

О ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ ЭЛЕКТРОННОГО ДВИЖЕНИЯ С КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ В СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛАХ

М. А. Ельяшевич

В теории люминесценции и поглощения сложных молекул исключительно важную роль играет рассмотрение колебательной энергии молекулы и обмена этой энергией с окружающей средой¹. Однако до настоящего времени неясно, в какой степени и при каких условиях колебательное движение в молекуле можно считать независимым от электронного движения, пренебрегая их взаимодействиями. Б. С. Непорентом было даже предположено (см., например,²), что для значительной части молекул, а именно молекул второго класса, для которых нарушается закон зеркальной симметрии спектров поглощения и испускания, взаимодействия электронного движения с колебательным настолько велики, что колебательное движение вообще нельзя отделить от электронного движения; на основе этого предположения Б. С. Непорент разделил сплошные спектры сложных молекул на «модуляционные спектры» и «спектры затухания».

Задача о взаимодействиях электронного движения с колебательным в сложной молекуле в принципе может быть решена квантовомеханическими методами, но является весьма трудной. Поэтому представляется существенным наметить пути решения данной задачи, дать правильные оценки порядков величин соответствующих взаимодействий и выяснить их роль при различных процессах.

Квантовомеханическая задача о разделении энергии многоатомной молекулы на электронную, колебательную и вращательную энергии была рассмотрена в классической работе Борна и Опенгеймера³ на основе разложения оператора энергии по степеням малого параметра β , учитывающего различие масс ядер и электронов. За этот параметр был выбран корень четвертой степени из отношения массы электрона m к средней массе ядер в молекуле M :

$$\beta = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}. \quad (1)$$

Борн и Опенгеймер показали, что представляя оператор энергии в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \beta \hat{H}_1 + \beta^2 \hat{H}_2 + \beta^3 \hat{H}_3 + \beta^4 \hat{H}_4 + \dots \quad (2)$$

и аналогично разлагая по степеням β собственные функции

$$\Psi = \Psi_0 + \beta \Psi_1 + \beta^2 \Psi_2 + \dots, \quad (3)$$

можно получить энергию молекулы в виде разложения

$$E = E_0 + \beta^2 E_2 + \beta^4 E_4 + \dots, \quad (4)$$

где член нулевого порядка $E_0 = E_{эл}$ дает электронную энергию молекулы — ее энергию при неподвижных ядрах, член второго порядка $\beta^2 E_2 = E_{кол}$ — колебательную энергию молекулы, а в член четвертого порядка $\beta^4 E_4$ входит вращательная энергия $E_{вращ}$ (наряду с членами, зависящими от колебаний). Существенно, что нечет-

ные члены, содержащие β, β^3, \dots , в разложении (4) отсутствуют*), в результате чего получается разложение энергии по параметру $\beta^2 = \sqrt{\frac{m}{M}}$. Порядок отношения $\frac{E_{\text{кол}}}{E_{\text{эл}}}$ равен $\beta^2 = \sqrt{\frac{m}{M}}$, а порядок отношения $\frac{E_{\text{вращ}}}{E_{\text{эл}}}$ равен $\beta^4 = \frac{m}{M}$ в согласии с опытом, если сравнивать разности $\Delta E_{\text{эл}}, \Delta E_{\text{кол}}$ и $\Delta E_{\text{вращ}}$ электронных, колебательных и вращательных уровней энергии.

Порядок отношений $\frac{E_{\text{кол}}}{E_{\text{эл}}}$ и $\frac{E_{\text{вращ}}}{E_{\text{эл}}}$ может быть получен и из элементарных соображений.

Действительно, по порядку величины

$$\frac{E_{\text{кол}}}{E_{\text{эл}}} = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{h\nu_{\text{эл}}} \approx \sqrt{\frac{k_{\text{кол}}}{M}} : \sqrt{\frac{k_{\text{эл}}}{m}}, \quad (5)$$

где $k_{\text{кол}}$ и $k_{\text{эл}}$ — квазиупругие постоянные для колебаний ядер с частотой $\nu_{\text{кол}}$ и для колебаний электронов (рассматриваемых классически) с частотой $\nu_{\text{эл}}$; постоянные $k_{\text{кол}}$ и $k_{\text{эл}}$ одного порядка, поскольку они определяются одними и теми же силами взаимодействия ядер и электронов. Полагая $k_{\text{кол}} \approx k_{\text{эл}}$, мы получаем

$$\frac{E_{\text{кол}}}{E_{\text{эл}}} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} = \beta^2. \quad (6)$$

