполняется через относительную интенсивность

$$I_{изл}^{abc}(\nu) = c_2 I_{изл}^{omn}(\nu) \langle (0') | (0'') \rangle^2 \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega'_\eta}{k\tau}}), \quad (12)$$

а сама интенсивность вычисляется в единицах c_2 :

$$c_2 = \frac{64\pi^4 n^3 \nu_{00}^4 N}{3c^3} \bar{M}_{if}^2(0). \quad (13)$$

Из формул (6) и (11) видно, что относительные интенсивности «холодных» переходов в спектрах поглощения и флуоресценции не зависят от температуры, так как такие переходы начинаются из нулевых колебательных состояний ($V_i'' = U_i''$), и экспоненциальный множитель в этих формулах равен 1.

Соотношения (4)–(5) и (10)–(11) легко обобщаются на случай, когда расчет выполняется с учетом эффекта Герцберга–Теллера (ЭГТ). Для этого в них нужно сделать замену:

$$\langle (U'_\delta) | (V''_\lambda) \rangle^2 \bar{M}_{if}^2(0) \rightarrow \overline{MP}^2, \quad (14)$$

где \overline{MP} – момент перехода, состоящий в общем случае из двух вкладов – франк-кондоновского \overline{FK} , учет которого описан выше, и герцберг-теллеровского \overline{TT} .

Для моделирования вибронных спектров поглощения и флуоресценции с учетом зависимости интенсивностей от температуры создан программный комплекс, состоящий из трех программ – FLU1ABS, FLU1U2ABS, ABSORP.

Основные параметры, типы матриц и их структура сохраняются такими же, как и при моделировании спектров SVL-флуоресценции [14]. Дополнительно введен параметр TAB – абсолютная температура и два управляющих параметра – SVAB и IABS, которые позволяют по одной и той же программе проводить отдельно расчет интенсивностей в спектрах флуоресценции и поглощения. Программы FLU1, FLU1U2 для спектров поглощения рассчитывают интенсивности только «горячих» полос, возникающих

с возбужденных уровней всех осцилляторов, когда их квантовые числа меняются от 1 до 6, т.е. с уровня тона и пяти обертонов всех колебаний (FLU1), а также с уровней их комбинационных парных тонов (FLU1U2).

Для расчета интенсивностей переходов в поглощении с нулевого уровня выделена специальная программа ABSORP.

Программный комплекс позволяет рассчитывать как относительные (по отношению к 0-0 полосе или полосе сравнения), так и абсолютные интенсивности (в единицах c_1 (8) или c_2 (13)) вибронных полос в спектрах поглощения и флуоресценции многоатомных молекул.

Исходные данные программ

d – смещения нормальных координат, $A(a.e.m.)^{1/2}$,
 ω_{02} – частоты нормальных колебаний в основном электронном состоянии, 10^3см^{-1} ,
 ω_{01} – частоты нормальных колебаний в возбужденном электронном состоянии, 10^3см^{-1} ,
 Z – матрица Душинского,
 $i_{00} = 1(10, 100\dots)$ – шкала для интенсивности 0-0-перехода,
 TAB – абсолютная температура, °K,
 ν_{00} – частота 0-0-перехода, см^{-1} ,
 I_0 – ограничитель минимальной интенсивности, выводимой на печать.

Управляющие параметры

ND = 1 или 0 – расчет с учетом или без учета эффекта Душинского,
 NU = 1 или 0 – вводится или не вводится матрица частотных интервалов,
 SVAB = 1 или 0 – расчет «горячих» полос в спектрах флуоресценции или поглощения,
 IABS = 1 или 0 – расчет абсолютных или относительных интенсивностей в спектрах флуоресценции и поглощения.

Все необходимые исходные данные формируются на основе решения задач молекулярной динамики в рамках квантовых моделей по базовой программе [3]. Избранными являются квантовые модели, построенные с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности (DFT-методов).

Рассмотрим блок-схему программного комплекса для компьютерного моделирования вибронных спектров поглощения и флуоресценции многоатомных молекул с учетом зависимости интенсивностей от температуры.



