

УДК 539.192.194

Г. В. МАЙЕР

**ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО
ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

Вопрос о роли колебательной энергии и о степени взаимодействия нормальных колебаний в образовании спектров многоатомных молекул был впервые поставлен и рассмотрен Терениным [1]. Затем Непорентом [2, 3] были более детально развиты качественные представления о внутримолекулярных колебательных перераспределениях (ВМКП).

Тем не менее вопрос о том, имеет или не имеет место ВМКП в течение времени жизни возбужденного состояния, является источником многочисленных споров в литературе [4–8], причем наиболее полярные взгляды высказываются Фишером и Джортнером [5–8]. Фишер считает, что в возбужденном состоянии колебательная энергия статистически распределяется по всем внутренним степеням свободы молекулы с установлением распределения Бозе с эффективной температурой T^* для нормальных колебаний, причем временная шкала ВМКП много меньше временной шкалы электронной релаксации. Для расчета константы скорости ВМКП Фишер использует формулу «золотого правила Ферми». В противоположность такому подходу существует описание безызлучательных переходов с одиночного вибронного уровня [7, 8], которое не рассматривает возможности начального возбужденного вибронного уровня быть подверженным релаксации на другие вибронные уровни того же электронного состояния. Следует отметить, что ни Джортнер, ни Фишер не проводили специального анализа возможности приготовления возбужденного электронного состояния с осуществлением в нем ВМКП. В результате этого Фишер пришел в общем-то к неправильному выводу о статистическом характере ВМКП и к априорной формуле для расчета константы скорости ВМКП, а Джортнер изучал случай, когда способ приготовления исключал возможность ВМКП.

Поэтому представляет интерес рассмотреть в рамках единого подхода обоснование возможности ВМКП и характер временной эволюции нестационарного состояния, приготовленного при взаимодействии изолированной многоатомной молекулы с электромагнитным полем.

Нами [9] ранее исследовались способы приготовления начального нестационарного состояния и было показано, что ВМКП осуществляется при возбуждении в область перекрывания пакетов по собственным состояниям молекулярного гамильтониана, соответствующим адиабатическим уровням (т. е. при достаточно больших запасах колебательной энергии), и не осуществляется при возбуждении в область неперекрывания адиабатических состояний (т. е. при малых запасах колебательной энергии).

Модель, позволяющую провести теоретическое рассмотрение процесса ВМКП, выберем на основании экспериментальных данных, полученных Шигориным с сотр. [10].

Известно, что не все колебательные частоты одинаково активно участвуют в образовании электронно-колебательных полос, т. е. при электронном возбуждении существенно меняются равновесные значения лишь некоторых нормальных координат, которые являются оптически активными [10].

Будем учитывать на электронно-возбужденном терме совокупность квазивырожденных гармонических колебательных уровней, связанных ангармоническим взаимодействием друг с другом. Один из этих уровней считается оптически активным, остальные — оптически неактивными («тепловым резервуаром»). Указанное электронно-возбужденное состояние связано неадиабатическим (или спин-орбитальным) взаимодействием с более низким электронным состоянием.

Для такой модели в [9] был получен закон распада нестационарного состояния $\Psi(t)$, приготовленного широкополосным возбуждением (при условии осуществимости ВМКП):

$$|\langle \Psi(t) | \Psi(t+\Delta t) \rangle|^2 \sim \exp(-k_{nr}\Delta t) \exp(-k_v\Delta t), \quad (1)$$

где k_{nr} — константа скорости безызлучательного перехода;

$$k = 2 \frac{\alpha \varepsilon \sqrt{\pi^2 \alpha^2 + \pi^2 \beta^2 + \varepsilon^2}}{\hbar (2\pi^2 \beta^2 + \varepsilon^2)} \quad (2)$$

— константа скорости ВМКП, имеющая более общий вид, нежели формула «золотого правила Ферми», и переходящая в последнюю в частных случаях (α — взаимодействие оптически активного колебания с колебаниями «теплового резервуара», β — взаимодействие колебаний «резервуара» между собой, ε^{-1} — плотность состояний теплового резервуара).

Отметим, что механизм ВМКП заключается в передаче энергии с оптически активного колебания на совокупность оптически неактивных (с понижением квантового числа оптически активного колебания) и в дальнейшем колебательном перераспределении между ними.