Для отношения $\frac{E_{\text{вращ}}}{E_{\text{эл}}}$ находим, учитывая, что полная электронная энергия имеет тот же порядок величины, что и кинетическая энергия вращения электронов вокруг ядер, $T_{\text{эл}}$,

$$\frac{E_{\text{вращ}}}{E_{\text{эл}}} = \frac{h\nu_{\text{вращ}}}{h\nu_{\text{эл}}} \approx \frac{T_{\text{вращ}}}{T_{\text{эл}}} \approx \frac{M_{\text{вращ}}^2}{2I_{\text{вращ}}} : \frac{M_{\text{эл}}^2}{2I_{\text{эл}}}, \quad (7)$$

где $M_{\text{вращ}}$ и $M_{\text{эл}}^2$ — квадраты вращательного и электронного моментов количества движения, а $I_{\text{вращ}} \approx MR^2$ (R — размеры молекул) и $I_{\text{эл}} \approx mr^2$ (r — расстояния электронов от ядер) — соответствующие моменты инерции. Полагая $M_{\text{вращ}}^2 \approx M_{\text{эл}}^2$ (они имеют порядок $\hbar^2 = \frac{h^2}{4\pi^2}$) и $R \approx r$, мы получаем

$$\frac{E_{\text{вращ}}}{E_{\text{эл}}} \approx \frac{m}{M} = \beta^4. \quad (8)$$

Возможность разложения (4), основанная физически на медленности движения ядер по сравнению с движением электронов, представляет основу обычного приближенного квантовохимического рассмотрения молекул (см., например, ⁴), когда волновая функция молекулы берется в виде (без учета вращения)

$$\Psi = \psi_{\text{эл}}(x, q) \psi_{\text{кол}}(q), \quad (9)$$

где $\psi_{\text{эл}}(x, q)$ и $\psi_{\text{кол}}(q)$ — волновые функции, описывающие электронное и колебательное движение, x означает совокупность электронных координат, q — относительных координат ядер (изменения этих координат представляют колебательные координаты).

$\psi_{\text{эл}}(x, q)$ является решением волнового уравнения для электронного движения, рассматриваемого при неподвижных ядрах, т. е. в так называемом адиабатическом приближении:

$$\hat{H}_{\text{эл}}(x, q) \psi_{\text{эл}}(x, q) = \varepsilon_{\text{эл}}(q) \psi_{\text{эл}}(x, q), \quad (10)$$

где

$$\hat{H}_{\text{эл}}(x, q) = \hat{T}_{\text{эл}}(q) + V(x, q) \quad (11)$$

— оператор электронной энергии, представляющий сумму оператора кинетической энергии электронов $\hat{T}_{\text{эл}}$ и энергии взаимодействия электронов и ядер (при неподвижных ядрах) $V(x, q)$, а $\varepsilon_{\text{эл}}(q)$ — электронная энергия как функция относительных координат ядер, для устойчивых молекул имеющая минимум при некоторых значениях $q = q_e$.

*) При усреднении оператора (2) по функциям (3), приводящем к (4), они обращаются в нуль.

$\Psi_{\text{кол}}(\varrho)$ является решением волнового уравнения для колебательного движения, которое может быть получено, если в волновое уравнение

$$[\hat{H}_{\text{эл}}(x, \varrho) + \hat{T}_{\text{кол}}(\varrho)] \Psi = E\Psi, \quad (12)$$

где E — собственное значение оператора энергии $\hat{H}_{\text{эл}}(x, \varrho) + \hat{T}_{\text{кол}}(\varrho)$, включающего оператор кинетической энергии колебаний $\hat{T}_{\text{кол}}(\varrho)$, подставить Ψ в виде (9) и произвести усреднение по электронному движению. Действительно, мы имеем

$$\int \Psi_{\text{эл}}^*(x, \varrho) [\hat{H}_{\text{эл}}(x, \varrho) + \hat{T}_{\text{кол}}(\varrho)] \Psi_{\text{эл}}(x, \varrho) \Psi_{\text{кол}}(\varrho) dx = \\ = E \int \Psi_{\text{эл}}^*(x, \varrho) \Psi_{\text{эл}}(x, \varrho) \Psi_{\text{кол}}(\varrho) dx = E\Psi_{\text{кол}}(\varrho) \quad (13)$$

Учитывая (10) и пренебрегая действием оператора $\hat{T}_{\text{кол}}(\varrho)$ на электронную функцию $\Psi_{\text{эл}}(x, \varrho)$ (которая медленно меняется в зависимости от ϱ по сравнению с колебательной функцией $\Psi_{\text{кол}}(\varrho)$), мы получаем уравнение

$$[\varepsilon_{\text{эл}}(\varrho) + \hat{T}_{\text{кол}}(\varrho)] \Psi_{\text{кол}}(\varrho) = E\Psi_{\text{кол}}(\varrho), \quad (14)$$

