

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

II. РОЛЬ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕЛАКСАЦИЙ В ОБРАЗОВАНИИ ДИФFUЗНЫХ И СПЛОШНЫХ КОНФИГУРАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ

Б. С. Непорент

Рассмотрено влияние внутримолекулярных колебательных релаксаций на степень диффузности вибронных спектров многоатомных молекул. Предложено различать состояния (K_{Δ}) независимых колебаний и состояния (K_{Σ}) смешанных колебаний многоатомной молекулы, а также промежуточные (K_M). Отмечена существенная роль параметрических вибронных взаимодействий, связанных с некоторыми деформационными колебаниями. Рассмотрен переход от дискретных спектров к диффузным и сплошным, сопровождающий усложнение многоатомной молекулы. Отмечено различие релаксационного расширения полос в вибронных и колебательных спектрах.

1. Сравнительные исследования [1-4] спектров паров и растворов сложных органических соединений привели нас к доказательству самостоятельной (по отношению к влиянию растворителя) роли внутримолекулярных взаимодействий в образовании диффузных и сплошных спектров многоатомных молекул и к предложению некоторых моделей. В этих работах были, в частности, развиты представления Теренина [5] о взаимодействиях между нормальными колебаниями, т. е. о колебательных релаксациях в многоатомных молекулах, как причине размытия структуры их вибронных спектров. В [6] были также сделаны выводы об определяющем участии электронных релаксаций определенного типа — электронных перегруппировок¹ в образовании сплошных вибронных спектров некоторых групп молекул и о необходимости применения четырехуровневой схемы электронных состояний к таким молекулам. Обзор экспериментальных результатов и некоторых выводов работ [1-4, 6] и связанных с ними других дан в [7]. Представления об электронных перегруппировках и четырехуровневой схеме уточнены в [8].

2. Предлагаемая работа содержит развитие представлений [1-4] о роли внутримолекулярных колебательных релаксаций в образовании диффузных и сплошных вибронных спектров многоатомных молекул. Практически в рассмотрение следует вводить только релаксационные расширения, превышающие ширину огибающих вращательной структуры полос спектров паров или ширину размытых полос спектров растворов. Роль электронных релаксаций составит предмет другого сообщения.

К внутримолекулярным релаксациям мы относим безызлучательные изменения основных параметров, характеризующих вибронные состояния молекулы: строения и энергии E ее оболочки валентных электронов и квантового числа n , определяющего степень возбуждения этой оболочки, а также форм, частот ν , и квантовых чисел k , всех s нормальных колебаний.

¹ Здесь и ниже мы будем пользоваться терминами, предложенными в [7] и в части I настоящей серии [8].

Рассмотрение расширения колебательных уровней, как следствия колебательных релаксаций является по существу искусственным приемом, связанным с упрощенной формой расчетов нормальных колебаний, как гармонических по независимым нормальным координатам. В реальной молекуле колебания более сложны и связаны друг с другом, что вызывает расширение их уровней. Вероятность релаксаций является лишь мерой существующего расширения. По отношению к электронным релаксациям соображения по этому поводу приведены в обзоре Генри и Каша [9]. Мы вернемся к этой проблеме в одном из следующих сообщений.

Подчеркнем здесь, что деление внутримолекулярных релаксаций на электронные и колебательные по существу условно, поскольку все эти релаксации протекают при нарушении борн-оппенгеймеровского разделения: любая передача энергии с одного нормального колебания на другое связана с участием валентных сил, а любое изменение структуры или состояния электронного облака — с изменением равновесной конфигурации молекулы. Однако возможность протекания колебательных релаксаций, т. е. изменений формы колебаний, их частот ν_i и квантовых чисел k_i в пределах одного электронного состояния позволяет рассматривать эти релаксации отдельно от электронных, т. е. от изменений структуры электронной оболочки, ее энергии E и квантового числа n , сопровождаемых изменением равновесной конфигурации R_0 молекулы.

В результате колебательных релаксаций формы, частоты, амплитуды и фазы нормальных колебаний, «перенесенных» при оптическом переходе из основного во франк-кондоновское состояние, преобразуются в новые, отвечающие конечному стационарному строению молекулы. Этот процесс сводится к распределению между всеми нормальными колебаниями избытка колебательной энергии, образованного на некоторых оптически активных колебаниях вследствие изменения равновесной конфигурации молекулы, вызванного электронным переходом. В отсутствие электронных перегруппировок, т. е. при двухуровневой схеме (рис. 1) электронных состояний молекулы, эти процессы представляют собой цепи L^0 и L^{0*} колебательных релаксаций, отдельные ступени которых имеют вероятности W^0 и W^{0*} .