Программы

FLU1ABS FLU1U2ABS ABSORP

Задающие матрицы для отдельных типов переходов[Ⓢ]

NS11		NS22		NS33	
1	1	1	1	1	1
2	1	2	1	2	1
3	1	3	0	3	1
4	0	4	0	4	1
5	0	5	0	5	1
6	0	6	0	6	1
7	0	7	1	7	1
8	1	8	0	8	0
9	0	9	0	9	0
10	0	10	1	10	0
11	0	11	0	11	1
12	0	12	0	12	1
13	0	13	1	13	0

Матрицы для задания линий сравнения

IST1 IST2 IST3

Матрицы частотных интервалов для выделения отдельных линий

NU1 NU2 NU3

Матрицы частот и вычисленных интенсивностей выделенных линий

INU1 INU2 INU3

Матрицы параметров и вычисленных интенсивностей вибронных переходов

RESU1 RESU1U2 RESABSORP

Построение вибронного спектра с помощью программы моделирования и визуализации контуров спектральных линий IXCONTOUR

[Ⓢ] Задающие матрицы определяют 13 типов вибронных переходов (первый столбец), каждый из которых или несколько из них одновременно могут быть актуализированы подстановкой 1 в правый столбец.

2. Параметрический учет эффекта Герцберга–Теллера

Программный комплекс можно использовать и для моделирования вибронных спектров в учетом ЭГТ. С этой целью (14) можно привести к виду [15]

$$\overline{MP}(\nu) = \langle (0') | (0'') \rangle \vec{M}_{if}(0) (\vec{B}_s + |\vec{B}'_s\rangle) \quad (15)$$

и ввести для относительного момента ЭГТ параметр

$$\vec{B}'_s = \sum_i \frac{\vec{S}'_i}{M_{if}(0)} (1 + 2A)_{is}, \quad (16)$$

в который входит \vec{S}'_i – производная от момента перехода по нормальной координате.

Рассмотрим случай, когда за счет ЭГТ в вибронном спектре проявляются антисимметричные колебания представления Γ .

Если электронный переход разрешен на компоненте τ , а «заимствование» интенсивности происходит по компоненте σ , то относительные интенсивности полносимметричного и антисимметричного фундаментальных колебаний будут равны

$$I_{ногл}^{омн}(\nu_s) = \frac{\nu}{\nu_{00}} B_s^2, \quad (17)$$

$$I_{ногл}^{омн}(\nu_{as}) = \frac{\nu}{\nu_{00}} (B_s'^{\sigma})^2, \quad (18)$$

$$B_s'^{\sigma} = \sum_{i=1}^k G_i'^{\sigma} (1 + 2A)_{is}, \quad (19)$$

где

$$G_i'^{\sigma} = \frac{S_i'^{\sigma}}{M_{if}^{\tau}(0)}, \quad (20)$$

а суммирование проводится по колебаниям представления Γ , число которых равно k .

Из (17) и (18) видно, что относительную интенсивность антисимметричного колебания можно вычислять так же, как и полносимметричного колебания, если ввести матрицу B^{as} с компонентами

$$B^{as} = \begin{pmatrix} B_1'^{\sigma} \\ B_2'^{\sigma} \\ \vdots \\ B_k'^{\sigma} \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Приведенные смещения нормальных координат Δ' для полносимметричных колебаний, когда матрица B считается известной, находятся по соотношению

$$\Delta' = \sqrt{2} (1 + \beta\alpha^{-1})^{-1} B = \sqrt{2} (1 - 2A)^{-1} B. \quad (22)$$

Введем матрицу эффективных приведенных смещений для антисимметричных колебаний представления Γ , заменив в (22) B на B^{as} :

$$\Delta' = \sqrt{2} (1 - 2A)^{-1} B^{as}. \quad (23)$$

Введение матрицы Δ' позволяет при компьютерном моделировании учесть вклад антисимметричных колебаний в вибронный спектр поглощения. Для этого следует выполнить два расчета.



Первый расчет выполняется в приближении Франка – Кондона, когда приведенные смещения для всех антисимметричных колебаний равны 0. В результате будут вычислены интенсивности всех полносимметричных колебаний, включая четные обертоны антисимметричных колебаний.

Второй расчет выполняется, когда для антисимметричных колебаний представления Γ вводятся приведенные смещения $\Delta\Gamma$. Результаты такого расчета будут содержать не только интенсивности переходов для антисимметричных колебаний, активных по ЭГТ, но и интенсивность комбинационных переходов с участием полносимметричных колебаний и колебаний представления Γ .

