

分子聚合物中间态耦合振动预离解理论*

向 天 翔

南京大学化学系化学物理实验室, 南京, 210008

1989年4月29日收到

本文中提出分子聚合物中间态耦合振动预离解理论。其中明确提出了分子中间态在诱导分子聚合物振动预离解过程中的重要作用, 并由此建立了统计动力学模型以定性和半定量地描述和解释各种分子聚合物的实验峰宽效应。文中还讨论了各种耦合机制对分子聚合物能级结构和态弛豫过程的影响。

PACC: 3450E; 3370

一、引 言

分子红外光谱对于研究分子结构、各种物理和化学问题具有重大的理论和应用价值。该领域一个悬而未决的难题是解释实验上观察到的各种氢键缔合分子和其它分子聚合物的吸收峰加宽效应的起源^[1-3]。这种增宽效应难以用 Doppler 增宽和转动结构来解释。在较早的年代, Stepanov^[4] 提出了振动预离解的概念以解释所观察到的实验现象, 然而继后的各种近似量子力学理论模型计算^[5-6]发现预离解效应是可以忽略的。十几年前该问题的理论探讨已在 Coulson 和 Robertson 的文章中^[7]作了适当的评价。继后, 围绕着分子振动预离解对峰加宽贡献的理论和实验研究一直十分活跃^[1,2,7-9]。理论上, Jortner 及合作者对同核和异核双原子之间以及和惰性原子的二聚合物的振动预离解过程的研究^[9], 揭示了重要的能隙规则。并发现, 对于 $I_2 \cdots He$ 这类 Van der Waals 分子, 实验所观察到的扩散峰是起源于该类分子聚合物的预离解过程。Ewing^[7] 提出了著名的 Franck-Condon 重叠规则, 即只有当表征束缚态的分子聚合物 $X-H \cdots Y$ 和表征连续态的分子离解产物 $X-H + Y$ 的波函数之间的 Franck-Condon 重叠积分大时, 该振动预离解过程才能有效地进行。虽然这些研究有助于认识分子预离解过程, 但是仍然未能满意地解释各种实验现象, 特别是实验所观察到的峰加宽效应($1-100\text{cm}^{-1}$ 数量级)。本文将提出一个理论模型, 其中提出了分子中间态和分子内能量重新分布对分子聚合物振动预离解过程的决定性影响的概念, 理论结果能较圆满地解释实验现象。

二、分子聚合物模型

考虑一个分子聚合物模型系统, $X-H \cdots Y$, 其中 $X-H$ 和 Y 是两个分子实体。例

* 国家科学技术委员会资助的课题。

如对于 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{H}-\text{F}$ 聚合物, $\text{H}-\text{X}$ 是 $\text{H}-\text{F}$, Y 是 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$. 对于一个 N 原子分子聚合物, 定义 $\bar{N} = 3N - 6$ 个内部价键位移 $Q_i (i = 1, 2, \cdots, \bar{N})$ 和对应的共轭动量 $P_i (i = 1, 2, \cdots, \bar{N})$. 这些内部坐标又能细分为三类: (1) $\text{X}-\text{H}$ 键拉伸振动 (R_1, P_1) ; (2) $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 分子间氢键运动 (R_2, P_2) ; (3) 除了以上两类坐标以外的分子聚合物各振动和内转动 $(Q_s, P_s), s = 3, 4, \cdots, \bar{N}$. 分子聚合物势能 $V(R_1, R_2, \{Q_s\})$ 可以表示为以下形式:

$$V(R_1, R_2, \{Q_s\}) = V_1(R_1) + V_2(R_2) + V_3(\{Q_s\}) + W_1(R_1, R_2) + W_2(R_2, \{Q_s\}) + W_3(R_1, \{Q_s\}), \quad (1)$$

式中 $W_1(R_1, R_2)$ 和 $W_2(R_2, \{Q_s\})$ 分别表示 X 和 Y 与相邻氢键的非谐相互耦合, $W_3(R_1, \{Q_s\})$ 代表非相邻分子 (或分子基团) X 和 Y 经分子间键或空间取向而引发的相互作用. 后者与前两者相比, 代表一种更弱的分子间非谐微扰. 分子聚合物动能可以表示成

$$T(P_1, P_2, \{P_s\}) = T(P_1, P_2) + T'(\{P_s\}) + T''(P_1, P_2, \{P_s\}), \quad (2)$$