Полагая релаксационный процесс мономолекулярным, можно ввести характеристическое время $\Theta = W^{-1}$, определяющее на основании соотношения неопределенностей расширение $\delta\nu$ рассматриваемого вибронного уровня:

$$\delta\nu \text{ см}^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-12} \Theta^{-1} \text{ сек.} = 5 \cdot 10^{-12} W \text{ сек.}^{-1}. \quad (1)$$

Распределение по частотам вероятностей оптических переходов с участием расширенного уровня определяется характером взаимодействий, определяющих расширение этого уровня.

Теоретический анализ электронных и колебательных релаксаций представляет известные трудности. Поэтому мы попытаемся ниже рассмотреть общие закономерности, управляющие связью колебательных релаксаций с характеристиками вибронных спектров, имея в виду развитие экспериментальных спектроскопических исследований внутримолекулярных взаимодействий.

3. Взаимодействия между нормальными колебаниями, которые служат причиной колебательных релаксаций, обусловлены зависимостью упругих свойств некоторых связей от смещений атомов в молекуле. Участие одной или нескольких связей такого типа в нескольких нормальных колебаниях определяет появление взаимодействия между этими колеба-

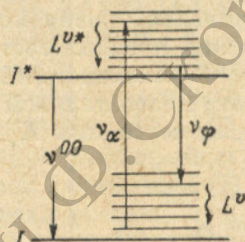


Рис. 1. Двухуровневая схема электронных состояний многоатомной молекулы.

Показаны оптические переходы ν_{α} и ν_{ϕ} и цепи колебательных релаксаций L^{0*} и L^0 .

ниями, а также их ангармоничность. Величина взаимодействия возрастает при увеличении значений соответствующих нормальных координат r_i , отсчитываемых от положения равновесия r_{0i} . Этот факт вместе с увеличением плотности σ уровней колебательных состояний определяет быстрый рост вероятности колебательных релаксаций при увеличении запаса колебательной энергии молекулы — общего $Q = \sum q_i$ или на соответствующих взаимодействующих нормальных колебаниях: $q_i = k_i \nu_i$.

Внутримолекулярные релаксации могут происходить в изолированной молекуле только при условии сохранения запаса вибронной энергии

$$E + \sum k_i \nu_i \pm \frac{1}{2} \varepsilon (K) = \text{const.} \quad (2)$$

Здесь K — колебательное состояние, которое определяет квантовые числа занятых уровней всех нормальных колебаний молекулы: $K = k_1, k_2, \dots, k_i, \dots, k_n$, а переменная величина $0 < \varepsilon (K) < \delta^v \nu (K)$ характеризует расширение уровня колебательной энергии $\sum k_i \nu_i$ состояния K . Это расширение предполагается здесь симметричным.

Релаксационный переход $K_a \rightarrow K_b$, связанный с изменением в результате колебательной релаксации значений квантовых чисел k_i , возможен, если состояния K_b удовлетворяют условию

$$\sum k_{ia} \nu_i \pm \frac{1}{2} \varepsilon (K_a) = \sum k_{ib} \nu_i \pm \frac{1}{2} \varepsilon (K_b). \quad (3)$$

Относительно высокая вероятность осуществления таких резонансов Ферми в многоатомной молекуле определяется множеством ее нормальных колебаний, соответствующей плотностью вибронных уровней, а также расширениями $\delta^v \nu$ этих уровней. Вероятности W^v рассматриваемых колебательных релаксаций возрастают, естественно, при сближении уровней состояний K_a и K_b , достигая наибольшего значения при совпадении их максимумов.

4. Как уже указывалось, вероятности W^v колебательных релаксаций увеличиваются при повышении запаса Q колебательной энергии молекулы.

