

РЕЛАКСАЦИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А. П. Блохин, В. А. Толкачѳв

УДК 535.37+535.338.42

Институт физики НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: lsfm@imaph.bas-net.by

(Поступила 26 июля 2019)

Рассчитана временная кинетика оптически индуцированной анизотропии молекулярных комплексов с неравновесным вращательным распределением, возникающим в процессе их образования в газовой фазе. Показано, что в кинетике релаксации анизотропии появляются затухающие периодические осцилляции, период и амплитуда которых зависят от дополнительных угловых моментов. Дополнительные угловые моменты определяются векторами моментов сил при поступательно-вращательном обмене с учетом закона сохранения полного углового момента молекул, образующих комплекс. С ростом их величины процесс релаксации анизотропии становится в значительной мере промодулированным. Оценка степени модуляции оптической анизотропии и моментов сил при возникновении химических связей может быть использована для выяснения стереодинамики процесса комплексообразования.

Ключевые слова: молекулярный комплекс, вращательно-поступательный обмен, анизотропия поглощения и испускания света, динамика молекулярного вращения.

The time kinetics of the optically induced anisotropy of molecular complexes with a nonequilibrium rotational distribution arising in the process of their formation in the gaseous phase is calculated. It is shown that damped periodic oscillations with the period and amplitude depending on additional angular moments appear in the relaxation kinetics of anisotropy. The additional angular moments are determined by the vectors of the moments of forces in the translational-rotational exchange, taking into account the law of the total angular momentum conservation of the molecules forming the complex. With an increase in their magnitude, the process of orientational relaxation of anisotropy becomes largely modulated. An estimation of the degree of optical anisotropy modulation and the moments of forces while the chemical bonds appear can be used to clarify the stereo dynamics of the complex formation process.

Keywords: molecular complex, rotational-translational exchange, anisotropy of light absorption and emission, dynamics of molecular rotation.

Введение. Для изучения в реальном масштабе времени кинетики вращательной релаксации оптически наведенной анизотропии в молекулярных газах обычно используется фемтосекундная поляризационная спектроскопия. Особенно актуальна такая методика для выяснения стереодинамики химических реакций, в частности, механизмов образования и диссоциации молекулярных комплексов [1—8]. При этом в силу сохранения полного углового момента молекулярного комплекса возникают два источника вращательной неравновесности в распределении по угловым моментам, которые существенно изменяют кинетику релаксационного процесса: вклад дополнительного орбитального момента за счет поступательно-вращательного обмена при образовании химической связи и возмущение исходного вращательного гамильтониана вследствие изменения тензора моментов инерции. Как установлено, для небольших молекул в газах доминирует первый источник неравновесности [1, 4], а для многоатомных молекул энергия образования или разрыва химической связи в значительной

RELAXATION OF THE OPTICAL ANISOTROPY OF MOLECULAR COMPLEXES IN THE GASEOUS PHASE

A. P. Blokhin, V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: lsfm@imaph.bas-net.by)

мере перераспределяется по колебательным степеням свободы и основным становится второй источник неравновесности [9]. В общем случае необходимо учитывать как дополнительный момент, так и перемешивание компонент углового момента при изменении тензора инерции и оценивать их влияние на процесс релаксации анизотропии. В работе [10] с учетом обеих причин образования неравновесности рассчитана оптическая анизотропия для стационарного поляризационного эксперимента. В настоящей работе обобщены имеющиеся результаты, а также рассчитана временная кинетика оптической анизотропии в неравновесных ансамблях молекулярных комплексов в газовой фазе.

