

## К КОЛЕБАТЕЛЬНОМУ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЮ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

В. В. Свищенко и Г. В. Майер

Исследовалась возможность колебательного перераспределения в результате временной эволюции нестационарного состояния изолированной молекулы, приготовленного широкополосным возбуждением. Показано, что по истечении достаточного промежутка времени происходит колебательное перераспределение в некотором электронном состоянии, в которое осуществляется безызлучательный переход.

В данной работе для изолированной молекулы исследуется возможность колебательного перераспределения в электронном состоянии  $B$ , в которое осуществляется безызлучательный переход с низких колебательных уровней электронного состояния  $A$  (предполагается, что состояние  $B$  по энергии ниже состояния  $A$ ).

Рассмотрение ведется с использованием модели, предложенной Биксоном и Джортнером [1], изображенной на рисунке.  $|\varphi_s\rangle$  представляет адиабатическое электронно-колебательное состояние с энергией  $E_s$ , терма  $A$ ,  $|\varphi_i\rangle$  — адиабатические электронно-колебательные состояния с энергией  $E_i$ , терма  $B$ , расположенные эквидистантно со средней плотностью  $\epsilon^{-1}$ .  $|\varphi_s\rangle$  связано неадиабатическим взаимодействием с  $|\varphi_i\rangle$ , причем матричные элементы взаимодействия  $\langle \varphi_i | H | \varphi_s \rangle$  принимаются независимыми от номеров  $i$  и  $s$  и полагаются равными  $v$  [1]. Следует заметить, что в используемом нами базисе адиабатических волновых функций диагональные матричные элементы оператора неадиабатичности равны нулю.

В пренебрежении всеми другими электронными состояниями, кроме  $A$  и  $B$  (что достаточно корректно в тех случаях, когда все другие электронные состояния удалены от  $A$  и  $B$  и слабо на них влияют), собственные функции молекулярного гамильтониана можно представить в виде разложения по адиабатическим функциям  $|\varphi_s\rangle$  и  $|\varphi_i\rangle$

$$|\psi_n\rangle = a_n |\varphi_s\rangle + \sum_i b_i^n |\varphi_i\rangle. \quad (1)$$

$|a_n|^2$  представляет собой функцию распределения адиабатического уровня  $|\varphi_s\rangle$  по собственным состояниям  $|\psi_n\rangle$  и, согласно [1], имеет вид

$$|a_n|^2 = \left[ \left( \frac{E_n - E_s}{v} \right)^2 + \left( \frac{\pi v}{\epsilon} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (2)$$

где  $E_n$  — энергия стационарного состояния  $|\psi_n\rangle$ .

Однофотонное поглощение разрешено только на уровень  $|\varphi_s\rangle$  и запрещено на множество уровней  $|\varphi_i\rangle$ , т. е.

$$\left. \begin{aligned} \langle \varphi_s | \mathbf{P} | \Psi_0 \rangle &= P_{s0} \neq 0, \\ \langle \varphi_i | \mathbf{P} | \Psi_0 \rangle &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где  $\mathbf{P}$  — дипольный момент молекулы,  $\Psi_0$  — волновая функция основного состояния.

Возбуждение молекулы производится в суперпозицию молекулярных собственных состояний  $|\psi_n\rangle$  [1, 2]

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle, \quad (4)$$

где

$$c_n(t) = -\frac{i}{\hbar} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \int_0^{t_0} \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_n t'\right) \mathcal{E}(t') dt' a_n P_{s0}, \quad (5)$$

и  $t_0$  — время действия на молекулу возмущающего электромагнитного поля  $\mathcal{E}(t)$ .

Существенно, что поле, которым возбуждается молекула в данной модели, является широкополосным, ибо только в этом случае молекула при возбуждении готовится в адиабатическом состоянии  $|\varphi_s\rangle$ , в которое разрешен переход правилами отбора (3). Как показано в [1], распад приготовленного таким образом адиабатического состояния  $|\varphi_s\rangle$  носит экспоненциальный характер, т. е.

$$|\langle \varphi_s | \Psi(t) \rangle|^2 = \text{const}(t_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right), \quad (6)$$

и характеризуется временем жизни  $\tau_s = \hbar \varepsilon / 2\pi \nu^2$ .

