

возбуждение делокализовано («мигрирует») по составляющим ассоциат молекулам родамина 6Ж. Время локализации возбуждения на отдельной молекуле, входящей в агрегат, составляет, исходя из однородной полуширины $\Gamma(\nu_s)$, 10^{-15} — 10^{-14} с. В отличие от мономерных молекул у ассоциатов родамина 6Ж дисперсия неоднородного уширения σ практически не зависит от температуры. Следует отметить, что зависимость Γ и σ от температуры могла быть и не обнаружена нами в связи с тем, что точность выделения спектров поглощения ассоциатов красителя в [11] невысока, поэтому температурные зависимости Γ и σ могли не проявляться в наших расчетах. В связи с этим представляет интерес проделать подобные расчеты для так называемых ковалентно-связанных агрегатов, спектры поглощения которых можно измерить с высокой точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Степанов Б. И. Люминесценция сложных молекул. Минск: Изд-во АН БССР, 1955. [2] Непорент Б. С. ЖЭТФ, 1951, 21, № 2, с. 172. [3] Пекар С. И. УФН, 1953, 50, № 2, с. 197. [4] De Voe H. J. Chem. Phys., 1964, 41, p. 393. [5] Chandross E. A., Ferguson J. Ibid., 1966, 45, p. 3554. [6] Клочков В. П. Опт. и спектр., 1965, 19, с. 337. [7] De Voe H., Brignoli C. A. J. Phys. Chem., 1978, 82, p. 2570. [8] Непорент Б. С., Файнберг Б. Д. Опт. и спектр., 1982, 52, с. 820. [9] Бойцов В. М. Журн. прикл. спектр., 1982, 36, с. 264. [10] Бойцов В. М., Южаков В. И. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1985, 26, № 1, с. 73. [11] Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. Журн. прикл. спектр., 1976, 24, с. 985. [12] Казаченко Л. П., Круглик Е. К. Там же, 1982, 36, с. 442. [13] Ребане К. К. Элементарная теория электронно-колебательных спектров примесных центров кристаллов. М.: Наука, 1968.

Поступила в редакцию
16.05.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1986, Т. 27, № 4

УДК 535.372

ДИАГНОСТИКА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ИНТЕГРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОБЕРТОНОВ И СОСТАВНЫХ ЧАСТОТ

Е. Н. Мартынова, В. Т. Платоненко, Н. А. Сухарева

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Исследование межмолекулярного и внутримолекулярного распределений колебательной энергии является одной из основных экспериментальных задач лазерной фотохимии и фотофизики, газовой динамики. Существующие экспериментальные методы регистрации колебательного возбуждения при их совместном использовании дают практически полную информацию о поуровневом энергетическом распределении молекул. Однако фактическая реализация многих методик регистрации весьма затруднительна. В этой связи представляет интерес разработка относительно простых методов диагностики колебательных состояний высоковозбужденных многоатомных молекул, позволяющих одновременно анализировать возбуждение всех или практически всех колебательных мод.

Настоящая работа посвящена теоретическому обоснованию метода измерения абсолютных колебательных температур и определения степени неравновесности внутримодового и межмодового энергетических распределений по соотношению интегральных интенсивностей флуоресценции обертонов и составных частот.

Основные преимущества метода нелинейной ИК-флуоресценции состоят в следующем:

1) измерение абсолютной колебательной температуры моды не требует калибровки аппаратуры;

2) одновременно анализируется возбуждение как КР, так и ИК активных колебаний;

3) для регистрации интегральной интенсивности флуоресценции не нужно высокое спектральное разрешение.

Существенным недостатком метода является низкая интенсивность флуоресценции комбинированных состояний.