Вид закона распада оптически активного колебания указывает на независимость процессов электронной релаксации и ВМКП.

Рассмотрение характера временной эволюции в возбужденном электронном состоянии позволяет сделать вывод о непрерывном характере колебательного перераспределения в возбужденном электронном состоянии, что исключает возможность установления какого-либо равновесного распределения по всем колебательным степеням свободы молекулы [9].

Аналогично теории безызлучательных переходов можно ввести время периода цикла Пуанкаре для процесса ВМКП [9, 11]:

$$T_p^v = 2\pi\hbar\varepsilon^{-1}, \quad (3)$$

через которое система (относительно процесса ВМКП) окажется в состоянии начального приготовления, т. е. с возбужденным оптически активным колебанием.

Таким образом, мы получили два параметра: T_p^v и k_v , которые характеризуют процесс ВМКП. Следует отметить важную особенность: изложенное выше рассмотрение проводилось при условии, что возбуждение осуществлялось широкополосным электромагнитным полем. При узкополосном возбуждении появляется возможность (даже при больших запасах колебательной энергии) приготовления именно адиабатических состояний, не подверженных ВМКП [9].

Известно, что универсальное соотношение Степанова для спектров поглощения и испускания распространяется на случаи, когда в возбужденном электронном состоянии установилось равновесное распределение по

значениям колебательной энергии с температурой T^* , отличной от температуры опыта [12]. Однако в разреженных парах за время жизни возбужденной молекулы в общем не успевает установиться равновесное распределение по колебательным уровням. Тем не менее, если за время, меньшее времени жизни возбужденной молекулы, осуществится полное перераспределение колебательной энергии молекулы (т. е. установится равновесное распределение по всем степеням свободы), то энергетическое состояние молекулы можно характеризовать собственной колебательной температурой [12], которая не совпадает с опытной и зависит от условий возбуждения. Борисевичем [12] были проведены систематические исследования молекул в газовой фазе и сделаны следующие выводы.

Для сложных молекул (таких, как 3,6-тетраметилдиаминофталимид) итерационным методом решения универсального соотношения уже при первых шагах итерации получены самосогласованные температуры T^* , что говорит о полном перераспределении колебательной энергии.

Для молекул, характеризуемых как полусложные, итерационная процедура не дала самосогласованных значений T^* , что заставило авторов сделать вывод о неполноте колебательного перераспределения. Таким образом, установившаяся в литературе точка зрения на понятие «сложность» молекулы теснейшим образом связана с вопросом о полноте колебательного перераспределения.

Механизм ВМКП, изложенный нами выше [9, 13], позволяет предложить альтернативное рассмотрение понятия «сложность» молекулы.

Рассмотрим два предельных случая.

1. $T_p \gg \tau$, где τ — время жизни возбужденной молекулы (рис. 1). В этом случае временная эволюция нестационарного состояния носит необратимый характер по отношению к оптически активному колебанию, т. е. в течение времени жизни молекулы колебательное квантовое число оптически активного колебания является константой, не зависящей от времени. С учетом того, что процесс возбуждения $S_0 \rightarrow S_1$ переносит (в соответствии с факторами Франка — Кондона) равновесное больцмановское распределение по колебательным уровням основного состояния в возбужденное и не меняет его «равновесности», следует классифицировать рассмотренную выше ситуацию как установление в состоянии S_1 равновесного распределения по оптически активным колебаниям, что позволяет на основании универсального соотношения Степанова установить понятие температуры молекулы в возбужденном электронном состоянии. Величина периода Пуанкаре определяется плотностью колебательных уровней и, следовательно, велика для сложных по классификации [2, 12] молекул.

Однако для молекул, характеризуемых как полусложные, применение универсального соотношения не позволяет найти однозначно температуру T^* .

2. Согласно нашим представлениям, случай полусложных молекул реализуется при

$$T_p \leq \tau.$$

Это означает (рис. 2), что колебательное квантовое число оптически активного колебания — периодическая функция времени, распределение в S_1 не является равновесным в течение времени жизни τ и, следовательно, не осуществляется условий применимости к таким системам универсального соотношения Степанова, т. е. не допускается нахождения однозначных значений параметра T^* (что и наблюдается в эксперименте).

