

УДК 539.194

УШИРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
СВОБОДНЫХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

В. А. Толкачев

Для соотношения $\tau_{r,i} < \tau_v < \tau_{r,l}$ времен внутри- ($\tau_{r,i}$) и межмолекулярной ($\tau_{r,l}$) релаксаций и оптического вынужденного перехода (τ_v) методами оценки энергетической селективности оптических переходов анализируется характер уширения вибронных спектров свободных сложных молекул. Степень неоднородности уширения характеризуется относительным изменением по спектру селективной энергии перехода и различием дисперсий колебательной энергии исходных и переходящих молекул. Рассматривается полнота такой оценки. Приводятся конкретные примеры.

Понятие «сложные молекулы» введено Непорентом [1, 2] для определения физической категории многоатомных молекул, у которых внутреннее перераспределение колебательной энергии протекает намного быстрее спонтанного вибронного перехода, и используется в молекулярной спектроскопии уже достаточно длительный период. Его нельзя отождествлять с понятием сложности химической структуры, поскольку изменением запаса колебательной энергии молекулы, интенсивности внутримолекулярных взаимодействий можно изменять скорость внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии и, например, понижением температуры вывести молекулы данной структуры из категории сложных или ее повышением перевести из простых или полусложных в сложные. Спектрально-люминесцентные исследования выполнения принципа эквивалентности оптического и термического способов изменения колебательной энергии сложной молекулы [3, 4], универсального соотношения [5, 6] и слабая зависимость формы спектра флуоресценции от запаса колебательной энергии [7, 8] показали, что практически все многоатомные молекулы, электронно-колебательные спектры которых диффузны, — красители, активные вещества лазеров и т. д. — при комнатной и более высоких температурах относятся к сложным. Исследования их внутримолекулярной колебательной релаксации методами пикосекундной лазерной спектроскопии подтвердили, что ее длительность не превышает пикосекунд [9, 10].

Быстрая внутримолекулярная релаксация колебательной энергии является важным фактором высокой однородности уширения вибронных спектров сложных молекул. Другой существенный фактор — межмолекулярный обмен колебательной энергией. В конденсированных средах его скорость близка к скорости внутримолекулярной релаксации и для более медленных процессов полностью нивелирует индивидуальные свойства молекул, устраняет возможность их оптической селекции. Наиболее медленна в конденсированных средах релаксация пространственной ориентации, которая может даже при комнатных температурах как опережать процессы спонтанной вибронной релаксации, так и отставать от них.

Дискретный, столкновительный характер межмолекулярных взаимодействий в газовой фазе приводит к значительному изменению факторов уширения. Переход к газовой фазе в меньшей мере затрагивает внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии, хотя в целом необходимость различия закономерностей внутримолекулярного перераспределения энергии в свободной и постоянно возмущенной среде молекулах очевидна. Прямые измерения дают для длительности внутримолекулярной колебательной релаксации свободных сложных молекул $\tau_{r,i}$ единицы пикосекунд [11, 12]. Время же межмоле-

кулярного перераспределения колебательной энергии сложных молекул в газовой фазе $\tau_{r,l}$ существенно зависит от частоты столкновений z . Как известно, неоднородность уширения спектра заданного оптического процесса определяется селективностью процесса по состояниям участвующих в нем центров (молекул) и соотношением постоянной времени оптического процесса τ_v и полного времени релаксации состояний индивидуальных центров (молекул) τ_r . При достаточно низкой концентрации паров время жизни электронно-возбужденных молекул окажется бесстолкновительным, и наличие энергетической селективности переходов даст неоднородное уширение спектра даже для спонтанного испускания, поскольку скорость оптических переходов в этом случае будет выше скорости межмолекулярной релаксации ($\tau_v z < 1$). Для спектров поглощения паров неоднородность уширения будет определяться селективностью переходов с поглощением, если их скорость превысит частоту столкновений ($z\tau_v \ll 1$). Пользуясь известными методами анализа энергетической селективности оптических переходов свободных сложных молекул [13-15], можно количественно рассмотреть характер и степень уширения их спектров для условий $\tau_{r,i} < \tau_v < \tau_{r,l}$.