Расчет. Если к исходной молекуле с тензором инерции \mathbf{I}_p и угловым моментом \mathbf{J}_p в процессе комплексообразования присоединяется фрагмент и они становятся равными \mathbf{I} и \mathbf{J} , то между старыми и новыми переменными в силу законов сохранения полного углового момента системы должно выполняться соотношение [10]:

$$\mathbf{J} = \mathbf{G}\mathbf{J}_p + \mathbf{L}, \quad (1)$$

где $\mathbf{G} = \mathbf{I}\mathbf{R}(\Xi)/\mathbf{I}_p$, $\mathbf{R}(\Xi)$ — матрица поворота системы главных осей инерции; \mathbf{L} — дополнительный угловой момент, равный сумме орбитальных моментов исходной молекулы и фрагмента:

$$\mathbf{L} = M_p[\mathbf{R}_p \times \mathbf{V}_p] + M_f[\mathbf{R}_f \times \mathbf{V}_f], \quad (2)$$

M_p — масса исходной молекулы; \mathbf{R}_p — вектор, соединяющий центры масс исходной молекулы и комплекса; \mathbf{V}_p — вектор относительной линейной скорости молекулы; M_f , \mathbf{R}_f , \mathbf{V}_f — соответствующие параметры фрагмента. Для молекул с осевой симметрией эллипсоида инерции $I_{p,x} = I_{p,y} = I_{p,\perp}$, $I_x = I_y = I_\perp$, $I_{p,z} \equiv I_{p,\parallel}$, $I_z \equiv I_\parallel$ для сохранения вектора полного углового момента в случае, если дополнительный фрагмент присоединяется вдоль оси z , в соответствии с (1) должны выполняться соотношения [10]:

$$J_x = \frac{I_\perp}{I_{p,\perp}} J_{p,x} + L_x, \quad J_y = \frac{I_\perp}{I_{p,\perp}} J_{p,y} + L_y, \quad J_z = \frac{I_\parallel}{I_{p,\parallel}} J_{p,z}, \quad (3)$$

$$L_x = L_\perp \sin l, \quad L_y = L_\perp \cos l, \quad L_z = 0,$$

$$J_x = J \sin \beta_z \sin \varphi_z, \quad J_y = J \sin \beta_z \cos \varphi_z, \quad J_z = J \cos \beta_z, \quad J = |\mathbf{J}|,$$

где L_\perp — компонента дополнительного углового момента за счет поступательно-вращательного обмена в плоскости xu системы главных осей инерции; l — азимутальный угол его ориентации; β_z и φ_z — полярный и азимутальный углы оси z относительно вектора полного углового момента. Вращательное распределение исходных молекул из больцмановского после образования комплекса становится неравновесным [10]:

$$\rho(J, \beta_z, \varphi_z, L_\perp, l) = (2\pi k T_p)^{-3/2} \prod_{k=x,y,z} (I_{p,k}^{1/2} / I_k^2) \times \exp \left\{ -\frac{1}{2kT} \left(\frac{I_{p,\parallel} J^2 \cos^2 \beta_z}{I_\parallel^2} + \frac{I_{p,\perp} J^2 \sin^2 \beta_z}{I_\perp^2} + \frac{I_{p,\perp} L_\perp^2}{I_\perp^2} - \frac{2I_{p,\perp} J L_\perp \cos(\varphi_z - l)}{I_\perp^2} \right) \right\}. \quad (4)$$

Кинетика процесса ориентационной релаксации анизотропии флуоресценции (или поглощения) [9]

$$r(t) = \frac{2}{5} \langle P_2(\boldsymbol{\mu}_1(0)\boldsymbol{\mu}_2(t)) \rangle = \frac{2}{5} \sum_{k,l=-2}^2 D_{0k}^2(-\Omega_{\boldsymbol{\mu}_1}) C_{kl}^2(t) D_{l0}^2(\Omega_{\boldsymbol{\mu}_2}) \quad (5)$$

определяется компонентами ориентационной корреляционной функции

$$C_{kl}^2(t) = \langle D_{kl}^2(\Delta\Omega(t)) \rangle, \quad (6)$$

$\Omega_{\boldsymbol{\mu}_i}$ — углы ориентации дипольных моментов переходов с поглощением ($\boldsymbol{\mu}_1$) и испусканием (или поглощением второго кванта) ($\boldsymbol{\mu}_2$) в системе главных осей инерции молекул и молекулярного комплекса; $\Delta\Omega(t)$ — углы его поворота за время t ; $D_{ab}^2(\Omega)$ — функции Вигнера второго ранга [11].

Асимптотические значения диагональных элементов этой матрицы $\langle D_{00}^2(\Delta\Omega(\infty)) \rangle$, зависящие от инвариантов вращения, рассчитаны в [10] и найдена оптическая анизотропия $r(\infty)$, измеряемая в стационарном поляризационном эксперименте в газах. Для описания кинетики ориентационной релаксации анизотропии необходимы все компоненты.

