

К ВОПРОСУ О СПЕКТРЕ ИК ПОГЛОЩЕНИЯ ВЫСОКО КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННОЙ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

А.А. Стучебрюхов, И.Е. Хромов

Показано, что внутримолекулярные ангармонические взаимодействия высоких порядков приводят к появлению в спектре ИК поглощения высоко колебательно-возбужденной многоатомной молекулы широких крыльев, в которых может быть заключена значительная часть силы перехода.

Линейные спектры ИК поглощения сильно колебательно-возбужденных (энергия $E \sim D$, где D — энергия диссоциации молекулы) многоатомных молекул представляют значительный интерес, поскольку несут в себе информацию о характере внутримолекулярного колебательного движения и о внутримолекулярном нелинейном взаимодействии колебательно-вращательных степеней свободы многоатомных молекул. В последнее время были выполнены эксперименты [1,2,3], в которых впервые получены надежные данные по спектрам возбужденных молекул CrO_2Cl_2 , CF_3I и C_6F_{12} . Во всех трех случаях применялись различные методики устранения неоднородного уширения спектров из-за большой дисперсии в распределении молекул по энергии. Основной качественный результат этих экспериментов можно сформулировать следующим образом: 1) спектр возбужденной ($E \sim D$) молекулы не является лоренцевским в отличие от предположений большинства экспериментальных и теоретических работ по многофотонному возбуждению многоатомных молекул [4,5]; 2) отличие спектра от лоренцевского состоит в наличии широких крыльев контура поглощения (или "подложки"), в которых заключена значительная часть силы перехода.

В настоящей работе показано, что результаты экспериментов [1,2,3], сформулированные выше, можно объяснить, предположив, что внутримолекулярное взаимодействие различных мод в молекуле при высоких уровнях возбуждения носит многоквантовый характер, или, иначе говоря, что при высоких уровнях возбуждения в молекуле существенны нелинейные (ангармонические) взаимодействия высоких порядков.

Представим ангармоническое взаимодействие в молекуле в виде $V_A = \sum_{m=3}^{\infty} V^{(m)}$, где $V^{(m)}$ — ангармонические члены m -го порядка. Соответствующие константы ангармонизма уменьшаются с ростом m , однако заранее нельзя сказать насколько существенными окажутся члены $V^{(m)}$ с большими m в определении внутримолекулярных релаксационных процессов и, следовательно, в определении вида спектра поглощения. Наше утверждение заключается в том, что эксперименты [1,2,3] доказывают существенное влияние членов с большими m ($m > 3$). Покажем это на примере фазовой релаксации.

Рассмотрим молекулу как совокупность интересующей нас моды p и резервуара B , образованного остальными, неактивными в ИК поглощении модами. Ангармоническое взаимодействие между модой p и резервуаром приводит к процессам релаксации и определяет вид спектра поглощения моды p . Среди различных ангармонических членов будут такие, которые не приводят к релаксации энергии — они вызывают "чистую дефазировку" [6,7]. Например, к дефазировке активной моды с невозмущенным гамильтонианом $H_p = \omega_p a^+ a$ приводят ангармонические члены типа

$$V_A = \sum_k (a^+ a)^k B_k(q_1, \dots, q_s), \quad (1)$$

где q_1, \dots, q_s — координаты резервуара, $B_k(q)$ — некоторые функции.

Вид спектра поглощения определяется релаксационными характеристиками системы, которые, в свою очередь, зависят от типа нелинейного взаимодействия с резервуаром и в общем случае описываются некоторым оператором релаксации I_R в кинетическом уравнении для матрицы плотности σ моды p [7]:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{H}_p, \sigma] + I_R.$$

Здесь \tilde{H}_p — эффективный гамильтониан моды. Пусть $\tilde{H}_p = \tilde{\omega}_p a^\dagger a$, взаимодействие с резервуаром есть V_A (1), тогда /7/:

$$I_R = -\sum_{kk'} \text{Im} G_{kk'}(\omega \rightarrow 0) [(a^\dagger a)^k, [(a^\dagger a)^{k'}, \sigma]], \quad (2)$$

$$G_{kk'}(\omega) = \int_0^\infty i \langle (B_k(\tau) B_{k'}(0)) \rangle - \langle B_k \rangle \langle B_{k'} \rangle e^{i\omega\tau} d\tau.$$

Отметим, что константа релаксации определяется соответствующей функцией Грина $G_{kk'}(\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$, поэтому разложение $B_k(q)$ по степеням q_1 должно начинаться с членов второго порядка по q_1 .