Наблюдаемые константы (сечения) оптических переходов сложных молекул K_i представляют собой усредненные по ансамблю исходных в переходе состояний элементарные константы k_i [16]

$$K_i = \bar{k}_i = \frac{Z_{i+1}}{Z_i}, \quad (1)$$

где Z_i и Z_{i+1} — статистические суммы ансамблей молекул, находящихся на исходной для перехода ступени и переходящих, отбираемых из них оптическим возбуждением, соответственно. Для равновесного распределения по энергиям в начальном, основном состоянии структура этих ансамблей оказывается такой, что как в условиях бесстолкновительного возбужденного состояния — так называемых разреженных парах — так и при установлении равновесного распределения возбужденных молекул по колебательным энергиям зависимость константы скорости процесса K_i от температуры дает энергию селективности $\bar{E}_{i+1} - \bar{E}_i$ перехода $i \rightarrow i+1$

$$-\partial \ln K_i / \partial (1/kT) = \bar{E}_{i+1} - \bar{E}_i, \quad (2)$$

в которой \bar{E}_i и \bar{E}_{i+1} — средние энергии молекул i -го и $i+1$ -го ансамблей соответственно. Например, для поглощения света под K_i подразумевается σ -сечение поглощения, $\bar{E}_i = \bar{E}$ — средняя энергия молекул в основном состоянии, $\bar{E}_{i+1} = \bar{E}_v^*$ — средняя энергия молекул, отбираемых из основного состояния возбуждением. Их разность — селективная энергия возбуждения ΔE_v^* [13]. Для колебательно-равновесного, в частности стабилизированного добавлением постороннего газа, электронно-возбужденного состояния K_i представляет собой усредненную вероятность излучательного перехода $\bar{f}_v^* = \gamma_v / \tau$, где γ_v — спектральный, дифференциальный квантовый выход люминесценции в единичном интервале частоты, τ — ее длительность, $\bar{E}_i = \bar{E}^*$ — средняя энергия возбужденных молекул, $\bar{E}_{i+1} = \bar{E}_f^*$ — средняя энергия молекул, уходящих из возбужденного состояния с испусканием излучения. Для бесстолкновительного возбужденного состояния K_i соответствует средней вероятности излучательного перехода \bar{f}_v^*

$$K_i = \bar{f}_v^* = \frac{\gamma_v}{\tau_{f+d}}, \quad (3)$$

трудно измеримой, поскольку в нее входит τ_{f+d} — среднее время жизни молекул в возбужденном состоянии, не измеряемое люминесцентными методами¹ [15, 17]. Его можно измерить по кинетике абсорбции возбужденными молекулами, однако эти методы еще недостаточно точны. В таких условиях можно воспользоваться спектральным квантовым выходом флуоресценции γ_v , температурная

¹ В бесстолкновительных условиях люминесцентным методом измеряется среднее время жизни лишь тех возбужденных состояний, которые распадаются излучательно [17].

зависимость которого соотношением (2) определяет разность средних энергий испускающих молекул \overline{E}_i^* и молекул, приходящих в возбужденное состояние \overline{E}_s^* [15, 18]. Если интегральные по спектру вероятности излучательных и безизлучательных переходов не зависят от колебательной энергии молекулы, что имеет место, например, когда интегральный квантовый выход γ или длительность флуоресценции τ не зависят от частоты возбуждающего излучения и температуры, то $\overline{E}_s^* \simeq \overline{E}^*$ и соотношения (2) и (3) с $\tau_{f+d} = \text{const}$ дают селективную энергию излучательных переходов.

На рис. 1 приведен пример зависимости относительной селективной энергии переходов с поглощением и (для бесстолкновительных возбужденных состояний) с испусканием для свободных молекул перилена. Величина средней

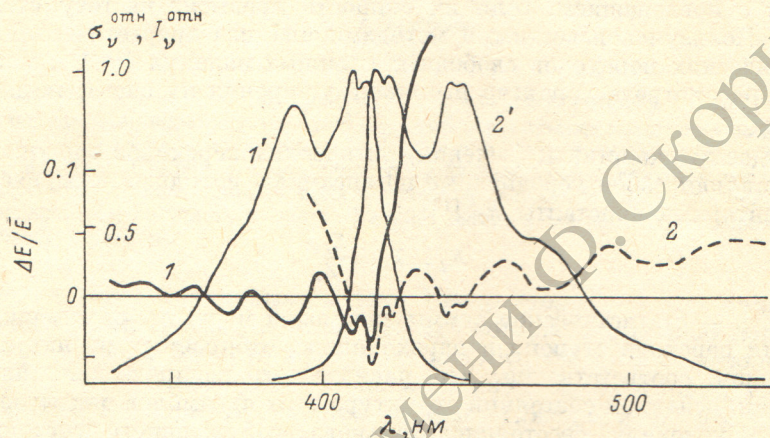


Рис. 1. Зависимость относительной селективной энергии $\Delta E'/E$ от частоты (1, 2) по спектру поглощения (I, I') и испускания (2, 2') перилена.