При малых значениях Q взаимодействия между нормальными колебаниями настолько слабы, что расширение $\delta^v \nu (K_a)$ уровней колебательных состояний K_a мало, по сравнению с расстоянием между этими уровнями и ближайшими к ним, т. е. по сравнению с обратным значением σ^{-1} плотности вибронных состояний

$$\delta^v \nu (K_a) < \sum k_{ia} \nu_i - \sum k_{i(a-1)} \nu_i \approx \sigma^{-1}. \quad (4)$$

При этом нормальные колебания практически независимы друг от друга. Такие предельные состояния молекулы, которые мы относим к типу K_Δ «независимых колебаний», определяются либо заданием набора квантовых чисел k_i , либо же равновесным распределением молекул по колебательным уровням при заданной температуре T .

Условимся обозначать символом R мгновенную конфигурацию молекулы, т. е. совокупность $R = r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n$ мгновенных значений всех нормальных координат, отсчитываемых от положения равновесия ($r_{0i} = 0, R_0 = 0$) в основном электронном состоянии. Вероятность $P(R, K_\Delta)$ обнаружить в мгновенной конфигурации R молекулу, находящуюся в состоянии K_Δ , может быть с хорошим приближением выражена через вероятность $P_i(r_i, k_i)$ ее нахождения в точках r_i , определяемые с помощью невозмущенных колебательных волновых функций $\psi^e(r_i, k_i)$

$$P(R, K_\Delta) = |\psi^e(R, K_\Delta)|^2 = \prod |\psi_i^e(r_i, k_i)|^2, \quad (5)$$

а при равновесном распределении

$$P(R, T) = \sum \rho(T, K_\Delta) P_i(R, K_\Delta), \quad (6)$$

где $\rho(T, K_\Delta)$ — нормированная функция распределения молекул по состояниям K_Δ . Оба выражения (5) и (6) удовлетворяют условию $\int P(R) dR = 1$.

Даже в рассматриваемых состояниях типа K_Δ функция $P(R)$, изображаемая в классической аналогии сеткой фигур Лиссажу на гиперповерхности потенциальной энергии, является в многомерном случае более плавной и обладает менее выраженными максимумами, чем в одномерном.

Вероятность $W^v(K_{a\Delta})$ колебательной релаксации состояния $K_{a\Delta}$ определяется суммой

$$W^v(K_{a\Delta}) = \sum W_j^v(K_a, K_{bj}), \quad (7)$$

где все состояния K_{bj} должны удовлетворять условию (3), а $W^v(K_a, K_{bj})$ зависит от степени участия в состояниях K_a и K_{bj} колебаний, отличающихся достаточно большой ангармоничностью.

Расширение уровней $k_m \nu_m$ отдельных колебаний ν_m в ансамбле молекул не находится в прямой связи с расширением $\delta^v \nu(K_a)$ суммарных уровней $\sum k_{ia} \nu_i$ одного из состояний $K_{a\Delta}$. Действительно, все уровни $k_m \nu_m$ (из числа $k_{ia} \nu_i$), которые изменяют свои квантовые числа k_m при релаксации $K_a \rightarrow K_{bj}$, испытывают одинаковое расширение, равное $\delta_j^v \nu(K_a, K_{bj})$. Изменяясь лишь в некоторых из этих релаксаций, уровень $k_m \nu_m$ входит в разные состояния K_a , которые характеризуются разными значениями $W_j^v(K_a, K_{bj})$ и распределены при равновесии с вероятностями $\rho(K_a, T)$. Поэтому в отличие от простого релаксационного контура расширенных суммарных уровней состояний $K_{a\Delta}$ определяемого суммой релаксаций (7) и проявляющегося в разрешенных вибронных спектрах, уровень $k_m \nu_m$ отдельного колебания ν_m имеет в ансамбле молекул сложный контур, зависящий от температуры и проявляющийся в колебательных спектрах.

Состояния типа K_Δ осуществляются, согласно (4), при $\delta^v \nu = 1 - 10 \text{ см}^{-1}$ в зонах малого запаса колебательной энергии Q , которому соответствует малая плотность состояний σ . В более высоких зонах необходимы значения $\delta^v \nu < 1 \text{ см}^{-1}$. Это отвечает значениям $W^v < 10^{12} - 10^{11} \text{ сек.}^{-1}$ и меньшим.

5. Исходные по отношению к вибронному переходу колебательные состояния многоатомных молекул в большинстве случаев равновесны в смысле распределения колебательной энергии и относятся к типу K_Δ независимых колебаний. Температуры, при которых молекулы еще сохраняют свою устойчивость, обычно недостаточны для возбуждения высоких колебательных состояний, при которых не соблюдается условие (4).