§ 1. Проявление статистических закономерностей внутримодового распределения по энергиям в интегральных интенсивностях свечения обертонов. Интенсивность спонтанного свечения многоатомной молекулы на колебательном переходе $v \rightarrow v'$ (здесь v — набор колебательных квантовых чисел) в дипольном приближении пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента для данного перехода $|\hat{d}_{vv'}|^2$. Оператор дипольного момента $\hat{d}$ многоатомной молекулы в общем случае можно представить в виде разложения по операторам нормальных координат $\hat{x}_i$:

$$\hat{d} = \sum_i e_i \hat{x}_i + \sum_{ij} \alpha_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j + \dots, \quad (1)$$

e_i — приведенный электрический заряд координаты i , α_{ij} — электрооптические коэффициенты координат [1]. В такой постановке задача о вычислении интенсивности свечения обертонов и составных частот сводится к задаче о нахождении матричных элементов операторов нормальных координат в базисе собственных функций ангармонического гамильтониана.

Подробный теоретический анализ поставленной задачи для многомодовых ангармонических осцилляторов был проведен ранее в работах [2—4] с использованием метода контактных преобразований. Однако полученные выражения для абсолютных интенсивностей свечения обертонов и составных частот осциллятора весьма сложны и содержат постоянные аппроксимации ангармонических потенциалов, не выраженные через спектроскопические параметры молекул.

В простейшем случае одномерного ангармонического осциллятора с потенциалом ангармонизма

$$V_{\text{анг}} = a_3 \hat{x}^3 + b_4 \hat{x}^4 \quad (2)$$

(a_3 , b_4 — формальные параметры аппроксимации) во втором приближении теории возмущений квадраты матричных элементов оператора дипольного момента (1) для обертоновых переходов имеют вид

$$|d_{k,k-2}|^2 \simeq k(k-1)x_{01}^2 \left\{ 4d_{01}^2 \left(\frac{a_3}{2\mu\omega^2} \right)^2 + \alpha \right\},$$

$$|d_{k,k-3}|^2 \simeq k(k-1)(k-2)x_{01}^4 d_{01}^2 \left\{ \frac{b_4}{2\mu\omega^2} + 3 \left(\frac{a_3}{2\mu\omega^2} \right)^2 \right\}^2, \quad (3)$$

где μ , ω — приведенная масса и собственная частота колебаний осциллятора, $(\hbar/(2\mu\omega))^{1/2} = x_{01}$ — матричный элемент оператора $\hat{x}$ для перехода 0—1 в гармоническом приближении, $d_{01} = ex_{01}$, α — электрооптический коэффициент при $\hat{x}^2$ в разложении (1). Формулы (3) являются частным случаем более общих выражений, полученных, например, в [2].

Связь параметров аппроксимации a_3, b_4 со спектроскопическими постоянными осциллятора можно получить из сравнения феноменологического представления энергии одномодового осциллятора

$$E_k^{\text{анг}} = \hbar\omega_e(k+1/2) - \hbar\omega_e x_e(k+1/2)^2 + \hbar\omega_e y_e(k+1/2)^3 - \dots$$

и вычисленного во втором порядке теории возмущений (см. [5]). В результате получим следующие выражения матричных элементов дипольного момента на исследуемых обертонах через спектроскопические параметры $x_e, y_e, \alpha, \mu, \omega$:

$$\begin{aligned} |d_{k,k-2}|^2 &\simeq k(k-1) \left\{ d_{01}^2 \cdot \frac{2}{15} \left(x_e + 3 \sqrt{\frac{y_e}{17}} \right) + \alpha \frac{\hbar}{2\mu\omega} \right\}, \\ |d_{k,k-3}|^2 &\simeq k(k-1)(k-2) d_{01}^2 \cdot \frac{1}{100} \left\{ x_e + 8 \sqrt{\frac{y_e}{17}} \right\}^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Рассмотрим интегральную интенсивность флуоресценции ансамбля молекул на обертоне порядка $(l-1)$. По определению

$$I_\Omega = \frac{4}{3c^3} \sum_{k=0}^{\infty} \Omega_k^4 |d_{k-l,k}|^2 n_k. \quad (5)$$

здесь $\Omega \simeq l\omega$ — частота перехода, n_k — нормированная на единицу функция распределения частиц по уровням с энергией E_k .