$T=550$ К, $\lambda_{\text{возб}}=405$ нм, $E=8000$ см $^{-1}$.

колебательной энергии \overline{E} рассчитана приближенным методом с учетом данных работы [19]. Наибольшая энергетическая селективность проявляется на крыльях спектральных полос, особенно антистоксовых, где в переход вовлекаются молекулы с высокой колебательной энергией. Наблюдается и специфическое изменение характера неоднородности уширения в пределах отдельных вибронных полос, наиболее резко выраженное в области 0—0-перехода.

Таким образом, как видно на примере перилена, относительная энергетическая селективность низка, спектр сложных молекул (при $\tau_{r,i} < \tau_v < \tau_{r,l}$) в области центров полос уширен практически однородно. Подобная же селективность наблюдается и в спектрах многих других сложных ароматических соединений [13-15]. Относительная энергетическая селективность при оптическом переходе и неоднородность уширения спектров резко снижаются по мере увеличения запаса колебательной энергии молекул, как это видно из рис. 2, где рассмотрено уширение спектра испускания перилена на длине волны 447 нм.

Соотношение (2) характеризует лишь среднее энергетическое смещение исходного и отселектированного вероятностью перехода ансамблей молекул. Дополнительной характеристикой неоднородности уширения является соотношение дисперсий по энергиям в этих ансамблях. Оно, как увидим ниже, также оказывается доступным количественной оценке. Действительно, из соотношения (2) в тех же предпосылках можно получить

$$\frac{\partial^2 \ln K_i}{\partial (1/kT)^2} = \overline{\Delta E_{i+1}^2} - \overline{\Delta E_i^2}, \quad (4)$$

где $\overline{\Delta E_{i+1}^2}$ и $\overline{\Delta E_i^2}$ — квадраты дисперсий распределений $i+1$ -го и i -го ансамблей. Для возбуждения из основного состояния $\overline{\Delta E_i^2} = \overline{\Delta E^2} = kT^2 C_{\text{кол}}$ — квадрат дисперсии энергии молекул в основном состоянии, где $C_{\text{кол}}$ — колебательная тепло-

емкость, $\overline{\Delta E_{i+1}^2} = \overline{\Delta E_{\sigma}^2}$ — квадрат дисперсии колебательной энергии поглощающих, отселектированных возбуждением молекул. Поскольку в этом случае

$$\partial^2 \ln \sigma / \partial (1/kT)^2 = kT^2 \partial (\Delta E'_{\sigma}) / \partial T, \quad (5)$$

получаем

$$\sqrt{\overline{\Delta E_{\sigma}^2} / \Delta E^2} = \sqrt{1 + \frac{1}{C_{\text{кол}}} \frac{\partial (\Delta E'_{\sigma})}{\partial T}} = \sqrt{1 + \delta} = \Theta. \quad (6)$$

Слагаемое $\delta = (1/C_{\text{кол}}) (\partial (\Delta E'_{\sigma}) / \partial T)$ правой части выражения (6) характеризует изменение дисперсии вследствие оптической селекции, т. е. при $\tau_i < \tau_r$, неоднородность уширения спектров поглощения свободных сложных молекул. Используя соотношения (2)–(6), из температурной зависимости спектров поглощения, полученной экспериментально, рассчитана величина относительной энергетической селективности перехода и отношение дисперсии энергии молекул, участвующих в переходе к дисперсии всех исходных. У перилена, например, в основной части первой полосы поглощения (400–420 нм) $|\Delta E'_{\sigma} / \bar{E}| \leq 0.06$, а $\Theta = 0.99 \div 1.0$, в то время как в области поглощения «горячими» молекулами $|\Delta E'_{\sigma} / \bar{E}| = 0.2$, а $\Theta = 0.98$. Для 3,6-тетраметилдиаминофталимида в максимуме основной полосы спектра поглощения $|\Delta E'_{\sigma} / \bar{E}| \approx 0.025$, а $\Theta = 0.99 \div 1.0$. У 1,4-ди[2-(5-пара-толиллоксазол)] бензола в максимуме основной полосы поглоще-