Усреднение в (6) выполняется по переменным вращательного фазового пространства — моментам J, J_z, J_z (Z — ось лабораторной системы координат) и канонически сопряженным углам $\varphi_J, \varphi_z, \varphi_z$

с неравновесным распределением (4). Поскольку молекулы с осевой симметрией прецессируют вокруг углового момента $\varphi_J(t) = \varphi_J + Jt/I_{\perp}$ и совершают вращение вокруг собственной оси $\varphi_z(t) = \varphi_z + J_z(I_{\perp} - I_{\parallel})t/I_{\perp}I_{\parallel}$, матрица полного поворота за время t имеет вид

$$D_{kl}^2(\Delta\Omega(t)) = \sum_{n=-2}^2 D_{kn}^2(-\varphi_z, -\beta_z, -\varphi_J) D_{nl}^2(\varphi_J + Jt/I_{\perp}t, \beta_z, \varphi_z + J_z(I_{\perp} - I_{\parallel})t/I_{\perp}I_{\parallel}). \quad (7)$$

В дальнейшем удобно перейти к редуцированным величинам:

$$t^* = t\sqrt{kT/I_{\perp}^*}, \quad J^* = J/\sqrt{I_{\perp}^*kT}, \quad L_{\perp}^* = L_{\perp}/\sqrt{I_{\perp}^*kT}, \quad I_{\perp}^* = I_{\perp}^2/I_{p,\perp}, \quad I_{\parallel}^* = I_{\parallel}^2/I_{p,\parallel}.$$

Здесь t^* , J^* , L_{\perp}^* — безразмерные величины; I_{\perp}^* , I_{\parallel}^* имеют размерность моментов инерции (далее звездочки опущены). Усреднение выполняется по вращательным переменным $J_z, J, J_z, \varphi_z, \varphi_J, \varphi_z, l$ молекулярного ансамбля. Оставшаяся переменная L_{\perp} представляет собой компоненту дополнительного момента, перпендикулярную вектору, соединяющему центры масс молекулы и фрагмента, и является для рассматриваемой модели единственной переменной, определяющей интенсивность поступательно-вращательного обмена. Поэтому эту переменную можно считать варьируемым параметром и оценить влияние L_{\perp} на ход ориентационной релаксации вращательно неравновесного ансамбля молекулярных комплексов. Усреднение в (7) по всем переменным, кроме J, β_z , можно выполнить аналитически:

$$\begin{aligned} \langle D_{kl}^2(\Delta\Omega(t)) \rangle &= \delta_{kl} \left(\frac{2(1+\bar{b})}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^1 du \int_0^{\infty} J^2 dJ I_0(JL_{\perp}(1-u^2)^{1/2}) \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{1}{2} [J^2(1+\bar{b}u^2) - L_{\perp}^2] \right\} \sum_{n=-2}^2 (d_{nk}^2(\beta_z))^2 \cos((n+kbu)Jt), \end{aligned} \quad (8)$$

где $I_0(x)$ — модифицированная функция Бесселя [12]; $\bar{b} = (1 - \chi_p)/(1 - \chi)^2 - 1$, $u = \cos\beta_z$, $\chi_p = 1 - I_{p\parallel}/I_{p\perp}$, $\chi = 1 - I_{\parallel}/I_{\perp}$. Параметры χ_p, χ , изменяясь от -1 ($I_{\parallel} = 2L_{\perp}$) для плоских молекул до 1 ($I_{\parallel} = 0$) для линейных ротаторов, определяют весь диапазон изменения формы эллипсоидов инерции молекул от сплюснутых до вытянутых. После подстановки (8) в (5) можно получить выражение для временной кинетики анизотропии

$$\begin{aligned} r(t) &= \frac{2}{5} \left(\frac{2(1+\bar{b})}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^1 du \int_0^{\infty} J^2 dJ I_0(JL_{\perp}(1-u^2)^{1/2}) \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{1}{2} [J^2(1+\bar{b}u^2) - L_{\perp}^2] \right\} \sum_{n,k=-2}^2 (d_{nk}^2(\beta_z))^2 \cos((n+kbu)Jt) d_{k0}^2(\Theta_{\mu_a}) d_{k0}^2(\Theta_{\mu_e}) \cos(\Psi_{\mu_a} - \Psi_{\mu_e}). \end{aligned} \quad (9)$$