Подставив в (5) выражение для квадратов $d_{k-l,k}$ из (3)–(4) и проведя суммирование, получим

$$I_\omega \simeq C_1 \bar{n}; \quad I_{2\omega} \simeq C_2 (\bar{n}^2 - \bar{n}); \quad I_{3\omega} \simeq C_3 (\bar{n}^3 - 3\bar{n}^2 + 2\bar{n}), \quad (6)$$

где $\bar{n}^p = \sum_{k=0}^{\infty} k^p n_k$ — момент p -го порядка от функции распределения по энергиям ($\bar{n}$ — средний запас квантов); $C_1 = 4\omega^4 d_{01}^2 / (3c^3)$; C_2, C_3 — постоянные, определяемые спектроскопическими параметрами молекулы.

Флуоресценция на обертонах ансамбля частиц с больцмановским распределением по энергиям в моде ω $n_k = \exp\left(-\frac{k\hbar\omega}{k_B T_v}\right) / \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_v}\right)\right]$ (T_v — равновесная колебательная температура моды

ω) связана со средней колебательной энергией частиц ансамбля $\bar{\epsilon}$ следующим образом: $I_{e\omega} \sim (\bar{\epsilon})^l$, т. е. постоянство отношения $I_{2\omega}/I_\omega^2$ является необходимым условием равновесности внутримодового распределения. Это условие удобно применять для контроля квазиравновесности колебательных распределений в лазерохимических экспериментах.

Абсолютная колебательная температура моды может быть рассчитана по отношению интегральных интенсивностей свечения основного тона и обертона:

$$T_v = (\hbar\omega/k_B) \ln^{-1}(1 + AI_\omega/I_{2\omega}). \quad (7)$$

Масштабный коэффициент A следует либо вычислить через константы ангармонизма моды (если известны константы и справедливо использованное приближение)

$$A \approx 32 \left\{ \frac{2}{15} \left(x_e + 3 \sqrt{\frac{y_e}{17}} \right) + \frac{\alpha}{e^2} \right\},$$

либо определить из контрольных измерений $I_\omega/I_{2\omega}$ при заданной колебательной температуре. Для определения коэффициента A можно также использовать отношение интегральных интенсивностей основного тона и обертона в спектре ИК-поглощения: $A = I_{2\omega}^{\text{погл}} / I_\omega^{\text{погл}}$.

Интегральные интенсивности флуоресценции обертонов содержат информацию о степени неравновесности колебательных распределений. При постоянной интегральной интенсивности основного тона ($\bar{\epsilon} = \text{const}$) возрастание (ослабление) свечения первого обертона $I_{2\omega}$ свидетельствует об уширении (сужении) функции распределения молекул по колебательным энергиям n_k в процессе $V-V$ -релаксации [6]. Например, для системы «горячего» и «холодного» ансамблей многоатомных молекул, сформированных под действием ИК лазерного излучения [7], доля молекул q в «горячем» ансамбле может быть вычислена из приближенного равенства $q \approx I_{2\omega}^{\text{равн}} / I_{2\omega}^q$, где $I_{2\omega}^q$ — интенсивность свечения обертона в начальный момент времени, $I_{2\omega}^{\text{равн}}$ — та же величина после установления колебательного равновесия. Точность предлагаемого метода весьма высока. Основным источником погрешностей является зависимость частоты Ω_k от числа квантов в моде k . Она приводит к относительным ошибкам в интегральных интенсивностях не более 5% при характерных для лазерохимических экспериментов уровнях возбуждения мод многоатомных молекул.

§ 2. Анализ межмодовых энергетических распределений по интегральным интенсивностям флуоресценции обертонов и составных частот. Реальная структура колебательных состояний многоатомных молекул не может быть описана в модели независимых квазигармонических мод. Сильное межмодовое взаимодействие приводит к нарушению стационарности состояний гармонического базиса и формированию новых стационарных состояний. При высоком уровне колебательного возбуждения многоатомной молекулы понятие колебательной моды следует использовать лишь в описании спектров переходов для обозначения полос поглощения или излучения. Несмотря на нарушение модовой структуры состояний, суммарная сила полос разрешенных переходов подчиняется тем же зависимостям от чисел заполнения мод, что и в модели независимых осцилляторов. Следовательно, при теоретическом анализе интегральных интенсивностей флуоресценции сильно возбужденных многоатомных молекул корректно использовать модель квазигармонических мод.