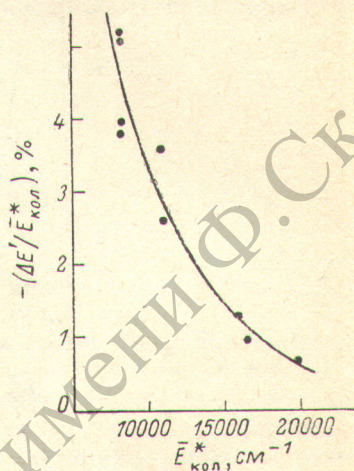


Рис. 2. Влияние запаса колебательной энергии возбужденных молекул $\bar{E}_{\text{кол}}^*$ на относительную селективную энергию испускания перилена на длине волны 447 нм.

$$T = 550 \text{ К}, E = 8000 \text{ см}^{-1}.$$

ния (325 нм) $\Delta E'_{\sigma}$ изменяется в пределах $+560 \div -300 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от температуры при постоянном $\Theta = 0.87$.

Используя соотношение, связывающее вибронные спектры поглощения и испускания из колебательно-равновесных возбужденных состояний сложных молекул, полученное Борисевичем [15, 20], можно показать в общем виде, что спектры испускания имеют близкие к спектрам поглощения характеристики уширения. Это соотношение имеет вид

$$\frac{\gamma_{\nu}}{\sigma_{\nu}} = \frac{8\pi\nu^2}{c^2} \frac{Z}{Z^*} \exp\left(-\frac{h\nu_0 - h\nu}{kT}\right), \quad (7)$$

где ν_0 — частота чисто электронного перехода, Z и Z^* — колебательные статистические суммы основного и возбужденного состояний соответственно. Из (2) и (7) для частоты ν спектра следует

$$\Delta E'_{\sigma} = \Delta E'_{\nu} + h(\nu_0 - \nu) + \overline{E_{\text{кол}}^*} - \overline{E_{\text{кол}}}, \quad (8)$$

в котором $\Delta E'_{\nu} = \overline{E'_{\nu}} - \overline{E^*}$, $\overline{E_{\text{кол}}^*}$ и $\overline{E_{\text{кол}}}$ — средние колебательные энергии молекул в основном и возбужденном состояниях. Для отношения дисперсий энергии молекул, уходящих из возбужденного состояния $\sqrt{\overline{\Delta E_{\nu}^{\prime 2}}}$, и всех молекул, находящихся в возбужденном состоянии $\sqrt{\overline{\Delta E_{\sigma}^{\prime 2}}}$, из (7) вытекает

$$\sqrt{\frac{\overline{\Delta E_{\nu}^{\prime 2}}}{\overline{\Delta E_{\sigma}^{\prime 2}}} = \sqrt{\frac{C_{\text{кол}}}{C_{\text{кол}}^*}} \sqrt{\frac{\overline{\Delta E_{\sigma}^2}}{\overline{\Delta E^2}}}, \quad (9)$$

т. е. в рассматриваемых условиях отношение дисперсий энергии молекул, участвующих в процессе перехода, и молекул на его исходной ступени отличается для процессов поглощения и испускания отношением теплоемкостей в основном $C_{\text{кол}}$ и возбужденном $C_{\text{кол}}^*$ состояниях, которые для больших многоатомных молекул практически равны.

Рассмотренные выше данные показывают, что степень неоднородности уширения в спектрах свободных сложных молекул невысока. Она несколько увеличивается в антистоксовых областях спектров, где для перехода требуются «горячие» активные оптически колебания. Увеличение запаса колебательной энергии снижает неоднородность уширения спектров.

Значение относительной селективной энергии и рассмотренного выше отношения дисперсий как индикаторов неоднородности уширения спектра можно