式中

$$T(P_1, P_2) = \sum_{ij} G_{ij} P_i P_j, \quad (2a)$$

$$T'(\{P_s\}) = \sum_{i,j=3}^{\bar{N}} G_{ij} P_i P_j, \quad (2b)$$

$$T''(P_1, P_2, \{P_s\}) = \sum_{i=3}^{\bar{N}} G_{ii} P_1 P_i + \sum_{j=3}^{\bar{N}} G_{jj} P_2 P_j, \quad (2c)$$

G_{ij} 是熟知的分子聚合物质量 $\hat{G}$ 矩阵的矩阵元. 总的 Hamiltonian 因此可以表示成

$$H = H_0 + W, \quad (3)$$

式中

$$H_0 = T(P_1, P_2) + T'(\{P_s\}) + V_1(R_1) + V_2(R_2) + V_3(\{Q_s\}), \quad (3a)$$

$$W = T''(P_1, P_2, \{P_s\}) + W_1(R_1, R_2) + W_2(R_2, \{Q_s\}) + W_3(R_1, \{Q_s\}). \quad (3b)$$

由于 W 只是包括了对于 H_0 的微扰, 能用 H_0 的本征函数 $|1, \xi, \{n\}\rangle$ 作为下文讨论的零级态函数, 其中 1 为对应 $\text{X}-\text{H}$ 键拉伸振动 (R_1, P_1) 的量子数, ξ 为对应 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 分子间键运动的量子数, 它可以取分立整数值 m (对应束缚态) 或实数值 λ (对应离解后的相对平动连续态), $\{n\}$ 为对应除以上两类振动以外的分子聚合物振动和内转动 (Q_s, P_s) 的一组量子数.

如果用 $|i\rangle$ 代表总 Hamiltonian 的精确态函数, 其中 $\{i\}$ 是一组表征该精确态函数的量子数, 零级近似非静止态函数 $|1, \xi, \{n\}\rangle$ 可以表示成

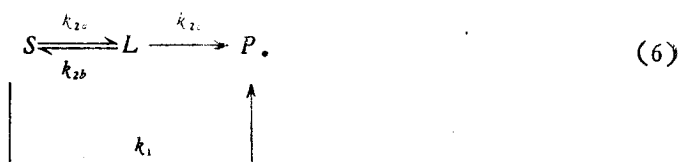
$$|1, \xi, \{n\}\rangle = \sum_{(i)} C_{(i)} |i\rangle. \quad (4)$$

由此可见, 如果激发光源的频谱 $(\Delta\nu)$ 足够的宽, 即 $\Delta\nu \cdot \rho > 1$ (ρ 为态密度), 分子聚合物可以吸收一个红外光子而跃迁到零级非静止振动激发态,

$$|0, m, \{n\}\rangle + h\nu \rightarrow |1, m, \{n\}\rangle. \quad (5)$$

三、动力学统计描述

在红外吸收光谱和其它振动预离解实验中,如果激发能 $h\nu$ 大于离解能 D , 条件 $\Delta\nu \cdot \rho > 1$ 总是成立的,因为表征相对平动运动的离解态总是准连续的(箱归一化).由于微扰 W 的存在,初始制备的态 $|1, m, \{n\}\rangle$ 将自发地跃迁到能量壳上的其它态 $|0, m, \{n'\}\rangle$. 现用 S 标记初始态 $|1, m, \{N\}\rangle$, L 标记中间态 $\{|0, m', \{n'\}\rangle$ 系列, P 标记离解态 $\{|0, \lambda, \{n''\}\rangle$ 系列. 对于分子聚合物预离解过程,从初始态 $|1, m', \{n\}\rangle$ 到离解态 $|0, \lambda, \{n'\}\rangle$ 可以有两种途径



即: (1) 由微扰 W 引起的直接分子间键的离解 (k_1); (2) 首先由微扰 W 引起分子聚合物内能量跃迁至中间态 $\{|0, m', \{n'\}\rangle$ 系列 (k_{2a}), 然后由这系列中间态经微扰作用转化成离解态 $\{|0, \lambda, \{n''\}\rangle$ 系列 (k_{2c}). 在分子内能量跃迁的理论处理中,通常对小、中和大分子极限情形加以区别^[10,11],在大分子极限情况下,即满足条件: 态间的耦合强度接近或超过态间的能级间距,亦即分子的态密度和微扰强度的乘积, $W\rho \geq 1$, 统计 Master 方程描述是适合的^[11]. 对于诸如 $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{F}$ 的一般分子聚合物,如下一节将要论证的那样,统计极限条件总是近似成立的. 鉴于此以及为简单起见,将采用 Master 方程来讨论上述过程. 这不失其一般性,因为许多重要的结果不难推广到一般情形.