Вопрос о зависимости вероятности пребывания системы в возбужденном состоянии от свойств возмущающего поля разобран в [3].

В данной работе мы проведем исследование характера временной эволюции в течение промежутка времени  $\Delta t$ , начиная с момента  $t=t'_0$ , которое больше, чем  $t_0$  и  $\tau_s$ . При этом  $t'_0$  и  $t'_0 + \Delta t$  много меньше  $T$ , где  $T$  — время возврата системы в состояние  $\Psi(t_0)$  посредством временной эволюции. Оно определяется из равенства  $\Psi(t_0) = \Psi(t_0 + T)$  и, как легко показать, для используемой модели равно  $2\pi\hbar/\varepsilon$ .  $T$  и  $\tau_s$  можно рассчитать, зная значения  $\nu$  и  $\varepsilon^{-1}$ . Например, согласно оценкам, произведенным в [4], для безызлучательного перехода  ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1B_{3u}$  в нафталине  $\tau_s = 10^{-12}$  с,  $T = 3 \cdot 10^{-8}$  с ( $\varepsilon^{-1} = 2 \cdot 10^3$  см), а для перехода  ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^3B_{2u}$  в антрацене  $\tau_s = 5 \cdot 10^{-9}$  с,  $T = 8 \cdot 10^{-1}$  с ( $\varepsilon^{-1} = 5 \cdot 10^{10}$  см). Следует заметить, что с возрастанием плотности колебательных уровней  $T$  быстро увеличивается, поэтому для больших молекул практически всегда  $T \gg \tau_s$ .

Нам необходимо рассмотреть выражение

$$K(\Delta t) = \langle \Psi(t'_0) | \Psi(t'_0 + \Delta t) \rangle. \quad (7)$$

Подставляя (4) в (7) и учитывая условие нормировки собственных функций

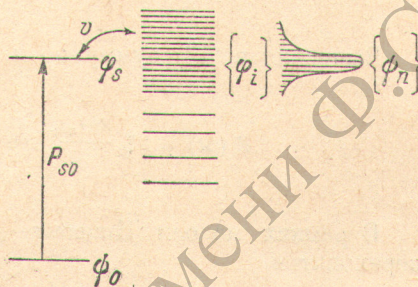
$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}, \quad (8)$$

получим

$$K(\Delta t) = \sum_n |a_n|^2 P_{s0}^2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n \Delta t\right) \int_0^{t_0} \mathcal{E}(t') \mathcal{E}(t'') dt' dt''. \quad (9)$$

Прежде чем проводить интегрирование по  $t'$  и  $t''$ , нужно усреднить произведение  $\mathcal{E}(t') \mathcal{E}(t'')$  по возможным состояниям поля. Для обычных источников света при условии, что спектральная ширина поля сильно превышает ширину уровня  $|\varphi_s\rangle$ , среднее от произведения  $\mathcal{E}(t') \mathcal{E}(t'')$  может быть представлено в виде [4]

$$\langle \mathcal{E}(t') \mathcal{E}(t'') \rangle = \frac{8\pi I_0}{c} \delta(t' - t''), \quad (10)$$



Модель адиабатических уровней Биксона и Джорджера и вид функции распределения  $|a_n|^2$ .

где  $I_0$  — интенсивность поглощения света в максимуме спектрального распределения в  $\hbar\nu_{\max} = E_s$ ,  $c$  — скорость света.

Учитывая (10), для (7) получим

$$K(\Delta t) = \sum_n |a_n|^2 P_{s0}^2 \frac{8\pi I_0 t_0}{c} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n \Delta t\right). \quad (11)$$

Для вычисления суммы (11) заметим, что собственные значения  $E_n$  отстоят друг от друга на расстоянии  $\sim \varepsilon$  (это объясняется тем, что в первом приближении собственные значения  $E_n$  расположены между двумя последовательными значениями  $E_s$  [1]), поэтому

$$E_n = E_s + n\varepsilon \quad \text{для всех } n. \quad (12)$$

Подставляя (2) и (12) в (11), получим

$$K(\Delta t) = P_{s0}^2 \frac{8\pi I_0 t_0}{c} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_s \Delta t\right) \sum_n \frac{\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon n \Delta t\right)}{\left(\frac{\varepsilon}{v}\right)^2 n^2 + \left(\frac{\pi v}{\varepsilon}\right)^2}. \quad (13)$$