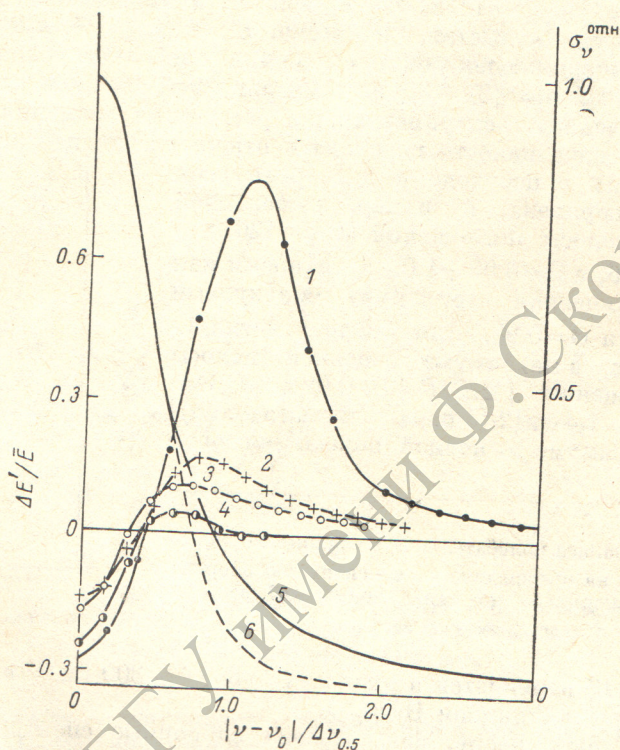


Рис. 3. Спектр относительной селективной энергии (1—4) по контуру фойгтовской линии (5, 6) для различных вкладов доплеровского уширения.

1, 6 — $r=5$; 2 — $r=1.0$; 3 — $r=0.2 \left(\frac{\Delta E'}{E} \cdot 10 \right)$; 4 — $r=0.02 \left(\frac{\Delta E'}{E} \cdot 10^3 \right)$; 5 — $r=0$. ($T=500$ К, $\nu_0=2 \cdot 10^4$ см $^{-1}$, $\Delta \nu_e=1$ см $^{-1}$).

проиллюстрировать примером неоднородно уширенной атомной линии, контур которой задается сверткой естественного и доплеровского контуров. Форма такой линии определяется формулой

$$\sigma_v^{\text{отн}} = \frac{\int \sigma(E, \nu) \rho dE}{\iint \sigma(E, \nu) \rho dE d\nu} = \frac{\sqrt{\ln 2}}{r\pi^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{\exp \left[-\beta c^2 \left(\frac{\nu' - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right]}{(\nu - \nu')^2 + \frac{\Delta \nu_e^2}{4}} d\nu', \quad (10)$$

где $\sigma(E, \nu)$ — сечение вынужденного перехода атомов с кинетической энергией E на частоте ν , ρ — распределение атомов по энергиям, ν_0 — центральная частота линии, $r = \Delta \nu_0 / \Delta \nu_e$ — фактор неоднородности, $\Delta \nu_0$ — доплеровская, а $\Delta \nu_e$ — естественная полуширины линий, $\beta = m/kT$, m — масса атома, c — скорость света. Используя соотношение (2), можно определить спектр селективной энергии для переходов в пределах такой линии. Эти спектры для различных соотношений полуширин доплеровского и естественного составляющих контуров приведены на рис. 3. Для центральной частоты линии относительная селектив-

ная энергия зависит только от фактора неоднородности r и определяется соотношением

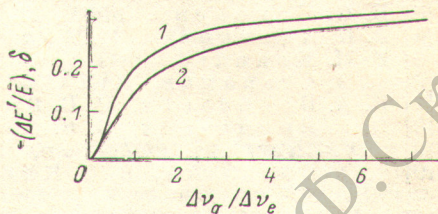
$$\frac{\Delta E'}{E} = -\frac{1}{3} \left(1 + \frac{2}{r'^2} - \frac{2}{r' \pi^{1/2}} \frac{e^{-\frac{1}{r'^2}}}{1 - \Phi\left(\frac{1}{r'}\right)} \right), \quad (11)$$

в котором Φ — интеграл ошибок, $r' = r/\sqrt{\ln 2}$. Можно показать, что и входящая в (6) δ задается выражением

$$\delta = -\frac{\Delta E'}{E} \left(\frac{3}{2} \frac{\Delta E'}{E} + \frac{1}{r'^2} + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{3}. \quad (12)$$

Расчитанные по формулам (11) и (12) зависимости $\Delta E'/E$ и δ от отношения полуширин составляющих доплеровского и естественного контуров приведены

Рис. 4. Зависимость фактора различия дисперсий δ (1) и относительной селективной энергии (2) от вклада доплеровского уширения для центра фойгтовской линии.



на рис. 4. Видно, что оба этих параметра близки между собой и однозначно характеризуют неоднородность уширения центра линии.