которое, полагая $E = \varepsilon_{\text{эл}}(\varrho_e) + E_{\text{кол}}$, можно записать в виде

$$\hat{H}_{\text{кол}}\Psi_{\text{кол}}(\varrho) = [\hat{T}_{\text{кол}}(\varrho) + \{\varepsilon_{\text{эл}}(\varrho) - \varepsilon_{\text{эл}}(\varrho_e)\}] \Psi_{\text{кол}}(\varrho) = E_{\text{кол}}\Psi_{\text{кол}}(\varrho). \quad (15)$$

Это уравнение и представляет приближенное волновое уравнение для колебательного движения, в котором электронная энергия при неподвижных ядрах $\varepsilon_{\text{эл}}(\varrho) - \varepsilon_{\text{эл}}(\varrho_e) = U_{\text{кол}}(\varrho)$ (отсчитываемая от электронного уровня $\varepsilon_{\text{эл}}(\varrho_e) = E_{\text{эл}}$) играет роль потенциальной энергии колебаний, а величина энергии колебаний $E_{\text{кол}}$ получается как собственное значение оператора колебательной энергии $\hat{H}_{\text{кол}} = \hat{T}_{\text{кол}}(\varrho) + U_{\text{кол}}(\varrho)$.

В рассмотренном приближении и имеет место разделение электронного и колебательного движения. Взаимодействие электронного движения с колебательным определяется неадиабатическими членами, отбрасываемыми при переходе от уравнения (12) к уравнению (14) и учитывающими действие оператора $T_{\text{кол}}(\varrho)$ на электронные волновые функции $\Psi_{\text{эл}}(x, \varrho)$. Порядок величины неадиабатических членов определяет порядок величины энергии взаимодействий электронного движения с колебательным; эти члены содержат производные $\Psi_{\text{эл}}(x, \varrho)$ по ϱ и требуют более подробного рассмотрения.

Оператор $T_{\text{кол}}(\varrho)$ представляет сумму квадратичных членов типа

$$\frac{\hat{p}_i^2}{2M_i} = -\frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}, \quad (16)$$

где \hat{p}_i — оператор импульса, соответствующий i -й колебательной координате, а коэффициент M_i порядка массы ядер *).

Отметим, что среднее значение операторов (15), $\frac{\hat{p}_i^2}{2M_i}$, дающее среднюю кинетическую энергию колебаний (для одной степени свободы), будет порядка $\beta^2 = \sqrt{\frac{m}{M}}$ по сравнению с электронной энергией, т. е. $\sqrt{\frac{\hbar^2}{p_i^2}}$ будут порядка $\beta \sqrt{M} = \sqrt{\frac{m}{M}} \sqrt{mM} = \sqrt{\frac{m}{M}} \sqrt{mM}$; того же порядка будут матричные элементы типа $\int \Psi_{\text{кол}}^*(\varrho) \hat{p}_i \Psi_{\text{кол}}(\varrho) d\varrho$. Порядок электронной энергии будет определяться порядком средней кинетической энергии $\frac{\hat{p}_\lambda^2}{2m}$ отдельных электронов, где \hat{p}_λ — оператор импульса

*) При надлежащем выборе координат ϱ оператор $\hat{T}_{\text{кол}}(\varrho)$ не будет содержать членов типа $\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{2M_{ij}} = \frac{\hbar^2}{2M_{ij}} \frac{\partial}{\partial Q_i} \frac{\partial}{\partial Q_j}$ ($i \neq j$). В общем случае будут иметься и такие смешанные в ($i \neq j$); к ним применимо то же рассмотрение, что и для чисто квадратичных членов типа (16).

электрона *); при $\frac{\hat{p}_\lambda^2}{2m} \cong 1$ мы имеем для $\sqrt{\frac{\hat{p}_\lambda^2}{2m}}$ порядок \sqrt{m} и тот же порядок величины получится для матричных элементов типа $\int \Psi'_{эл}{}^*(x, \varrho) \hat{p}_\lambda \Psi''_{эл}(x, \varrho) dx$.