В простейшем случае $k = 1$ ($m = 4$) выражение (2) сводится к известному в квантовой механике оператору

$$I_R^{(1)} = -\gamma_1^\perp [a^\dagger a, [a^\dagger a, \sigma]].$$

Матричные элементы σ_{mn} релаксируют в этом случае по закону

$$\dot{\sigma}_{mn} = -\gamma_1^\perp (m - n)^2 \sigma_{mn},$$

что определяет вид спектра поглощения

$$A(\omega_l) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_1^\perp}{(\gamma_1^\perp)^2 + (\omega_l - \tilde{\omega}_p)^2}. \quad (3)$$

Таким образом, в случае простейшего взаимодействия получается обычный лоренцевский контур. Теперь рассмотрим взаимодействие более высокого порядка с $K = 2$ ($m = 6$). В этом случае

$$I_R^{(2)} = -\gamma_2^\perp [(a^\dagger a)^2, [(a^\dagger a)^2, \sigma]],$$

$$\dot{\sigma}_{mn} = -\gamma_2^\perp (m^2 - n^2)^2 \sigma_{mn},$$

а спектр поглощения имеет вид

$$A(\omega_l) = \frac{1}{\pi} (1 - e^{-a})^2 \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) e^{-an} \text{Re} [(2n+1)^2 \gamma_2^\perp - i(\omega_l - \tilde{\omega}_p)]^{-1}, \quad (4)$$

где $a = \hbar\tilde{\omega}_p/kT$. При этом мы считаем, что возбужденные молекулы находятся в квазиравновесном состоянии, характеризующемся колебательной температурой T . Как видно из (4), спектр является суперпозицией различных лоренц-контуров с растущими ширинами, причем степень возрастания ширины с ростом n в (4) зависит от степени нелинейности. В данном случае ($k = 2$) эта степень равна 2, а в более общем случае при $n \gg 1$ ширины возрастают как n^{2K-2} .

Исследуем более подробно вид спектра (4). В случае, когда температура T невелика и параметр $a = \hbar\tilde{\omega}_p/kT \gg 1$, в сумме (4) можно оставить лишь первый член с $n = 0$ и спектр поглощения является лоренцевским с полушириной γ_2^\perp (ср. (3)). Значительно более интересным является случай сильновозбужденной молекулы с $a \ll 1$. В этом случае в (4) можно перейти от суммы к интегралу:

$$A(\omega_1) = \frac{a^2 \gamma_2^{\frac{1}{2}}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dx (2x+1)^2 (x+1) e^{-ax}}{(2x+1)^4 (\gamma_2^{\frac{1}{2}})^2 + (\omega_1 - \tilde{\omega}_p)^2},$$

который можно выразить через специальные функции

$$A(\epsilon) = \frac{a^2}{16\pi\gamma_2^{\frac{1}{2}}} \operatorname{Re} \left\{ (2+y-iy) F \left[\frac{a}{2} (1-y-iy) \right] + (2-y+iy) F \left[\frac{a}{2} (1+y+iy) \right] \right\}, \quad (5)$$

где $y = \sqrt{2/\epsilon}$; $\epsilon = (\omega_1 - \tilde{\omega}_p)/\gamma_2^{\frac{1}{2}}$ – приведенная расстройка; $F(z) = e^z E_1(z)$; $E_1(z) = \int_z^{\infty} (e^{-t}/t) dt$ – интегральная показательная функция комплексного аргумента. Выражение (5) громоздко и неудобно для анализа, однако, используя условие $a \ll 1$, а также разложение функции $E_1(z)$ в окрестности нуля и асимптотическое разложение $E_1(z)$ на бесконечности [8], можно получить упрощенные выражения, описывающие форму контура поглощения в трех наиболее интересных для нас областях: в области максимума

$$A(\epsilon) \approx (a^2/4\pi\gamma_2^{\frac{1}{2}}) [1 - C + \ln(2/a) - (9/20)\epsilon^2] \text{ при } \epsilon \ll 1; \quad (6)$$

в промежуточной области

$$A(\epsilon) \approx (a^2/4\pi\gamma_2^{\frac{1}{2}}) [\ln(2/a) - C - \ln\sqrt{\epsilon}] \text{ при } 1 \ll \epsilon \ll 1/a^2; \quad (7)$$

на крыльях

$$A(\epsilon) \approx 24/\pi a^2 \epsilon^2 \gamma_2^{\frac{1}{2}} \text{ при } 1/a^2 \ll \epsilon, \quad (8)$$

где $C = 0,5772\dots$ – постоянная Эйлера.

