

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА В ВИБРОННЫХ СПЕКТРАХ И КВАНТОВАЯ ФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРЕМА

В. А. Толкачёв

УДК 539.194

Институт физики НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 22 июня 2021)

Показано, что соотношения для определения чисто электронного перехода из диффузных спектров поглощения или испускания, полученные в предположении микрообратимости оптических вибронных переходов, следуют и из квантовой флуктуационной теоремы.

Ключевые слова: чисто электронный переход, квантовая флуктуационная теорема, электронный спектр, вибронный спектр, микрообратимость, адиабатичность.

It is shown that relations for the determination of pure electronic transition from diffuse absorption and emission spectra, obtained when assuming the microreversibility of vibronic transitions, also derive from the quantum fluctuation theorem.

Keywords: pure-electronic transition, quantum fluctuation theorem, electronic spectra, vibronic spectra, microreversibility, adiabaticity.

Соотношение Кеннарда—Степанова между молекулярными спектрами поглощения и флуоресценции в равновесных, термализованных средах получено еще в 1920-х гг. [1—3]. В свое время оно не нашло применения и было возвращено в практику спектроскопии Б. И. Степановым лишь в 1950-х гг. [4, 5] и использовалось достаточно широко (см., например, [6—10]). Соотношение связывает интегральные вероятности оптических переходов (коэффициенты Эйнштейна) с поглощением $P_a(\nu)$ и с испусканием $P_e(\nu)$ фотонов частоты ν :

$$P_e(\nu)/P_a(\nu) = C \exp(-h\nu/kT), \quad (1)$$

где C — постоянная, не зависящая от частоты. Ранее было показано [11], что в основе зеркальности спектров поглощения и флуоресценции молекул лежит равенство коэффициентов Эйнштейна:

$$P_e(\nu_0 - \nu) = P_a(\nu - \nu_0), \quad (2)$$

где ν_0 — ось симметрии и частота чисто электронного перехода.

Из (1) и (2) следует [4, 12—14]:

$$\ln \frac{P(\nu_0 + \Delta\nu)}{P(\nu_0 - \Delta\nu)} = \pm h\Delta\nu / kT, \quad (3)$$

где $\Delta\nu = |\nu - \nu_0|$, “+” — для поглощения, “–” — для испускания. Соотношения (3) дают возможность

DETERMINATION OF PURE ELECTRONIC TRANSITION IN VIBRONIC SPECTRA AND QUANTUM FLUCTUATION THEOREM

V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by)

определения ν_0 лишь по одному, абсорбционному или эмиссионному, спектру, если спектры поглощения и испускания зеркально симметричны. Однако в эксперименте даже для соединений, имеющих достаточно симметричные спектры, не получено полного совпадения кривых (3) для спектров поглощения и испускания, как и совпадения частот того же чисто электронного (вертикального) перехода ν_0 . При обычно наблюдаемой качественной зеркальности спектров у люминесцирующих молекул, тем более нелюминесцирующих, для соотношений (2) и (3) основания отсутствуют. Поэтому в случае диффузных электронно-колебательных спектров за ν_0 принималась даже частота максимума спектра, что сопряжено с большой погрешностью.

Задача достоверного определения положения чисто электронного перехода хромофоров независимо от степени зеркальности спектров поглощения и испускания, даже у нелюминесцирующих веществ, по их диффузному вибронному спектру рассмотрена с привлечением гипотезы обратимости вероятности переходов на элементарном микроуровне [15, 16]. В квантовой механике вероятность перехода между двумя элементарными, невырожденными состояниями под влиянием внешнего возмущения не зависит от направления перехода. Однако невырожденность элементарных комбинирующих в отдельных квантовых вибронных переходах состояний для сложных многоатомных молекул, по-видимому, недоказуема. Учитывая множественность состояний, движений и взаимодействий в них, можно предполагать снятие вырождения подавляющего большинства состояний внутренними возмущениями. Экспериментальная проверка следствий такого предположения может подтвердить его корректность. Одним из таких тестов является вытекающий из него метод определения частоты чисто электронного перехода по диффузным вибронным спектрам поглощения или испускания, проведенный в последние годы на широком наборе молекулярных и надмолекулярных структур [15—26]. Во всех случаях при однородных хромофорных центрах и термически равновесных условиях исходного состояния их спектры в области чисто электронного перехода удовлетворяли соотношениям в поглощении

$$\ln \frac{P_a(\nu_0 + \Delta\nu)}{P_a(\nu_0 - \Delta\nu)} = h\Delta\nu / kT \quad (4)$$

и в испускании

$$\ln \frac{P_e(\nu_0 + \Delta\nu)}{P_e(\nu_0 - \Delta\nu)} = -h\Delta\nu / kT, \quad (5)$$