Применение оператора (16) к волновой функции (9) дает

$$\frac{\hat{p}_i^2}{2M_i} \Psi_{эл}(x, \varrho) \Psi_{кол}(\varrho) = \Psi_{эл}(x, \varrho) \frac{\hat{p}_i^2}{2M_i} \Psi_{кол}(\varrho) + \frac{\hat{p}_i \Psi_{эл}(x, \varrho)}{\sqrt{2M_i}} \frac{\hat{p}_i \Psi_{кол}(\varrho)}{\sqrt{2M_i}} + \Psi_{кол}(\varrho) \frac{\hat{p}_i^2 \Psi_{эл}(x, \varrho)}{2M_i}. \quad (17)$$

В то время как первый член (усредненный по электронному и колебательному движению) имеет порядок β^2 , второй и третий члены, учитывающие обусловленные неадиабатичностью взаимодействия электронного движения с колебательным, приводят к энергиям взаимодействия более высокого порядка. При умножении на $\Psi' = \Psi'_{эл}(x, \varrho) \Psi'_{кол}(\varrho)$ и интегрировании второй член дает матричный элемент

$$\int \Psi' \left[\frac{\hat{p}_i \Psi_{эл}(x, \varrho)}{\sqrt{2M_i}} \frac{\hat{p}_i \Psi_{кол}(\varrho)}{\sqrt{2M_i}} \right] dx d\varrho, \quad (18)$$

который можно представить в виде

$$\int \Psi'_{эл}{}^*(x, \varrho) \frac{\hat{p}_i \Psi_{эл}(x, \varrho)}{\sqrt{2M_i}} dx \int \Psi'_{кол}{}^*(\varrho) \frac{\hat{p}_i \Psi_{кол}(\varrho)}{\sqrt{2M_i}} d\varrho.$$

Производная $\hat{p}_i \Psi_{эл}(x, \varrho) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varrho_i} \Psi_{эл}(x, \varrho)$ будет иметь тот же порядок величины, что и производная $\hat{p}_\lambda \Psi_{эл}(x, \varrho) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\lambda} \Psi_{эл}(x, \varrho)$, так как электронная волновая функция зависит от относительных координат электронов и ядер. Поэтому матричный элемент $\int \Psi'_{эл}{}^*(x, \varrho) \frac{\hat{p}_i \Psi_{эл}(x, \varrho)}{\sqrt{2M_i}} dx$ того же порядка, что и матричный элемент $\frac{1}{\sqrt{2M_i}} \int \Psi'_{эл}{}^*(x, \varrho) \hat{p}_\lambda \Psi_{эл}(x, \varrho) dx$, имеющий порядок $\frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2M_i}} = \beta^2$. Так как порядок матричного элемента $\int \frac{\Psi'_{кол}(\varrho) \hat{p}_i \Psi_{кол}(\varrho)}{\sqrt{2M_i}} d\varrho$ будет $\frac{\sqrt{mM}}{\sqrt{2M_i}} = \sqrt{\frac{m}{M}} = \beta$, то порядок выражения (18) равен β^3 . Аналогично третьему члену в (17) соответствует матричный элемент

$$\int \Psi'_{эл}{}^*(x, \varrho) \Psi'_{кол}{}^*(\varrho) \frac{\hat{p}_i^2 \Psi_{эл}(x, \varrho)}{2M_i} \Psi_{кол}(\varrho) dx d\varrho = \int \frac{\Psi'_{эл}{}^*(x, \varrho) \hat{p}_i^2 \Psi_{эл}(x, \varrho)}{2M_i} dx, \quad (19)$$

который имеет порядок $\frac{m}{M} = \beta^4$ (если учесть, что $\hat{p}_i^2 \Psi_{эл}(x, \varrho)$ порядка $\hat{p}_\lambda^2 \Psi_{эл}(x, \varrho)$ и что $\int \Psi'_{эл}{}^*(x, \varrho) \hat{p}_\lambda^2 \Psi_{эл}(x, \varrho) dx$ порядка m).

Для данного электронного состояния усреднение, по электронной волновой функции, члена в (17), содержащего $\hat{p}_i \Psi_{эл}(x, \varrho) \hat{p}_i \Psi_{кол}(\varrho)$, дает нуль

$$\left(\int \Psi_{эл}^*(x, \varrho) \hat{p}_i \Psi_{эл}(x, \varrho) dx = 0 \right),$$

а соответствующее усреднение члена в (17), содержащего $\hat{p}_i^2 \Psi_{эл}(x, \varrho)$, дает добавку порядка β^4 к $\varepsilon_{эл}(\varrho)$ в (14) (см. (19)), что приводит лишь к некоторому изменению $\Psi_{кол}(\varrho)$ и $E_{кол}$. Неадиабатические члены, однако, обуславливают отличие от нуля матричных элементов типа

$$\int \Psi'_{эл}{}^* \hat{T}_{кол}(\varrho) \Psi dx d\varrho = \int \Psi'_{эл}{}^*(x, \varrho) \Psi'_{кол}{}^*(\varrho) \hat{T}_{кол}(\varrho) \Psi_{эл}(x, \varrho) \Psi_{кол}(\varrho) dx d\varrho, \quad (20)$$

взятых по отношению к разным электронным состояниям. Наибольшие члены в таких

*) Наше рассмотрение относится к внешним электронам, энергии связи которых и определяют порядок величины интересующей нас электронной энергии молекулы.