此外,能量壳上的可逆跃迁, $S \rightleftharpoons L$, 必须满足细致平衡原理,即

$$k_{2a}/k_{2b} = \rho_L/\rho_S. \quad (7)$$

由于在任一能量壳上,态密度 ρ_L 总是远远大于态密度 ρ_S , 有

$$k_{2a}/k_{2b} \gg 1. \quad (8)$$

因此,在以下的推导中将忽略逆过程 k_{2b} 的贡献.

系统处于某一态的几率随时间的变化可用下列方程描述:

$$dP_S/dt = -(k_{2a} + k_1)P_S; \quad (9a)$$

$$dP_L/dt = k_{2a}P_S - k_{2c}P_L; \quad (9b)$$

$$dP_P/dt = k_1P_S + k_{2c}P_L. \quad (9c)$$

上述微分方程组在满足初始条件, $P_S = 1, P_L = P_P = 0$ 的情况下,可以解出

$$P_S(t) = \exp[-(k_{2a} + k_1)t]; \quad (10a)$$

$$\begin{aligned}
 P_P(t) = & [(1 - \exp(-k_{2c}t))/k_{2c} - (1 - \exp(-(k_{2a} + k_{2c} + k_1)t))/ \\
 & (k_{2a} + k_{2c} + k_1)] \cdot k_{2a}k_{2c}/(k_{2a} + k_1) + (1 - \exp(-(k_{2a} \\
 & + k_1)t))k_1/(k_1 + k_{2a}); \quad (10b)
 \end{aligned}$$

$$P_L(t) = 1 - P_S - P_P. \quad (10c)$$

以上结果表明,初始态的衰变速率 ($-dP_S/dt$) 在一般情况下并不等于分子聚合物预离

解速率 (dP_p/dt). 亦即, 红外光谱中测得的均匀峰增宽在一般情况下不等于分子聚合物振动预离解速率. 这一论点已在近年来的实验中得到了证实. 例如, Gentry 研究小组^[12]在分子束中研究了 $(\text{CH}_3\text{OH})_2$ 等分子二聚物的红外光谱和振动预离解过程, 发现初始态的弛豫速率大于分子预离解速率. 值得指出的是, 如方程 (10b) 所示, 一般情况下的分子预离解过程并不遵循单指数的衰变规律. 因此, 用单一半衰期来描述分子聚合物的预离解过程, 在一般情况下是不恰当的. 在满足 $k_{2s} \gg k_{2a}$ 的前提下, 经过一个短的“潜伏期” ($1/k_{2s}$) 后, 各态上的布居趋于稳定, 即可以用稳态近似来处理以上过程. 这时有

$$-dp_s/dt = dp_p/dt. \quad (11)$$

亦即初始态的消失速率等于离解产物的生成速率. 这时, 分子聚合物的预离解过程可以用一半衰期 $\tau = (k_{2s} + k_1)^{-1}$ 表示. 以上结果表明, 分子聚合物的预离解过程快慢, 不但取决于直接耦合的速率 (k_1), 而且取决于分子内能量重新分布 (IVR) 的速率 (k_{2s}). 更重要的是, 如下一节将要论证的那样, 对于一般分子聚合物, 往往后者远远大于前者. 基于这一点, 就能明瞭为什么以往的理论计算结果 (直接耦合模型) 未能圆满解释各种实验现象.

在统计极限情况下, 即当分子的态密度足够大, 使得“量子干涉”效应被平均掉时, 通常可以引用随机耦合概念^[13]并采用下式计算分子内振动能量重布的速率常数 k_{2s} :

$$k_{2s} = 2\pi \langle W \rangle^2 \rho_L / \hbar, \quad (12)$$

式中 $\rho_L(E)$ 是内能为 E 的分子聚合物的态密度, $\langle W \rangle$ 是态间非谐相互作用平均耦合矩阵元. 对于分子聚合物 $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$, 正如下面将要讨论的那样, $\langle W \rangle$ 主要代表 X 和 Y 间的非相邻远程弱相互作用以及 $\text{X}-\text{H}$ 与相邻氢键的高阶非谐相互作用. 这种弱相互作用已被近十年来的实验结果所证实^[14-16]. Smalley 及其合作者^[14,15], 详细研究了超声分子束中烃代苯的初始 C-H 拉伸振动激发能的弛豫过程. 实验发现该弛豫过程与非相邻的取代烷基链的长短有着密切的联系. Parmenter 及其合作者利用巧妙的化学时钟方法 (chemical timing)^[16] 估算了 S_1 对二氟苯中的能量弛豫过程速率, 并发现了一类更广泛的弱的态耦合机制. 研究发现, 这类耦合强度 $\langle W \rangle$ 在 $0.01-1\text{cm}^{-1}$ 数量级.