Проведя рассуждения, аналогичные изложенным в § 1, для модели двухмодового осциллятора с невырожденными частотами, получим

$$I_{2\omega_i} = (\bar{n}_i^2 - \bar{n}_i) \{ C_i^i g_i + C_i^i g_i + 2 \sqrt{C_i^i C_i^i} g_i g_i \}, \quad (8)$$

$$I_{\omega_i + \omega_j} = \bar{n}_i \bar{n}_j \{ C_i^i s_i + C_j^j s_j + 2 \sqrt{C_i^i C_j^j} s_i s_j \}, \quad (9)$$

величины $\bar{n}_i$, $\bar{n}_i^2$ и C_i^i совпадают с определенными в равенствах (6) для одномодовой модели; параметры g_i , s_i могут быть вычислены через спектроскопические постоянные ангармонических многомодовых осцилляторов x_{ij} , y_{ijk} [8].

Без учета электрооптического ангармонизма ($\alpha_{ij} \equiv 0$)

$$g_i = \frac{32}{15\omega_i} \left(x_{ii} + 3 \sqrt{\frac{y_{iii}\omega_i}{17}} \right),$$

$$g_i = 4 \frac{\omega_i^3}{\omega_j^2} \frac{y_{ii}}{(4\omega_i^2 - \omega_j^2)},$$

$$s_i = \left(\frac{\omega_i + \omega_j}{\omega_i} \right)^4 \frac{2\omega_j - \omega_i}{2\omega_i + \omega_j} \frac{y_{ii}\omega_i}{\omega_j^2},$$

$i, j = 1, 2$ — номера колебательных мод.

Как следует из формулы (8), межмодовый ангармонизм вызывает свечение на обертонах дипольно-неактивных мод ($e_i = 0$, $\alpha_{ij} = 0$ в (1)). Изменение силы обертоновых переходов при межмодовом взаимодействии связано с перемешиванием собственных функций отдельных мод. В результате перемешивания из суперпозиции дипольных моментов невозмущенных (гармонических) мод для колебаний на частоте обертона формируется новый диполь, величина которого в общем случае зависит от частот и взаимных ориентаций диполей основных тонов. Если у молекулы имеется лишь одна дипольно-активная мода или величина дипольного момента одной из мод существенно больше по сравнению с остальными, матричные элементы $\tilde{d}$ для переходов на ее обертонах в первом приближении могут быть вычислены по формулам модели одномодового осциллятора (3).

Для обертонов многомодового осциллятора справедливы все выводы относительно связи интенсивности интегральной флуоресценции со статистикой внутримодового энергетического распределения, полученные для одномодового осциллятора.

Флуоресценция на составных частотах многомодового осциллятора может быть использована при анализе колебательных состояний дипольно-неактивных мод. Для статистически независимых распределений молекул по энергиям в модах ($\overline{n_i n_j} \equiv \bar{n}_i \bar{n}_j$) интегральная флуоресценция на составной частоте пропорциональна произведению средних энергий комбинирующих мод: $I_{\omega_i + \omega_j} \sim \bar{\varepsilon}_i \bar{\varepsilon}_j$.

Условие статистической независимости создаваемых в модах «1» и «2» распределений по энергиям можно экспериментально проверить, например сравнивая отношения $I_{\omega_1 + \omega_2} / I_{\omega_1} I_{\omega_2}$ для данного распределения и термического, поскольку в термических распределениях возможные модовые корреляции исчезают за счет релаксационных $V-V'$ - и $V-T$ -процессов. Предлагаемый критерий справедлив для произвольных внутримодовых энергетических распределений.