Конечные же по отношению к оптическому переходу франк-кондоновские состояния осуществляются как неравновесные, поскольку оптически активные колебания ν_i, ν_m, ν_j изменяют при вибронном переходе свою энергию вследствие изменений равновесных конфигураций молекулы по соответствующим координатам, в то время как оптически неактивные колебания ν_q сохраняют при этом свою энергию неизменной, образуя, согласно [1], «тепловой резервуар».

Франк-кондоновские состояния принадлежат к типу K'_Δ «независимых колебаний» только в том предельном случае, в котором все оптически активные колебания относятся к типу ν'_m слабо взаимодействующих, либо вследствие малости приобретаемой при оптическом переходе колебательной энергии $q'_m = k'_m \nu'_m$, либо же в результате их малой ангармоничности. (Здесь и ниже мы будем обозначать штрихом: k', ν', q' и т. д. параметры франк-кондоновских состояний, независимо от того, относятся ли они к основному или к возбужденному электронному состоянию).

При высоких значениях $q'_i = k'_i \nu'_i$ колебательной энергии, достигаемого на оптически активных колебаниях ν'_i во франк-кондоновских состояниях и при их достаточной ангармоничности, эти колебания вступают в эффективные взаимодействия между собой и с колебаниями теплового резервуара. Мы относим к типу K'_Σ «смешанных колебаний» состояния, в которых все оптически активные колебания охвачены настолько сильными взаимодействиями, что расширение $\delta^v \nu(K'_\Sigma)$ уровней таких состояний превышает расстояние между соседними уровнями

$$\delta^v \nu(K'_\Sigma) > \sum k'_{ia} \nu'_i - \sum k'_{i(a-1)} \nu'_i \approx (\sigma')^{-1}. \quad (8)$$

Многократное перекрытие расширенных уровней приводит к образованию в состояниях типа K'_Σ сплошной зоны колебательной энергии, характеризующейся выравненными вследствие смещения чистых состояний $K'_a, K'_{(a+1)} \dots$ свойствами, которые зависят от запаса вибронной энергии внутри этой зоны.

Величина расширения $\delta^{v'}$ определяет высоту Q' , на которой достигается переход к состояниям K'_Σ . Чем меньше $\delta^{v'}$, тем, очевидно, при большей плотности σ вибронных состояний выполняется условие (8). Если при $W^{v'} \approx 10^{-1}$ сек.⁻¹, т. е. при $\delta^{v'} \approx 5$ см⁻¹ состояния K'_Σ реализуются при относительно больших запасах Q' , то при $W^{v'} \approx 10^{14}$ сек.⁻¹, т. е. $\delta^{v'} \approx 500$ см⁻¹ сплошная зона колебательной энергии может образоваться уже при малых Q' .

6. Между предельными состояниями K'_Δ и K'_Σ расположен ряд промежуточных типа K'_M «связанных колебаний», в которых одна часть колебаний ν'_m (преимущественно высокочастотные), обладая невысокими значениями $k'_m \nu'_m$ или малой ангармоничностью, образует подсостояния типа K'_Δ , а другая часть колебаний ν'_l (преимущественно низкочастотные) характеризуется достаточно сильными взаимодействиями, образуя подсостояние типа K'_Σ , которое вследствие низких частот участвующих колебаний реализуется уже при сравнительно небольших избытках колебательной энергии по соответствующим нормальным координатам.

Отметим здесь подсостояния типа K'_Σ , включающие такие деформационные колебания ν'_g , которые нарушают степень компланарности ароматической молекулы. Возмущая эту систему, колебания ν'_g оказывают влияние на положение нулевого уровня E' , а также действуют параметрически на частоты целой группы колебаний ν'_j ,² связанных со степенью сопряжения π -электронной системы. В результате колебания ν'_g , будучи каналом связи между размытой подсистемой K'_Σ и независимыми более высокочастотными колебаниями ν'_j , вызывают размытие уровней этих колебаний и соответствующих полос в вибронных спектрах. Воздействие одного колебания ν'_g на положение уровня E' и на уровни группы колебаний ν'_j предопределяет фазовые соотношения между соответствующими возмущениями, и, следовательно, возможность взаимно компенсирующихся сильных изменений энергии отдельных уровней, включая E' , при относительно малой энергии возмущения, т. е. при умеренном расширении $\delta^{v'}$. Рассматриваемые взаимодействия, которые могут служить своеобразным «усилителем» релаксационного расширения вибронных уровней и спектров, целесообразно называть параметрическими. Отметим еще, что фазовые соотношения могут определить малое расширение полос в колебательных спектрах при существенном параметрическом расширении вибронных полос.