Результаты и их обсуждение. На рис. 1—3 представлены рассчитанные временные кинетики оптической анизотропии $r_{ik}(t)$ в зависимости от дополнительных угловых моментов L_{\perp} и ориентаций дипольных моментов переходов с поглощением (i) и испусканием света (k) вдоль главных осей инерции комплекса $i, k = x, y, z$. Поскольку существует симметрия относительно перестановки осей $r_{ik}(t) = r_{ki}(t)$, в силу осевой симметрии $r_{xk}(t) = r_{yk}(t)$ имеются только четыре независимых варианта: $r_{zz}(t)$, $r_{xx}(t)$, $r_{xz}(t)$, $r_{xy}(t)$.

Кинетические зависимости анизотропии $r_{ik}(t)$ на рис. 1 рассчитаны для случая, когда к плоскости исходной молекулы присоединяется молекулярный фрагмент, а на рис. 2 — для вытянутых эллипсоидов инерции исходных молекул и молекулярных комплексов. На рис. 3 эти зависимости приведены для случая, когда после присоединения фрагмента сплюснутый эллипсоид инерции исходной молекулы становится вытянутым.

Поскольку температуры для поступательного и вращательного движения изначально равны, средняя величина момента сил и, соответственно, дополнительного углового момента L_{\perp} должна быть сравнима с величиной средних J_p, J , т. е. ~ 1 и выше. Для сравнения на рис. 1, a —3, a также приведены зависимости $r_{ik}(t)$ для случаев, когда образование молекулярных комплексов происходит без дополнительных моментов сил $L_{\perp} = 0$ в перпендикулярных к оси z направлениях, но с изменением тензоров инерции. На рис. 1, b —3, b приведены кинетики анизотропии для $L_{\perp} = 1$. Как видно, по сравнению со случаем на рис. 1, a —3, a предельно мягкого взаимодействия без поступательно-вращательного обмена энергия изменяется практически только наклон кривых на начальных этапах релаксации анизотропии. При дальнейшем усилении обмена и росте дополнительного момента ($L_{\perp} = 3$ (рис. 1, v —3, v) и $L_{\perp} = 5$ (рис. 1, z —3, z)) возникает любопытное явление — в ходе ориентационной релаксации появляются затухающие осцилляции, период которых связан с величиной L_{\perp} .