матричных элементах, происходящие от членов в (17), содержащих $\hat{p}_i \psi_{эл}(x, \rho) \hat{p}_i \psi_{кол}(\rho)$, будут порядка β^3 и при расстояниях между электронными уровнями порядка 1 они приведут лишь к малым взаимодействиям этих уровней — к небольшому перемешиванию соответствующих волновых функций, которое не отразится существенным образом на разделении электронного и колебательного движений. Еще меньше будет роль членов в (17), содержащих $\hat{p}_i^2 \psi_{эл}(x, \rho)$ и дающих вклад порядка β^4 в матричные элементы (20). Таким образом, неадиабатические члены не будут нарушать разделения электронного и колебательного движений. Этот вывод справедлив как для двухатомных молекул, так и для многоатомных молекул. Для последних будет существен не полный запас колебательной энергии, а ее средний запас на одну степень свободы, которым будет в основном определяться порядок отношения скорости движения ядер к скорости движения электронов. Ввиду малости величин β^3 и β^4 даже значительное увеличение числа неадиабатических членов с увеличением числа степеней свободы не изменит возможности отделения колебательного движения от электронного; при этом надо учесть, что часть членов может быть совсем малой и что также может происходить частичная компенсация различных членов. Поэтому нет оснований ожидать, что для значительной части сложных молекул взаимодействия электронного движения с колебательным будут очень велики и будут наблюдаться «модуляционные спектры». Деление сложных молекул на молекулы, удовлетворяющие закону зеркальной симметрии (молекулы первого класса), и на молекулы, не удовлетворяющие закону зеркальной симметрии (молекулы второго класса), следует связывать со степенью различия колебательной структуры комбинирующих электронных состояний.

Возможность отделения колебательного движения от электронного для сложных молекул не означает, что адиабатичность не играет роли в теории сложных молекул и может вообще не учитываться. Даже относительно небольшое перемешивание различных электронных состояний, обусловленное неадиабатическими членами, будет приводить к возможности безызлучательных переходов. Такие переходы будут определяться отливом от нуля матричных элементов типа (17) и (18) при близости электронно-колебательных уровней двух различных электронных состояний (когда $E' - E = (E'_{эл} + E'_{кол}) - (E''_{эл} + E''_{кол})$ мало). Соответствующие матричные элементы будут достаточно велики при наличии пересечений поверхностей потенциальной энергии для рассматриваемых электронных состояний, аналогично тому, как это имеет место при пересечении кривых потенциальной энергии в случае двухатомных молекул (ср., например, работы по теории преддиссоциации^{5,6}). Для сложных молекул число таких пересечений будет возрастать с увеличением числа колебательных степеней свободы и поэтому безызлучательные переходы могут становиться весьма вероятными. При их вероятностях порядка $10^9 - 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ возбужденные молекулы не будут люминесцировать.

Изложенные выше соображения являются качественными; требуется более подробный анализ вопроса о взаимодействиях электронного движения с колебательным в многоатомных молекулах, на основе учета членов, определяющих неадиабатичность. Для этого представляются целесообразными квантовомеханические расчеты, с оценкой порядка величины различных взаимодействий, для простейших моделей молекул. Модели должны отражать особенность сложных молекул и учитывать возможность колебаний различных типов, в частности деформационных. Важное значение имеет рассмотрение безызлучательных переходов, связанных с наличием неадиабатических членов. Проведение систематических исследований взаимодействий электронного движения с колебательным в сложных молекулах очень важно для дальнейшего развития теории их люминесценции и поглощения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Изд. АН БССР, 1956.
2. Б. С. Непорент, Труды ГОИ 25, вып. 150, 3 (1950).
3. M. Born, R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. 84, 457 (1927).
4. Р. Крониг, Полосатые спектры и строение молекул, 1935.
5. O. Rice, Phys. Rev. 33, 748 (1929); 35, 155 (1930); J. Chem. Phys. 1, 375 (1933).
6. Б. И. Степанов, ЖЭТФ 15, 435 (1945).