Мы ограничимся приведенными краткими замечаниями о параметрических взаимодействиях. Напомним только, что особая роль колебаний типа ν'_g подчеркивалась уже Терениным [5]. Укажем также, что параметрические вибронные возмущения, имея непосредственной причиной нарушение бори-оппенгеймеровского разделения, не могут быть классифицированы как электронные или колебательные. Целесообразность рассмотрения этих процессов вместе с колебательными релаксациями определяется протеканием рассматриваемых возмущений в пределах одного электронного состояния. Необходимо отметить, что большие значения $k'_g \nu'_g$, достигаемые при вибронном переходе, вызывают релаксационные измене-

² Не исключено, что появление в поликристаллических растворах некоторых ароматических соединений спектров Шпольского [10], характеризующихся развитой колебательной структурой, связано с невозможностью возбуждения активных деформационных колебаний ν'_g в молекулах, плотно внедренных в кристаллы специально выбранного растворителя.

разности конечного электронного состояния и его уровня E' , т. е. электронные перегруппировки, которые рассматриваются в другом сообщении.

7. Изложенное можно иллюстрировать схемами рис. 2 и 3, хотя передача на плоскости сильно обедняет многомерные соотношения, характеризующие молекулу. На схеме рис. 2 показаны сечения гиперповерхности потенциальной энергии $V'(R')$ по координате r_i , колебания ν_i , управляющего конфигурационным распределением перехода в вибронном спектре или представляющего в обобщенном виде всю группу колебаний, управляющих этим распределением. Уровни колебания ν_i , расширяясь при увеличении k_i' вследствие возрастания вероятностей колебательных релаксаций, сближаются и перекрываются с ближайшими другими, показанными в средней части схемы. В результате происходит переход от состояний K'_A к K'_M и K'_E . Увеличение плотности σ' состояний при возрастании Q представлено на рис. 2 прибли-

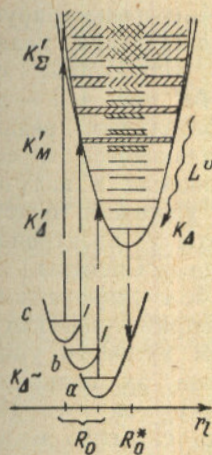


Рис. 2. Схема сечения гиперповерхности потенциальной энергии по координате r_i колебания, управляющего конфигурационным распределением.

Уровни расширяются вследствие колебательных релаксаций. При усложнении молекулы происходит смещение вниз областей K'_E и K'_M (на рисунке не показано) и увеличение $R_0^1 - R_0$ от a к c .

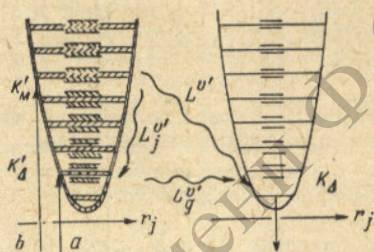


Рис. 3. Схема, аналогичная рис. 2, но расширение уровней $k_j \nu_j$ и соседних вызвано только параметрическими взаимодействиями.

жением ближайших соседних уровней к уровням $k_i' \nu_i'$.

Влияние параметрических вибронных взаимодействий схематически показано на рис. 3 (слева), представляющем сечение гиперповерхности $V'(R')$ по координате r_j , а также уровни колебания ν_j

при достаточном возбуждении колебания ν_j . Здесь предполагается, что параметрическое расширение затрагивает главным образом нулевой вибронный уровень E' .

Волнистые стрелки L^0 на рис. 2 и 3 показывают цепи колебательных релаксаций. Для перехода в область состояний K'_A на рис. 2 достаточно релаксационного процесса, дезактивирующего колебание ν_i , а на рис. 3 для этого необходима также релаксационная дезактивация L^0_g колебания ν_j , которое не может быть представлено на плоском чертеже, поэтому переход $k' \rightarrow k$ изображен двумя сечениями V' .