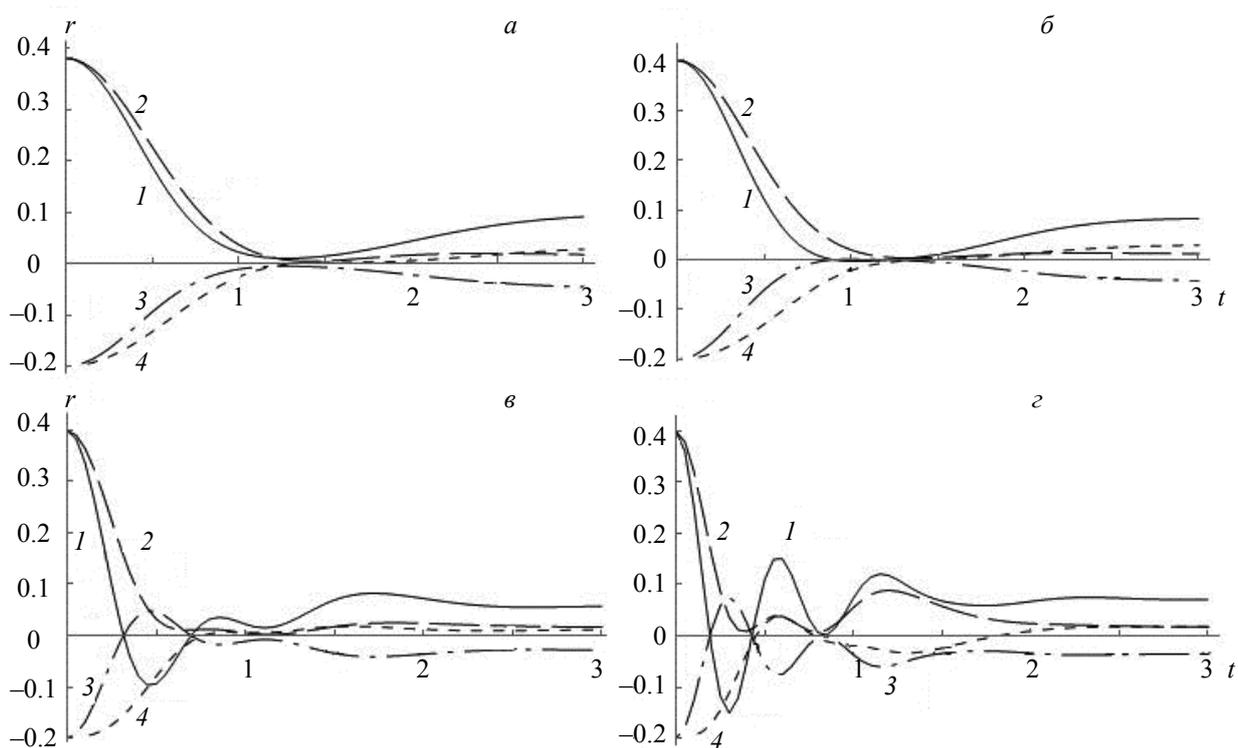


Рис. 1. Кинетика анизотропии $r_{ik}(t)$ молекулярных комплексов при изменении параметров инерции $\chi_p = -1$ на $\chi = -0.9$ в зависимости от дополнительного углового момента $L_{\perp} = 0$ (а), 1 (б), 3 (в) и 5 (г) для ориентаций моментов переходов $r_{zz}(t)$ (1), $r_{xx}(t)$ (2), $r_{xz}(t)$ (3) и $r_{xy}(t)$ (4)