方程 (12) 对探讨分子内能量重布提供了一个较清晰的物理图象和方便简单的从实验获得的 IVR 速率估算平均耦合常数 $\langle W \rangle$ 的方法. 然而, 实际情形远为复杂得多. 首先, $\langle W \rangle$ 并没有严格的定义. 对不同的动力学过程, $\langle W \rangle$ 可能有不同的数值. 因此, 用不同实验中得到的有关平均耦合常数的信息来定量计算 IVR 速率是不准确的. 作者认为, 这一点已在有些文献中引起了混淆. 更重要的是, 分子内能量重布不太可能是一步完成的. 更准确的物理图象是, 初始态 $|1, m, \{n\}\rangle$ 跃迁至一组与之较强耦合的中间态 $\{|0, m', \{n'\}\rangle$. 那些由于对称性不符和 (或) 空间取向及键间距离相隔太远使得其与初始态耦合太弱的中间态将不包括在内. 然后, 这组较强耦合的中间态再将其能量随机均匀地分布在中间态空间 $\{|0, m'', \{n''\}\rangle, \{|0, m', \{n'\}\rangle\} \subset \{|0, m'', \{n''\}\rangle\}$. 即有以下的序贯 (sequential) 过程:

$$|1, m, \{n\}\rangle \xrightarrow{W_1} \{|0, m', \{n'\}\rangle\} \xrightarrow{W_2} \{|0, m'', \{n''\}\rangle\}, \quad (13)$$

式中如果统计条件对中间态系列成立的话, 初始态的能量重布速率可以表示成

$$k_{2e} \approx 2\pi \langle W_1 \rangle^2 \rho_1 / \hbar, \quad (14)$$

式中, ρ_1 是中间态系列 $\{|0, m', \{n'\}\rangle\}$ 的态密度, $\langle W_1 \rangle$ 是这组中间态与初始态耦合的平均耦合强度. 由此可见, 在某些同类分子聚合物中, 如果只是某些与振动 X—H 耦合很弱的取代基团的数目增加了, 该分子聚合物的初始态衰变和振动预离解速率将不会有大的改变. 这一论点已在近年来的众多实验中得到了证实. 例如, Huiskens 及合作者研究了 $(C_2H_4)_n$ ($n = 2, 3, 4$ 和 5) 的振动预离解谱^[2a], 发现红外光谱是无结构的, 并且不管 n 的数值, 其峰宽 (12cm^{-1}) 总是近似一样的.

根据微扰理论和 Fermi-Golden 规则, 从各种中间态 $\{|0, m', \{n'\}\rangle\}$ 到分子聚合物离解态 $\{|0, \lambda, \{n''\}\rangle\}$ 的总的预离解速率常数 k_{2e} 可以表示成

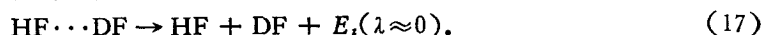
$$k_{2e} = (2\pi/\hbar) \sum_{\{n'\}\{n''\}m'} \int d\lambda |\langle 0, \lambda, \{n''\} | w | 0, m', \{n'\} \rangle|^2 \delta(E_P - E_L), \quad (15)$$

式中 E_P 和 E_L 分别代表态 $\langle 0, \lambda, \{n''\} |$ 和 $\langle 0, m', \{n'\} |$ 的总能量, $\delta(x)$ 为 Delta 函数, 它的引入表示只考虑能量壳上的耦合过程. 根据能隙规则(亦即 Frank-Condon 重叠规则)^[7-9], 在方程(15)中的被积求和函数, 即矩阵元 $\langle 0, \lambda, \{n''\} | w | 0, m', \{n'\} \rangle$ 中, 只有当 $\lambda \approx 0$, 即分子聚合物离解后的相对平动能很小时, 该矩阵元的数值才大. 对于诸如 $(CH_3)_2O \cdots HF$ 的分子聚合物和(或)高的激发能, 态的密度通常足够的大, 使得可以找到众多中间分子态, 这些态的离解能满足 $\lambda \approx 0$. 设这些态的密度为 ρ' , 可将(15)式近似写为