Время установления межмодового равновесного распределения для большинства молекулярных газов превышает время внутримодовой $V-V$ -релаксации. При таких условиях возможно экспериментальное определение модовых абсолютных колебательных температур по отношению интенсивностей свечения основных тонов и составных частот (в частности, обертонов):

$$T_{v_i} = \frac{\hbar \omega_j}{k_B} \ln^{-1} (1 + A_{ij} I_{\omega_i} / I_{\omega_i + \omega_j}),$$

i, j — номера колебательных мод, A_{ij} — масштабные коэффициенты, определяемые либо из спектров поглощения, либо по известным константам ангармонизма (§ 1).

Данный метод удобен для определения колебательных температур дипольно-неактивных мод ($I_{\omega_j} \equiv 0$) или мод высокосимметричных молекул, в которых может быть запрещено свечение первых обертонов ($I_{2\omega_j} \equiv 0$).

В заключение авторы выражают благодарность В. М. Гордиенко и А. П. Кубышкину за участие в обсуждении результатов работы и реализацию метода на автоматизированном флуориметрическом комплексе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972, гл. 19. [2] Amat G., Nielsen H. H., Tarrago C. Rotation vibration of polyatomic molecules. N. Y., 1971. [3] Yao S. J., Overend J. Spectrochim. Acta, 1976, A32, p. 1059. [4] Элькин М. Д. Опт. и спектр., 1984, 57, с. 561. [5] Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974, с. 95. [6] Ахманов С. А., Дьяков Ю. Е., Чиркин А. С. Введение в статистическую радиофизику и оптику. Гл. 1. М.: Наука, 1981. [7] Баграташвили В. Н., Летохов В. С., Макаров А. А., Рябов Е. А. Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле. Итоги науки и техники. Т. 1. М.: ВИНТИ, 1980. [8] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949.

Поступила в редакцию
05.06.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1986, Т. 27, № 4

УДК 621.373.826.638.823

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ КИНЕТИКИ СВЯЗАННЫХ МОД CO₂

А. И. Одинцов, А. И. Федосеев, Л. А. Фоменко

(кафедра оптики и спектроскопии)

Как известно, приближение гармонических мод не дает правильного описания колебательной кинетики молекул CO₂ в условиях сильного возбуждения связанных ферми-резонансом симметричных мод ввиду их значительного ангармонизма [1, 2]. Считается, что для нижних мультиплетов связанных мод квазистационарное распределение (КР) населенностей близко к триноровскому [1]. На более высоких уровнях КР формируется под влиянием процессов V—T-релаксации и тока колебательных квантов [1, 2].

В настоящей работе проведено численное моделирование столкновительной кинетики CO₂ с целью исследования детального вида и динамики формирования КР. В расчетах учитывались следующие группы процессов: а) квазирезонансный V—V-обмен квантами между мультиплетами; б) V—T-релаксация внутри мультиплетов; в) V—T-релаксация при переходах молекул на соседние мультиплеты.

Колебательный V—V'-обмен с антисимметричной модой не учитывался. В рамках данного модельного расчета это упрощение является оправданным ввиду малой скорости V—V'-процессов по сравнению с квазирезонансным V—V-обменом внутри связанных мод. В нижней и средней частях энергетического спектра процессы а и б, сохраняющие число квантов, доминируют над процессами в [3].

Согласно [4, 5], вероятность P_{10} дезактиваций уровня 01¹⁰ не описывается температурной зависимостью Ландау—Теллера. Поэтому в расчетах использовалась более общая зависимость для вероятностей P_{ij} [6] с поправочным членом, учитывающим притяжение молекул на близких расстояниях [7]:

$$P_{ij} \sim g_i X_{ij}^2 T f(\gamma) \exp \left[\frac{4D^{1/2} |E_i - E_j|^{1/3}}{\pi T^{2/3} T_*^{1/6}} + \frac{16D}{3\pi^2 T} + \frac{E_i - E_j}{2T} \right], \quad (1)$$