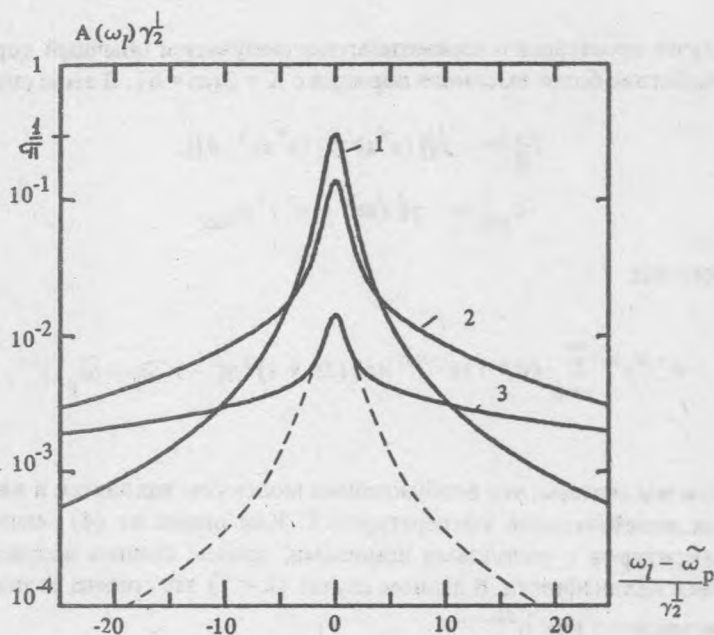


Рис. 1. Форма контура поглощения активной моды, обусловленная нелинейной дефазировкой для различных степеней возбуждения молекулы, определяемых параметром $a = \hbar\omega_p/kT$: $a = 5$ (1); 1 (2); 0,2 (3). Пунктиром изображен лоренцевский контур, аппроксимирующий реальный спектр (3) по максимуму и полуширине $\delta\omega_{1/2}$. Спектр изображен в безразмерных координатах.

Форма контура поглощения $A(\epsilon)$ для различных уровней возбуждения молекулы представлена на рис. 1. Видно, что по мере возбуждения молекулы (уменьшения a) формируется спектр со значительно более широкими крыльями по сравнению с обычным лоренцевским контуром. Максимум поглощения при этом уменьшается. С помощью (6) – (8) можно определить характер изменения основных параметров контура поглощения в пределе $T \rightarrow \infty$ ($a \rightarrow 0$). Согласно (6) поглощение в максимуме

$$A_{\text{rez}} = A(\omega_l = \tilde{\omega}_p) \approx (a^2/4\pi\gamma_2^{\perp}) [1 - C + \ln \frac{2}{a}] \rightarrow (a^2/4\pi\gamma_2^{\perp}) \ln(2/a).$$

Используя (7), оценим полуширину контура поглощения по полувысоте

$$\overline{\delta\omega_{1,2}} = (2/a) e^{-1-C} \gamma_2^{\perp} \propto T\gamma_2^{\perp},$$

которая имеет смысл полуширины резонансного пика контура поглощения. Кроме того, с помощью (8) можно оценить ширину крыльев контура поглощения $A(\omega_l)$, под которой мы понимаем однородную полуширину некоторого эффективного лоренц-контура, имеющего асимптотику на крыльях вида (8)

$$\overline{\delta\omega_w} = (24/a^2) \gamma_2^{\perp} \propto T^2 \gamma_2^{\perp}.$$

Полуширина резонансного пика $\overline{\delta\omega_{1,2}}$ хотя и растет с уменьшением a , но значительно медленнее полуширины крыльев $\overline{\delta\omega_w}$. Кроме того, произведение

$$A_{\text{rez}} \overline{\delta\omega_{1,2}} \propto a \ln(2/a) \rightarrow 0$$

при $a \rightarrow 0$. Это говорит о том, что с ростом уровня возбуждения молекулы сила перехода быстро перераспределяется из резонансного пика в крылья контура поглощения (для контура $A(\omega_l)$ выполнено условие нормировки $\int_0^{\infty} A(\omega_l) d\omega_l = 1$). Произведение $A_{\text{rez}} \overline{\delta\omega_{1,2}}$ часто используют для определения интегрального сечения поглощения по экспериментальным данным в предположении, что контур лоренцевский. В последнем случае это произведение не должно зависеть от энергии молекулы. Уменьшение произведения $A_{\text{rez}} \overline{\delta\omega_{1,2}}$ в экспериментах [2,3] совпадает с тем, что дает наша модель, и свидетельствует о существенной роли нелинейных внутримолекулярных взаимодействий высоких порядков в многоатомных молекулах при высоких уровнях возбуждения.

Один из авторов (А.А.С.) благодарит В.Н. Баграташвили и А.А. Пурецкого за плодотворные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евсеев А. В. и др. ЖЭТФ, 87, 111 (1984).
2. Bagratashvili V. N. et al. Proc. of Int. Conf. on Recent Advances in Molecular Reaction Dynamics, Aussois, France, 1985.
3. Баграташвили В. Н. и др. Препринт НИЦТЛ № 4, 1986.
4. Баграташвили В. Н. и др. Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле, М., ВИНТИ, 1980.
5. Летохов В. С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М., Наука, 1983.
6. Mukamel S., Islampour R. Chem. Phys. Lett., 108, 161 (1984).
7. Стучебрюхов А. А. Препринт НИЦТЛ № 6, 1986.
8. Справочник по специальным функциям, под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М., Наука, 1979, с. 57.

Поступила в редакцию 3 апреля 1986 г.