Аналогичные рассуждения полностью применимы и к случаю заселения S_1 -состояния через процесс внутренней конверсии с более высоких электронных состояний.

Вторым важным фактором влияния ВМКП на спектрально-люминесцентные свойства является изменение в результате ВМКП скорости электронной релаксации. Формула константы скорости электронной релаксации при определенных условиях (о видах закона безызлучательного распада см. [14]) имеет вид формулы «золотого правила Ферми»:

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} V^2 \rho F, \quad (4)$$

где V — матричный элемент оператора, ответственного за безызлучательный переход; ρ — плотность конечных по отношению к безызлучательному переходу состояний; F — фактор Франка — Кондона.

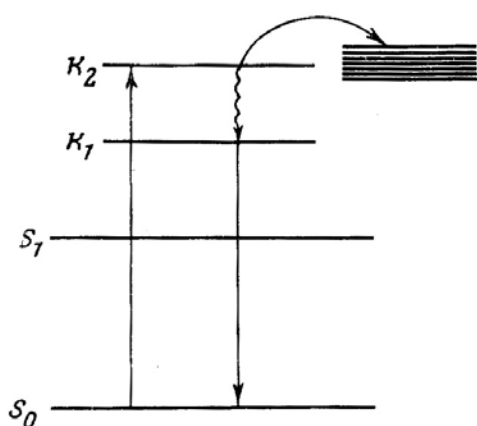


Рис. 1. Процесс излучения оптически активного колебания при $T_p^v \gg \tau$

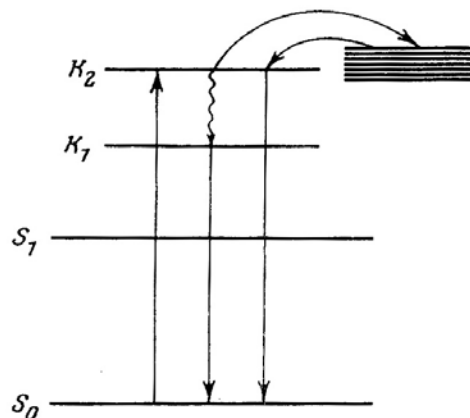


Рис. 2. Процесс излучения оптически активного колебания при $T_p^v < \tau$

Обычно считают V константой в пределах электронного состояния, а основную ответственность за поведение k_{nr} возлагают на ρ и F .

Однако, учитывая, что вероятность безызлучательного перехода очень чувствительна к природе начально возбужденного колебания, естественно ожидать влияния ВМКП на скорость электронной релаксации через изменение матричного элемента оператора неадиабатичности.

Таким образом, процесс ВМКП, являясь самостоятельным по отношению к электронной релаксации, оказывает очень сильное влияние на спектрально-люминесцентные характеристики изолированных молекул.

Сибирский физико-технический
институт

Литература

1. Теренин А. Н., Ж. физ. химии, 18, 1 (1944).
2. Непорент В. С., Оптика и спектр., 32, 252 (1972).
3. Непорент В. С., В сб. Молекулярная фотоника, «Наука», Л., 1970, стр. 18.
4. Okajima S., Lim E., Chem. Phys. Letts., 37, 403 (1976).
5. Fischer S. et al., Chem. Phys. Letts., 11, 583 (1971).
6. Fischer S., J. Chem. Phys., 56, 5199 (1972).
7. Nitzan A., Jortner J., J. Chem. Phys. Letts., 13, 466 (1972).
8. Nitzan A., Jortner J., J. Chem. Phys., 56, 5201 (1972).
9. Майер Г. В., Свищенко В. В., Изв. вузов. Физика, № 1, 1977; Деп. рег. № 3909-76.
10. Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А., Докунихин Н. С., Докл. АН СССР, 137, 1416 (1961).
11. Tric C., Chem. Phys., 14, 189 (1976).
12. Борисевич Н. А., Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе, «Наука и техника», Минск, 1967.
13. Свищенко В. В., Майер Г. В., Изв. вузов. Физика, № 11, 2408 (1975).
14. Плотников В. Г., Коноплев Г. Г., Оптика и спектр., 34, 1102 (1973).