Все приведенные выше соображения позволяют естественным образом объяснить переход от дискретных вибронных спектров к диффузным и сплошным, определяемый усложнением структуры многоатомных молекул. При этом необходимо только учитывать, что повышение сложности многоатомной органической молекулы представляет в рассматриваемом аспекте не только и не столько увеличение числа атомов, сколько понижение симметрии ее основного скелета, увеличение активности, асимметрии расположения и числа замещающих групп. Перечисленные факторы вызывают, во-первых, возрастание при усложнении молекулы изменений $R_0^0 - R_0$ равновесной конфигурации, сопровождающих оптический

переход, т. е. увеличение высоты положения точки, изображающей франик-кондоновское состояние на гиперповерхности $V'(R)$ потенциальной энергии. Во-вторых, увеличивая значения вероятности W'' колебательных релаксаций, усложнение молекулы приводит к понижению границ раздела между состояниями K'_A , K'_M и K'_Z .

В результате повышение сложности молекулы вызывает переход от дискретных спектров $K_A \rightarrow K'_A$ к диффузным $K_A \rightarrow K'_M$ и к сплошным $K_A \rightarrow K'_Z$. Типичные спектры такого рода изображены на рис. 4.

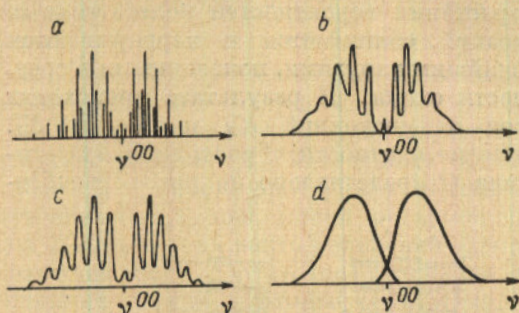


Рис. 4. Вибронные полосы поглощения и излучения при различных переходах.

$a - \Delta \rightarrow \Delta'$, $b - \Delta \rightarrow M'$ (при колебательных релаксациях),
 $c - \Delta \rightarrow M'$ (при параметрическом расширении), $d - \Delta \rightarrow \Sigma'$.

сплошные спектры $\Delta \rightarrow \Sigma'$ рис. 4, d имеют лишь скрытую колебательную структуру, которая расширяется по мере удаления от частоты λ^{00} . При равенстве или близости частот ν_i и ν'_i в основном и возбужденном электронных состояниях (или при соответствующем уравнивании действия нескольких оптических активных частот) эти спектры приобретают свойства зеркальности по Левшину [11].

В заключение подчеркнем еще раз, во-первых, что все конфигурационные вибронные спектры — дискретные, диффузные и сплошные — неоднородно уширены и, во-вторых, что процессы образования этих спектров могут быть описаны в рамках борн-оппенгеймеровского разделения лишь постольку, поскольку релаксационная ширина индивидуальных вибронных переходов мала, по сравнению с конфигурационной шириной вибронной полосы.

Отметим также, что рассмотренные соотношения относятся к достаточно идеализированному случаю исключения роли электронных релаксаций в образовании диффузных и сплошных вибронных спектров. Эти релаксации мы рассмотрим в одном из следующих сообщений.

Литература

- [1] Б. С. Непорент. ЖФХ, 13, 965, 1939; Докт. дисс., Л., 1945. ЖФХ, 21, 1111, 1947; 24, 1219, 1950.
- [2] Б. С. Непорент. ЖЭТФ, 21, 172, 1951.
- [3] Б. С. Непорент. Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 533, 1951.
- [4] Б. С. Непорент, В. П. Клочков, О. А. Мотовилов ЖФХ, 29, 305, 1955.
- [5] А. Н. Теренин. ЖФХ, 18, 1, 1944.
- [6] Б. С. Непорент. ЖФХ, 30, 1048, 1956; Тр. ГОИ, 25, 3, 1957.
- [7] Б. С. Непорент. Сб. «Молекулярная Фотоника», 18. Изд. «Наука», Л., 1970.
- [8] Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 32, 38, 1972.
- [9] В. Р. Ненгу, М. Каша. Ann. Rev. Phys. Chem., 19, 161, 1968.
- [10] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 80, 255, 1962.
- [11] В. Л. Левшин. ЖФХ, 9, 1, 1937.

Поступило в Редакцию 1 июля 1971 г.