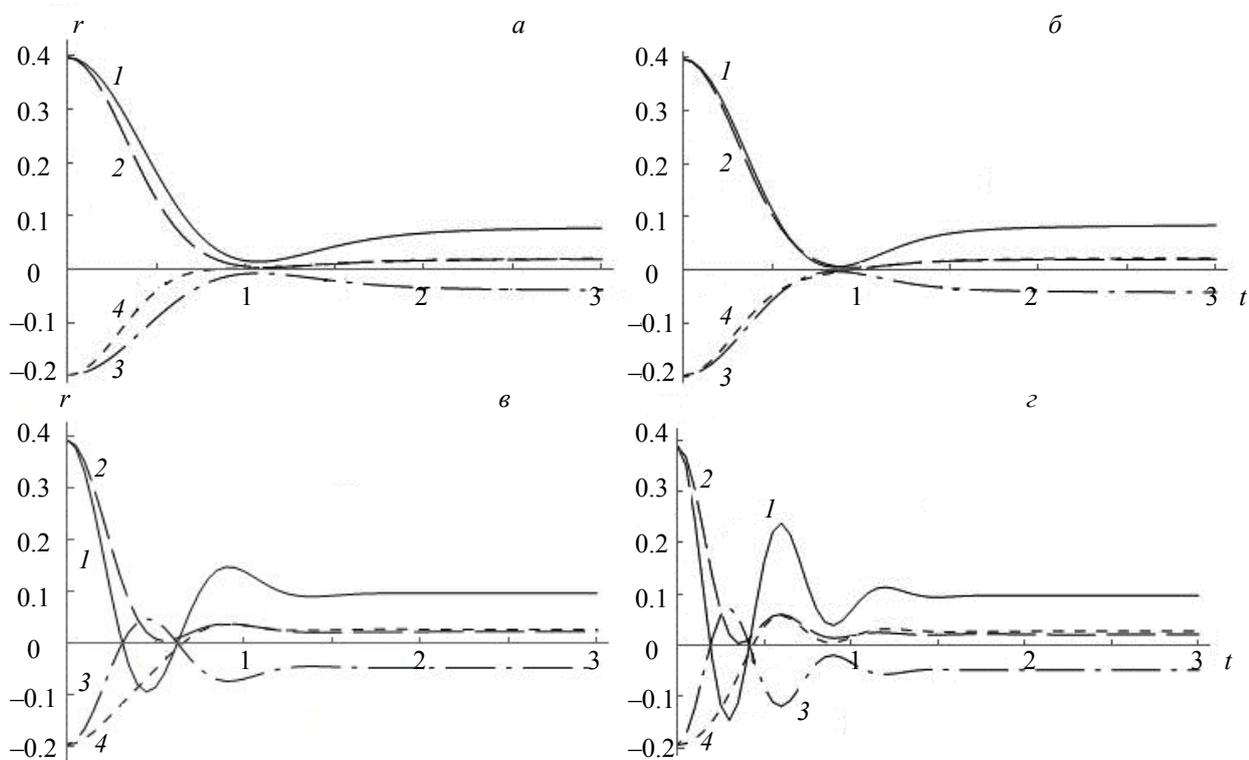


Рис. 2. Кинетика анизотропии флуоресценции $r_{ik}(t)$ при изменении параметров инерции $\chi_p = 0.5$ на $\chi = 0.9$; обозначения, как на рис. 1

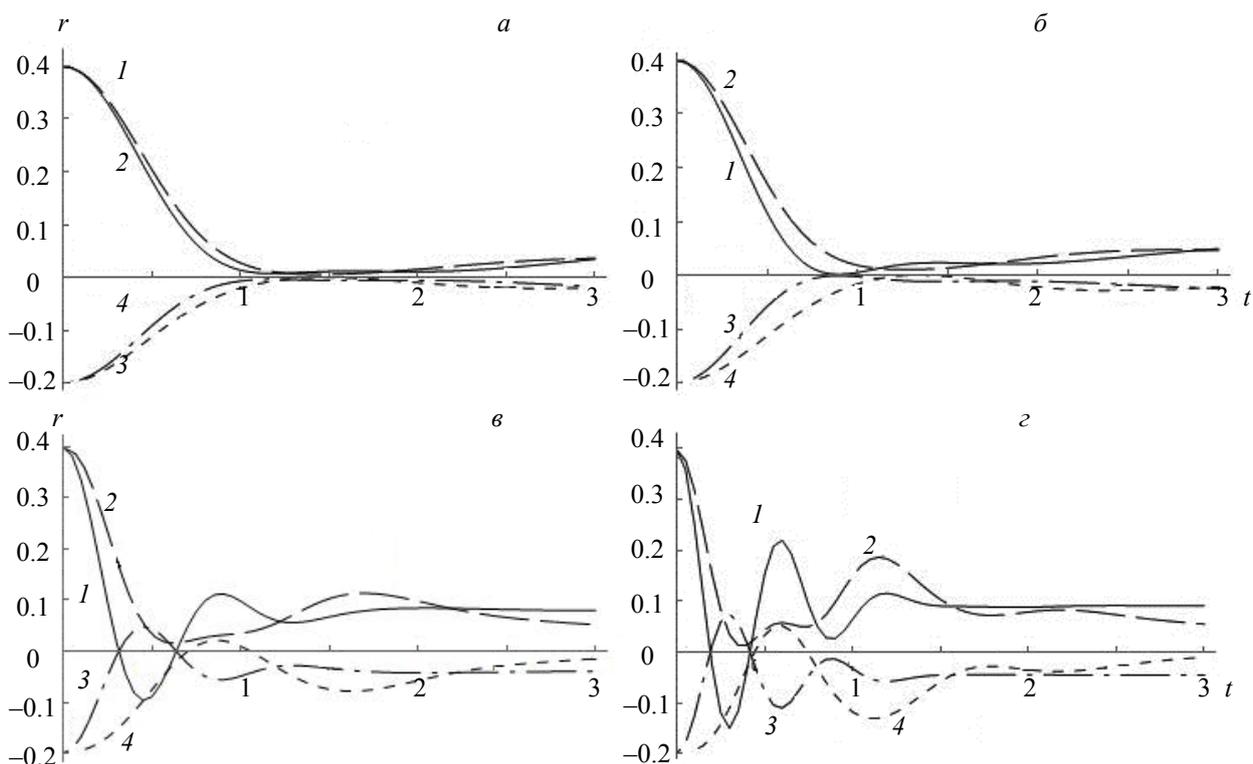


Рис. 3. Кинетика анизотропии флуоресценции $r_{ik}(t)$ при изменении параметров инерции $\chi_p = -0.3$ на $\chi = 0.3$; обозначения, как на рис. 1