идентичным по форме (3). Соотношение (4) полностью совпадает со следующим из квантовой флуктуационной теоремы, в котором переходы системы под влиянием внешнего возмущения из термически равновесного состояния в состояние, смещенное по энергии на E_0 , происходят с флуктуациями энергий конечного состояния на e , вероятность которых определяется соотношением [27—30]:

$$\ln \frac{P(e)}{P(-e)} = e / kT. \quad (6)$$

Выражения (4) и (6) полностью совпадают, поскольку $h\Delta\nu = e$, $h\nu_0 = E_0$, $P(\nu_0 + \Delta\nu) = P(E_0 + e) = P(e)$, $P(\nu_0 - \Delta\nu) = P(E_0 - e) = P(-e)$. Различаются по форме лишь (5) и (6), так как (5) характеризует испускание и в нем, соответственно, изменяется знак e флуктуаций. Природа e в нашем случае ясна — это взаимодействие активной в оптическом переходе системы с термостатом. В роли “термостата” выступает ансамбль атомов, ядер, на которых локализован лабильный в переходе ансамбль электронов, — “система”. Этот термостат имеется даже у простой многоатомной молекулы. Поэтому соотношения (4) и (5), т. е. (6), наблюдаются даже в газовой фазе для свободных молекул [15, 17]. Показано, что такое разделение и взаимосвязь свойственны не только молекулам и надмолекулярным структурам, но и молекулярным, примесным кристаллам и кристаллам с однородными центрами окрашивания, сформированными высокоэнергетическим облучением, F -центрам [16, 20, 24], квантовым точкам и наноструктурам [16, 24], где имеется однородная лабильная (под)система электронов, локализованная на медленной структуре ядер, т. е. комплекс система+термостат. Положительные результаты экспериментального тестирования соотношений (4) и (5) [15—26] являются достаточно объемным подтверждением общности приведенной формы квантовой флуктуационной теоремы. Соответственно, для систем, удовлетворяющих условию (6) при известном спектре флуктуаций, но неизвестной “чистой” энергии E_0 , можно использовать тестированный метод нахождения ν_0 .

-
- [1] **E. H. Kennard.** Phys. Rev., **11** (1918) 29
 - [2] **E. H. Kennard.** Phys. Rev., **28** (1926) 672
 - [3] **E. Merriitt.** Phys. Rev., **28** (1926) 684
 - [4] **Л. П. Казаченко, Б. И. Степанов.** Опт. и спектр., **2** (1957) 339
 - [5] **Б. И. Степанов.** Докл. АН СССР, **112** (1957) 839
 - [6] **М. Н. Аленцев, Н. А. Пахомычева.** Опт. и спектр., **12** (1962) 563
 - [7] **R. L. Van Metter, R. S. Кнох.** Chem. Phys., **12** (1976) 333—340
 - [8] **Л. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикулик.** Журн. прикл. спектр., **12** (1970) 471
 - [9] **А. Н. Рубинов, В. И. Томин.** Опт. и спектр., **25** (1970) 1082
 - [10] **Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, В. А. Толкачев.** Опт. и спектр., **16** (1964) 171
 - [11] **Д. И. Блохинцев.** ЖЭТФ, **9**, 459 (1939)
 - [12] **Б. И. Степанов, Л. П. Казаченко.** Докл. АН СССР, **112** (1957) 1027
 - [13] **И. Домби, И. Кечкемети, Л. Козма.** Опт. и спектр., **18** (1965) 710
 - [14] **В. А. Толкачев.** Опт. и спектр., **20** (1966) 982—988
 - [15] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **84**, № 4 (2017) 648—654 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **84** (2017) 668—673]
 - [16] **V. A. Tolkachev, A. P. Blokhin.** Sci. J. Anal. Chem., **7** (2019) 76—82
 - [17] **В. А. Толкачев.** Докл. НАН Беларуси, **61**, № 50 (2017) 50—55
 - [18] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 5 (2018) 740—744 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 845—849]
 - [19] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 2 (2018) 199—204 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 220—224]
 - [20] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **86**, № 3 (2019) 464—467 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **86** (2019) 504—507]
 - [21] **V. A. Tolkachev.** SCIREA J. Phys., **5**, N 4 (2020) 69—79
 - [22] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **87**, № 3 (2020) 499—504 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **87** (2020) 525—530]
 - [23] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **87**, № 6 (2021) 1005—1009 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **87** (2021) 1131—1134]
 - [24] **V. A. Tolkachev.** Am. J. Appl. Chem., **8**, N 5 (2020) 121—125
 - [25] **V. A. Tolkachev.** IJISSET, **6**, N 5 (2020) 6—9
 - [26] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **88**, № 3 (2021) 471—477
 - [27] **J. Kurchan.** A Quantum Fluctuation Theorem. arXiv:cond-mat/0007360v2 [cond-mat.stat-mech] 16 Aug. 2001
 - [28] **P. Talkner.** Phys. Rev. E, **77** (2008) 051131
 - [29] **J. Aberg.** Phys. Rev., **8** (2018) 011019
 - [30] **H. Kwon, M. S. Kim.** Phys. Rev., **9** (2019) 031029