Выделяя эти колебания из расчетных данных и суммируя с результатами первого расчета, получаем полный вибронный спектр поглощения, который теперь содержит наиболее интенсивные вибронные полосы.

Если электронный переход запрещен $\vec{M}_{if}(0) = 0$, то в (20) следует положить $\vec{M}_{if}(0) = 1$ и выполнить расчет по тому же алгоритму, что и для разрешенного перехода, но с одним исключением, состоящим в том, что относительная интенсивность вибронного перехода теперь должна вычисляться по отношению к линии сравнения, которая может быть задана с помощью матрицы IST3.

Для спектров флуоресценции расчет полного вибронного спектра может быть выполнен аналогичным образом. Для этого определим относительную интенсивность антисимметричного фундаментального колебания по соотношению

$$I_{\text{ногл}}^{\text{омн}}(\nu_{as}) = \left(\frac{\nu}{\nu_{00}}\right)^4 (D_s'^{\sigma})^2, \quad (24)$$

где

$$D_s'^{\sigma} = \sum_{t=1}^k G_t'^{\sigma} E_{ts}. \quad (25)$$

$$I_{\text{ногл}}^{\text{омн}}(\nu) = \frac{\nu}{\nu_{00} S'_{00}} \left\{ \left[\frac{\langle (U'_s) | (V''_{\lambda}) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} \right]^2 \left[\sum_{s=1}^n G_s'^{\sigma} \left(\sqrt{U'_s + 1} \left\langle \prod_{\lambda=1}^n (U'_s + \delta_{\lambda s}) \right\rangle | (V''_{\lambda}) \right) + \sqrt{U'_s} \left\langle \prod_{\lambda=1}^n (U'_s - \delta_{\lambda s}) \right\rangle | (V''_{\lambda}) \right] + \sum_{t=n+1}^N G_t'^{\sigma} \left\langle \prod_{\lambda=1}^n (U'_s + 1_t) \right\rangle | (V''_{\lambda}) \right]^2 \right\} \quad (28)$$

где

$$S'_{00} = \left(1 + \sum_{t=1}^N G_t'^{\sigma} B_t \right)^2, \quad (29)$$

а $G_t'^{\sigma}$ определено в (20).

Введем матрицу D^{as} с компонентами

$$D^{as} = \begin{pmatrix} D_1'^{\sigma} \\ D_2'^{\sigma} \\ \vdots \\ D_k'^{\sigma} \end{pmatrix} \quad (26)$$

и с ее помощью вычислим матрицу эффективных приведенных смещений:

$$\Delta 2' = -\sqrt{2\alpha} D^{as} = -\sqrt{2} E^{-1} D^{as}. \quad (27)$$

Для получения полного вибронного спектра излучения расчет выполняется, как и в случае спектра поглощения, в два шага – в приближении Франка – Кондона и с учетом эффективных смещений $\Delta 2'$ для антисимметричных колебаний представления Γ .

Если активными по ЭГТ оказываются полносимметричные колебания, то в этом случае нельзя проводить два альтернативных расчета, как в случае антисимметричных колебаний, так как в (15) оба члена B_s и B'_s при расчете интенсивностей могут быть одновременно отличными от нуля. При наличии экспериментального вибронного спектра можно ограничиться расчетом интенсивностей в приближении Франка – Кондона, если путем вариации смещений нормальных координат удастся воспроизвести опытное распределение относительных интенсивностей в спектре. Это касается прежде всего прогрессий. Если такого согласия не наблюдается, то следует учесть вклад ЭГТ. Интенсивность полносимметричных колебаний в поглощении в этом случае может быть представлена в частном случае, когда электронный переход разрешен по компоненте τ , а переход в третье электронное состояние z разрешен по компоненте σ , в виде

Для относительных интенсивностей в спектре флуоресценции аналогичным образом получаем:



$$I_{\text{vib}}^{\text{omni}}(\nu) = \frac{\nu^4}{\nu_{00}^4 S_{00}''} \left\{ \left(\frac{\langle (U'_\delta) | (V_\lambda'') \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} \right)^2 \left[\sum_{s=1}^n G_s'' \left(\sqrt{V_s''+1} \langle (U'_\delta) | \prod_{\lambda=1}^n (V_\lambda'' + \delta_{\lambda s}) \rangle \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sqrt{V_s''} \langle (U'_\delta) | \prod_{\lambda=1}^n (V_\lambda'' - \delta_{\lambda s}) \rangle \right] + \sum_{t=n+1}^N G_t'' \left\langle (U'_\delta) \left| \prod_{\lambda=1}^n (V_\lambda'' 1_t) \right. \right\rangle^2 \right\}, \quad (30)$$