Фактически релаксационный процесс оказывается промодулированным с частотой, отражающей величину передаваемого кинетического импульса перпендикулярно вектору, соединяющему центры масс молекулы и фрагмента, т. е. степень модуляции определяется моментом сил. Обнаружение таких затухающих биений может быть использовано для изучения процесса образования химических связей. Причем этот эффект проявляется во всем диапазоне изменений эллипсоидов инерции молекул как для плоских, так и для вытянутых молекулярных волчков, а также при изменении формы эллипсоида инерции. Интересным также представляется тот факт, что анизотропия флуоресценции в процессе релаксации может менять знак. Для параллельных моментов переходов в поглощении и испускании анизотропия, начинаясь с положительных значений, может поменять знак на отрицательный. Для перпендикулярных моментов и отрицательных вначале значений анизотропия, наоборот, может стать положительной.

Заключение. Структуру молекулярных комплексов изучают при охлаждении в сверхзвуковых струях методами фемтосекундной поляризационной спектроскопии, измеряя периоды повторения когерентного вращательного эха [13—15]. Найденные периоды позволяют определить с большой точностью вращательные постоянные и выяснить структуру образовавшихся ван-дер-ваальсовых комплексов. При этом форма отклика фактически обычно не рассматривается. Рассчитанные кинетические зависимости анизотропии определяют огибающую такого поляризационного отклика молекулярной системы. Появление модуляции в них из-за интенсивного поступательно-вращательного обмена может дать информацию не только о вращательных постоянных, но и о стереодинамике комплексообразования.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18А3-024).

-
- [1] **J. S. Baskin, A. H. Zewail.** *J. Phys. Chem.*, **105** (1994) 3337—3351
- [2] **U. Marvet, M. Dantus.** *Chem. Phys. Lett.*, **245** (1995) 393—399
- [3] **U. Marvet, Q. Zhang, E. J. Brown, M. Dantus.** *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 4415—4442
- [4] **J. S. Baskin, A. H. Zewail.** *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 3680—3692
- [5] **A. P. Blokhin, M. F. Gelin.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 5583—5586
- [6] **А. П. Блохин, М. Ф. Гелин.** *Опт. и спектр.*, **88**, № 5 (2000) 806—813 [**A. P. Blokhin, M. F. Gelin.** *Opt. Spectrosc.*, **88**, N 5 (2000) 806—813]
- [7] **A. P. Blokhin, M. F. Gelin.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 3356—3364
- [8] **А. П. Блохин.** *Журн. прикл. спектр.*, **80**, № 3 (2013) 58—64 [**A. P. Blokhin.** *J. Appl. Spectr.*, **80**, N 1 (2013) 54—60]
- [9] **A. P. Blokhin, M. F. Gelin, I. I. Kalosha, S. A. Polubisok, V. A. Tolkachev.** *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 978—993
- [10] **А. П. Блохин.** *Журн. прикл. спектр.*, **85**, № 6 (2018) 879—885 [**A. P. Blokhin.** *J. Appl. Spectr.*, **85**, N 6 (2018) 1006—1012]
- [11] **Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский.** *Квантовая теория углового момента*, Ленинград, Наука (1975)
- [12] **М. Абрамовиц, И. Стиган.** *Справочник по специальным функциям*, Москва, Наука (1979)
- [13] **M. Felker, A. H. Zewail.** *Femtochemistry*, **1** (1995) 193—260
- [14] **V. V. Matylitsky, C. Riehn, M. F. Gelin, B. Brutschy.** *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 10553—10562
- [15] **C. Riehn, V. V. Matylitsky, M. F. Gelin, B. Brutschy.** *Mol. Phys.*, **103** (2005) 1615—1621