Вычисляя в (13) сумму по  $n$ , согласно [5], получаем

$$K(\Delta t) = P_{s0}^2 \frac{8\pi I_0 t_0}{c} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_s \Delta t\right) \frac{\text{ch}\left[\frac{(\pi v)^2}{\varepsilon} - \frac{\pi v^2 \Delta t}{\varepsilon \hbar}\right]}{\text{sh}\left(\frac{\pi v}{\varepsilon}\right)^2}. \quad (14)$$

В рамках модели Биксона—Джортнера (при  $v/\varepsilon \gg 1$ ) выражение (14) переходит в

$$K(\Delta t) = P_{s0}^2 \frac{8\pi I_0 t_0}{c} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_s \Delta t\right) \exp\left(-\frac{\pi v^2 \Delta t}{\hbar \varepsilon}\right), \quad (15)$$

или

$$|K(\Delta t)|^2 = \text{const}(t_0) \exp\left(-\frac{2\pi v^2}{\hbar \varepsilon} \Delta t\right). \quad (16)$$

Выражение (16) означает, что нестационарное состояние, возникающее в любой момент времени  $t = t'_0$  (меньший  $T$ ), распадается со временем по экспоненциальному закону.

Используя (1), запишем  $K(\Delta t)$  в виде

$$\begin{aligned} & \left\langle A_s(t'_0) \varphi_s + \sum_i B_i^*(t'_0) \varphi_i \mid A_s(t'_0 + \Delta t) \varphi_s + \sum_j B_j^*(t'_0 + \Delta t) \varphi_j \right\rangle = \\ & = A_s^*(t'_0) A_s(t'_0 + \Delta t) + \sum_i B_i^*(t'_0) B_i^*(t'_0 + \Delta t). \end{aligned} \quad (17)$$

Поскольку

$$|K(\Delta t)|^2 \ll 1, \quad (18)$$

а

$$|A_s^*(t'_0) A_s(t'_0 + \Delta t)| = \text{const}(t_0) \exp\left(-\frac{t'_0}{\tau_s}\right) \exp\left(-\frac{\Delta t}{2\tau_s}\right), \quad (19)$$

то при  $\Delta t \gg \tau_s$  выражение  $K(\Delta t)$  стремится к нулю следующим образом

$$|\langle \Psi(t'_0) \mid \Psi(t'_0 + \Delta t) \rangle| \rightarrow \left| \left\langle \sum_i B_i^*(t'_0) \varphi_i \mid \sum_j B_j^*(t'_0 + \Delta t) \varphi_j \right\rangle \right| \rightarrow 0. \quad (20)$$

Итак, из (20) следует, что при эволюции нестационарного состояния  $\Psi(t)$  после безызлучательного перехода с низших колебательных уровней терма  $A$  колебательное движение молекулы на терме  $B$  описывается равными наборами колебательных функций в разные моменты времени, т. е. происходит колебательное перераспределение [6]. Физически это означает, что в интервале  $(t'_0, T)$  ядра молекулы непрерывно изменяют характер своего движения при неизменной равновесной геометрии терма  $B$ . Следует также заметить, что система может вернуться в первоначально

приготовленное состояние через время  $T$  только в том случае, если колебательное перераспределение не сопровождается инфракрасным излучением с уровнями  $|\varphi_i\rangle$ .

Доказанный непрерывный процесс перераспределения исключает возможность установления в изолированной молекуле какого-либо равновесного распределения по колебательным степеням в течение периода цикла Пуанкаре  $T$ .

#### Литература

- [1] M. Vixon, J. Jortner. *J. Chem. Phys.*, 48, 2, 1968.
- [2] А. С. Давыдов. *Квантовая механика*. «Наука», М., 1973.
- [3] В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев. *ЖЭТФ*, 65, 960, 1973.
- [4] J. Jortner, S. A. Rice, R. M. Hochstrasser. *Adv. Photochem.*, 7, 149, 1969.
- [5] И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*. «Наука», М., 1974.
- [6] В. В. Свищенко, Г. В. Майер. *Тез. докл. XXII Всесоюзн. совещ. по люминесценции*, 77. Киев, 1975.

Поступило в Редакцию 27 ноября 1974 г.