Энергетические параметры селективности хотя в целом и отражают степень неоднородности уширения вполне удовлетворительно, тем не менее не являются ее прямыми однозначными показателями. Можно, например, показать, что при плотности колебательно-равновесного распределения по исходным состояниям ρ_i , обращающейся в пределе нулевых энергий в нуль вместе с ее производными по энергии, относительное отклонение элементарной константы перехода k_i от средней ее величины K_i , т. е. прямой показатель неоднородности уширения, можно представить в форме разложения по разностям центральных моментов распределений ансамблей $i+1$ и i [16]

$$\frac{k_i - K_i}{K_i} = \frac{1}{\rho_i} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\overline{E_{i+1}^j} - \overline{E_i^j}}{j!} \sum_{n=j}^{\infty} (-1)^n D_{n-j} \frac{\partial^n \rho_i}{\partial E^n}, \quad (13)$$

$$D_k = - \sum_{m=1}^k \frac{\overline{E_i^m}}{m!} D_{k-m}; \quad D_0 = 1. \quad (14)$$

Из (13) следует, что селективная энергия входит в первое слагаемое ряда. Если учесть, что

$$\overline{E_{i+1}^j} - \overline{E_i^j} = \overline{\Delta E_{i+1}^j} - \overline{\Delta E_i^j} + \sum_{k=0}^{j-1} C_k^j (E_i)^k (\Delta E_i')^{j-k}, \quad (15)$$

где $\overline{\Delta E^j} = \overline{E^j} - (\overline{E})^j$ — дисперсия порядка j в той же степени, C_k^j — сочетание из j элементов по k , то неоднородность уширения представляется разложением по степеням селективной энергии $\Delta E_i'$ и разности степеней дисперсий соответствующих распределений.

Пара́м молекулярных соединений свойственно и ориентационное уширение спектров, определяемое в отличие от конденсированной фазы ориентацией молекулы в пространстве по законам свободного вращения. Высокую ориентационную неоднородность уширения, приближающуюся к наблюдаемой в изотропных конденсированных средах, в парах можно ожидать лишь для времен оптического перехода τ_v , меньших четверти среднего периода вращения молекул. Для больших τ_v она снижается, оставаясь для бесстолкновительных условий тем не менее выше определенного, вообще говоря, не нулевого, предельного

значения. Рассмотрением жестких молекул с произвольным соотношением главных моментов инерции и ориентацией дипольных моментов переходов показано [21], что оптически наведенная ориентационная анизотропия свободных возбужденных молекул, проявляющаяся в поляризации спонтанного излучения и в дихроизме оптически наведенного поглощения или усиления, находится в пределах $-9 \div +14.5\%$. Ориентационная неоднородность спектров свободных многоатомных молекул позволила оптически навести в парах ориентационную анизотропию возбужденных молекул, которая обеспечила экспериментальное получение степени поляризации генерируемого лазером на парах сложных ароматических соединений излучения до 100% [22], а флуоресценции паров — до 11% [23].

Литература

- [1] Б. С. Непорент. ЖЭТФ, 21, 172, 1951.
- [2] Б. С. Непорент. Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 533, 1951.
- [3] Б. С. Непорент. ЖФХ, 21, 1111, 1947.
- [4] В. П. Клочков, А. М. Макушенко. Опт. и спектр., 15, 52, 1963.
- [5] E. H. Kennard. Phys. Rev., 11, 29, 1918.
- [6] Б. И. Степанов. ДАН СССР, 112, 839, 1957.
- [7] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. ДАН БССР, 7, 309, 1963.
- [8] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. ДАН БССР, 4, 380, 1960.
- [9] C. V. Shank, E. P. Ippen, O. Teschke. Chem. Phys. Lett., 45, 291, 1977.
- [10] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 43, 1184, 1977.
- [11] S. L. Shapiro, R. C. Hues, A. J. Campillo. Phys. Rev. Lett., 33, 513, 1974.
- [12] J. P. Maier, A. Seilmaier, A. Laubereou, W. Kaiser. Chem. Phys. Lett., 46, 527, 1977.
- [13] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр. Сб.: Люминесценция, 22, Л., 1963.
- [14] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., 15, 306, 1963.
- [15] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Минск. «Наука и техника», 1967.
- [16] В. А. Толкачев. ДАН БССР, 21, 984, 1977.
- [17] В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 19, 692, 1965.
- [18] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., 14, 430, 1963.
- [19] М. А. Ковнер, А. А. Терехов, Л. М. Бабков. Опт. и спектр., 33, 74, 1972.
- [20] Н. А. Борисевич. ДАН СССР, 166, 313, 1966.
- [21] А. П. Блохин, В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 51, 278, 1981.
- [22] А. П. Блохин, Н. А. Борисевич, И. И. Калоша, В. А. Толкачев. ДАН СССР, 238, 123, 1978.
- [23] А. П. Блохин, В. Н. Кнюкшто, В. А. Толкачев. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 359, 1978.

Поступило в Редакцию 26 января 1981 г.