

ОСОБЕННОСТИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А.П. Блохин, В.А. Толкачев

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

E-mail: lsfm@imaph.bas-net.by

Поляризационная спектроскопия в газовой фазе широко используется для исследования процессов ориентационной релаксации и определения структуры молекулярных комплексов, как при фемтосекундном лазерном возбуждении, так и в стационарных условиях. При этом обычно предполагается, что ансамбль образующихся продуктов имеет больцмановское вращательное распределение. Однако в силу законов сохранения вектора полного углового момента в отсутствии столкновений это распределение принципиально не может быть равновесным. Проявление вращательной неравновесности в оптически индуцированной анизотропии – хорошо установленный факт для процессов фотодиссоциации молекул.

В данном исследовании изучена ориентационная релаксация анизотропия флуоресценции молекулярных комплексов с неравновесным вращательным распределением в бесстолкновительных условиях в зависимости от характеристик и структуры образующихся молекулярных комплексов. Например, ниже на рисунках представлены рассчитанные временные зависимости анизотропии флуоресценции $r(t)$ при фемтосекундном возбуждении. Время t в единицах пропорциональных средним периодам молекулярного вращения $\sqrt{I_x/kT}$, I_x – момент инерции вдоль одной из главных осей x, y, z . Предполагается, что к плоской исходной молекуле присоединяются дополнительные фрагменты и плоские исходные молекулы превращаются в молекулярные волчки с параметром $\chi_c = 1 - I_{c,z}/I_{c,x}$ ($I_{c,x}, I_{c,z}$ – главные моменты инерции образовавшегося комплекса). Как видно из рисунков, кинетика ориентационной релаксации без образования комплекса (кривые 1 на графиках) существенно отличается от кинетики релаксации анизотропии молекулярных комплексов. Особенно это становится заметным по мере того как комплекс становится все более вытянутым с присоединением все более тяжелых фрагментов (кривые 2, 3, 4). При $t \leq 1$, когда траектории молекулярного вращения не успевают разойтись начальный наклон кривых различается мало. Самые значительные изменения происходят на стадии после нескольких поворотов молекулярного комплекса, когда анизотропия выхо

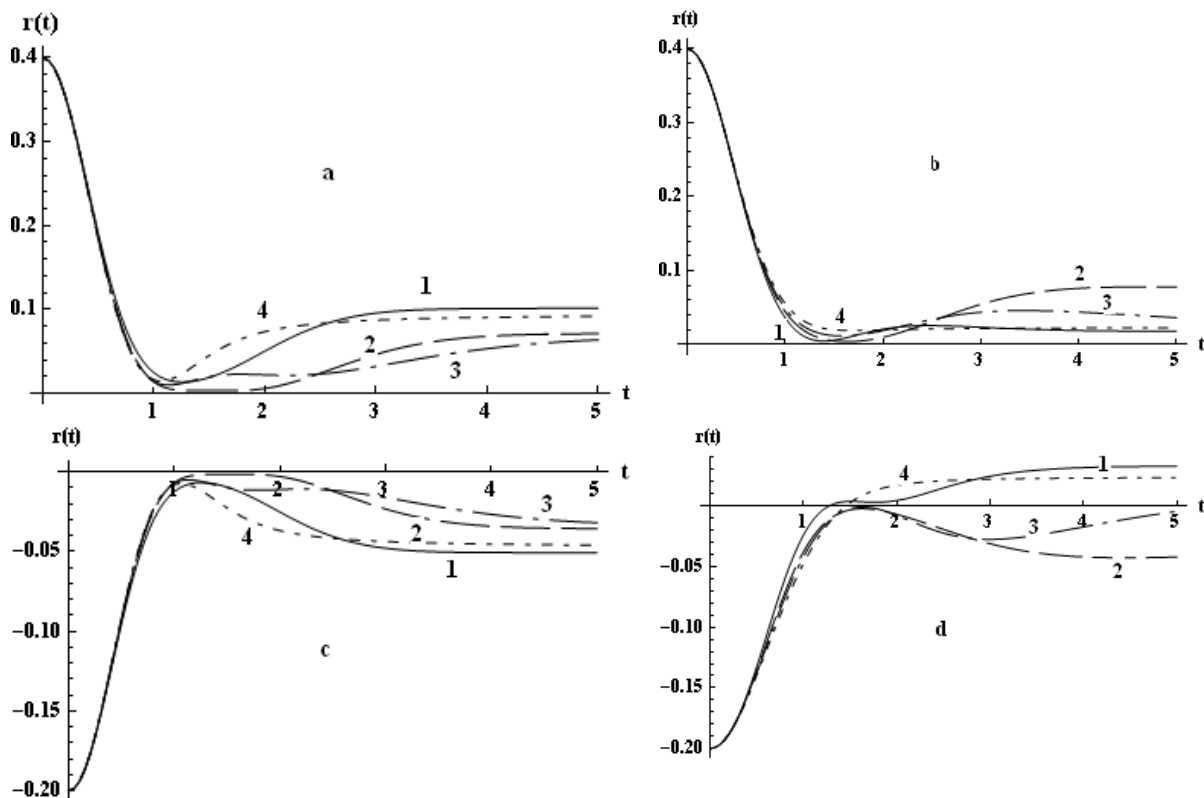


Рис. 1. Ориентационная релаксация анизотропии флуоресценции $r(t)$ для моментов переходов с поглощением и испусканием соответственно вдоль осей x, y, z и параметров инерции комплекса $\chi_c = 1 - I_{c,z} / I_{c,x}$. (a) – zz , (b) – xx , (c) – zx , (d) – xy ; 1 - $\chi_c = -1$, 2 - $\chi_c = -0.5$, 3 - $\chi_c = 0.1$, 4 - $\chi_c = 0.9$

дит на стационарное значение $r(\infty)$ обусловленное существованием постоянных проекций моментов переходов на сохраняющийся вектор полного углового момента. Как видно из графиков, анизотропия молекулярных комплексов существенно отличается от предельных значений для исходных молекул. Причем для перпендикулярных ориентаций моментов переходов с поглощением и испусканием света (рис. 1, c, d), значения анизотропии будучи отрицательными в начальный момент времени, в дальнейшем могут даже менять знак в зависимости от инерционных параметров образовавшегося комплекса.

Изучение ориентационной релаксации анизотропии люминесценции или дихроизма поглощения вращательно неравновесного ансамбля молекулярных комплексов позволяет получать информацию о структуре комплексов и процессе их образования.