где

$$S_{00}'' = \left(1 + \sum_{t=1}^N G_t'' D_t \right)^2. \quad (31)$$

Чтобы исключить влияние параметров S_{00}' и S_{00}'' в (28) и (30), удобнее при моделировании вычислять относительные интенсивности не по отношению к 0-0 полосе, а по отношению клинии сравнения.

Если электронный переход запрещен ($\vec{M}_{if}(0) = 0$), то в (28) и (30) следует приравнять 0 относительный ИФК ($\langle (0') | (0'') \rangle = 0$), в $G_s'^\sigma, G_s''^\sigma$ (20) положить $M_{if}^r(0) = 1$, в (29) и (31) опустить 1 в скобках. Такая операция исключает франк-кондоновский вклад \overline{FK} в интенсивность.

Выводы

Представлена блок-схема программного комплекса для компьютерного моделирования вибронных спектров поглощения и флуоресценции многоатомных молекул с учетом зависимости интенсивностей от температуры. Все необходимые исходные данные для комплекса формируются на основе решения задач молекулярной динамики в рамках квантовых моделей. Предложен параметрический метод учета эффекта Герцберга – Теллера для расчета интенсивностей вибронных полос.

Список литературы

1. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук (Нобелевские лекции по химии – 1998). 2002. Т. 172, № 3 (март). С. 336–348.
2. Попл Дж. Квантово-химические модели PDF // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 3 (март). С. 349–356.
3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E. Introduction to Infrared and Raman spectroscopy. Gaussian 03, Revision B. – Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
4. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, № 8. P. 1412–1424.
5. Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Е. В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектр. 2003. Т. 94, № 3. С. 398–401.
6. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuiura H. New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory : Wavenumber-Linear Scaling Method // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 325, № 4. P. 477–483.
7. Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Е. В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектр. 2003. Т. 94, № 3. С. 398–401.
8. Березин К. В., Черняев С. Н., Курносоев Н. А., Березин В. И. Учет базисной суперпозиционной ошибки при расчетах межмолекулярных расстояний и термодинамических характеристик водородосвязанных комплексов // Проблемы оптической физики и биофотоники (Optical physics and biophotonics) : материалы 12-й междунар. молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике. 23–26 сентября 2008 г., Саратов. SFM-2008 / под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. Саратов : Изд-во «Новый ветер», 2008. С. 176–180.
9. Березин К. В., Нечаев В. В., Элькин П. М. Анггармонический анализ колебательных состояний пиримидина методом функционала плотности // Оптика и спектр. 2004. Т. 97, № 2. С. 221–231.
10. Березин В. И., Богачев Н. В., Абахаева З. М. Применение ЭВМ в молекулярной спектроскопии : учеб. пособие. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1989. 92 с.
11. Березин М. К., Тен Г. Н., Березин К. В., Березин В. И. Моделирование спектров SVL-флуоресценции // Проблемы оптической физики и биофотоники (Optical physics and biophotonics) : материалы 14-й междунар. молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, 5–8 октября 2010 г., Саратов. SFM-2010 / под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. Саратов : Изд-во «Новый ветер», 2010. С. 212–217.
12. Ельшиевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М. : ГИФМЛ, 1962. 891 с.
13. Степанов Б. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции. Минск : Изд-во АН БССР, 1963. 352 с.



14. Березин М. К., Тен Г. Н., Березин К. В., Березин В. И. Решение обратной электронно-колебательной задачи по спектрам SVL-флуоресценции // Проблемы оптической физики и биофотоники (Optical physics and biophotonics) : материалы 14-й междунар. молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, 5–8 октября 2010 г., Саратов. SFM-2010 /под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. Саратов : Изд-во «Новый ветер», 2010. С. 218–224.
15. Грибов Л. А., Баранов В. И., Зеленцов Д. Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1997. 476 с.