

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.37

DOI: 10.17223/00213411/68/3/2

Вычисление матричных элементов оператора неадиабатичности с учетом эффекта ангармоничности молекулярных колебаний*Л.И. Валиулина¹, Р.Р. Валиев¹, Р.Т. Насибуллин¹,
Б.С. Мерзликин¹, В.П. Тугульдурова¹, В.Н. Черепанов¹¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

Проведены оценки ангармонических поправок для акцептирующих и промотирующих мод в молекуле тетраокса[8]циркулена. Оценки проводились для характеристических мод, соответствующих валентному колебанию X–H-связей, деформационному колебанию и валентному колебанию C–C-связи. Определено, что вклад ангармонических поправок наиболее выражен для промотирующих мод. Установлено, что в молекуле тетраокса[8]циркулена только 2 моды относятся к акцептирующим модам и 8 мод являются промотирующими. Для данных мод вклад ангармонических поправок от смешанных производных потенциальной энергии по нормальным координатам незначителен, что позволяет использовать при расчетах константы скорости внутренней конверсии приближение не взаимодействующих мод. В рамках теории возмущений первого порядка получены выражения для расчета константы скорости внутренней конверсии с учетом ангармонизма.

Ключевые слова: тетраокса[8]циркулен, акцептирующая мода, промотирующая мода, фотофизические процессы, константа скорости внутренней конверсии, ангармонизм, теория возмущений.

Введение

Константы скоростей электронных переходов между электронными состояниями молекул играют ключевую роль в оценке квантового выхода фотофизических процессов [1–4]. В частности, знание констант скоростей флуоресценции и безызлучательных электронных переходов позволяет оценить квантовый выход флуоресценции, который является основным параметром, определяющим перспективность применения молекул в качестве источников излучения. Важно отметить, что константа скорости внутренней конверсии, определяющая безызлучательный перенос энергии из возбужденного электронного состояния в колебательные состояния среды или в колебания молекулы в конечном электронном состоянии без изменения спина, является наиболее сложной для вычисления [5].

Возбужденные моды, участвующие в процессе внутренней конверсии, делятся на два типа: акцептирующие и промотирующие [6]. Акцептирующие моды вносят значительный вклад во франк-кондоновский фактор, тогда как промотирующие моды влияют на матричные элементы оператора неадиабатичности между ядерными волновыми функциями начального и конечного электронных состояний. В ходе неоднократных исследований [6–9] установлено, что в процессе внутренней конверсии промотирующими являются моды с высокой частотой ($\omega \geq 3000 \text{ см}^{-1}$) и малым значением фактора Хуанга – Риса ($\nu \approx 0$), в то время как акцептирующие моды характеризуются частотой в пределах от 400 до 1700 см^{-1} и имеют большие значения фактора Хуанга – Риса ($\nu \approx 0.1-1$).

Для точного вычисления константы скорости внутренней конверсии необходимо учитывать ряд важных эффектов, включая ангармоничность колебаний, эффект Душинского и эффект Герцберга – Теллера [10, 11]. Среди перечисленных эффектов наиболее значимым является эффект ангармоничности. Одним из популярных способов учета эффекта ангармоничности является модель Морзе, которая хорошо подходит для учета ангармоничности колебаний двухатомных молекул [12]. В 2021 г. было продемонстрировано [13], что модель Морзе является также оптимальной для учета эффекта ангармоничности высокочастотных валентных колебаний ($\sim 3300 \text{ см}^{-1}$), связанных с X–H-связями (где X = N, O или C), в многоатомных молекулах. Однако модель является уже менее эффективной для колебаний, связанных с изменением длин внутренних связей за счет растяжения

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10081).