$$k_{2e} \approx 2\pi \langle W' \rangle^2 \rho' / \hbar, \quad (16)$$

式中 $\langle W' \rangle = [\sum' |\langle 0, \lambda, \{n''\} | w | 0, m', \{n'\} \rangle|^2 / \rho']^{1/2}$, $\sum'$ 表示只对那些满足 $\lambda \approx 0$ 的态求和. $\langle W' \rangle$ 可以看成中间态与离解态间的平均耦合强度. 这一情形非常不同于直接分子预离解途径, 在后一情形下, 只有一个分子态, 即初始制备态 $|1, m, \{n\}\rangle$, 可以与末态 $|0, \lambda, \{n''\}\rangle$ 耦合而导致初始态衰变(k_1). 而且, 对于含氢卤, —OH, —COOH 等能形成氢键的化合物 XH, 其 X—H 振动基频 ($2800-3600\text{cm}^{-1}$) 通常大大超出氢键 X—H $\cdots$ Y 的离解能. 以振动基频较小的 HCl 与甲醚间的聚合物 $(CH_3)_2O \cdots H-Cl$ 为例, HCl 基频 $\omega = 2885\text{cm}^{-1}$, 氢键离解能 $D = 2750\text{cm}^{-1}$. 由此可得能隙, $\lambda = \omega - D = 135\text{cm}^{-1}$. Robertson^[9]曾详细计算了该分子聚合物直接预离解的半衰期, $\tau \approx 10^{18}\text{s}$. 虽然分子位能面的适当修改能将所计算的半衰期缩小几个数级, 然而这一修改也不太可能解释实验所观察到的峰增宽 ($1-100\text{cm}^{-1}$, $10^{-11}-10^{-13}\text{s}$). 对于振动基频较大的更广类 X—H 分子, 如 H—F 和含有 —OH, —COOH 基团的分子, 由于能隙更大, 其直接分子预离解预料将更小. 对于中间态 $|0, m', \{n'\}\rangle$, 由于总激发能分布在各个不同的振动和内转动自由度上, 当跃迁至末态时将更易满足 $\lambda \approx 0$ 的能隙规则.

由于对分子微扰矩阵元 W 所知甚少, 无法具体计算(16)式中的 $\langle W' \rangle$. 然而, 采用 Ewing^[7]引进的方法及 HF $\cdots$ DF 的光谱和量子力学位能面数据^[17], 具体计算了以下 $\lambda \approx 0$ 的预离解过程的耦合强度 $\langle W' \rangle$,



当考虑各种 V-T/R, V-V 耦合时, $\langle W' \rangle \approx 1\text{cm}^{-1}$.

应该指出的是, 本文的主要目的在于建立一个新的理论机制来定性和半定量解释各

种实验现象. 由于目前人们对分子聚合物的位能面的认识所知很少, 无法对各种过程进行定量的计算. 因此, 在上文和下文的各种计算中将只是尝试做数量级的估算.

四、示例和讨论

这里以分子聚合物 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{H}-\text{F}$ 为例, 该聚合物的气相红外光谱如图 1(a) 所示. 欲定性或半定量解释 3400cm^{-1} 区域的吸收峰增宽及位移效应, 可以考虑以下两个分子间非谐相互作用机制:

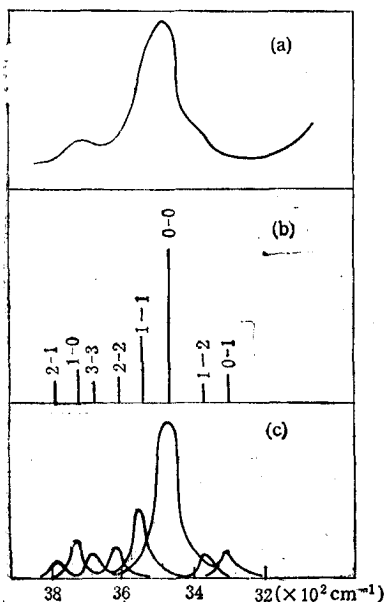


图 1 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{H}-\text{F}$ 分子聚合物 (a) $3200-3800\text{cm}^{-1}$ 区域的红外光谱^[18]; (b) 相互耦合机制(1); (c) 相互耦合机制(2)

(1) $\text{X}-\text{H}$ 与相邻 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 氢键势能 $W_1(R_1, R_2)$ 中的低阶强相互作用. 如图 1(b) 所示, 当预对角化 Hamiltonian 量 $H_0 + W_1(R_1, R_2)$ 后, 该相互作用表现为红外吸收峰的位移和组合峰的出现, 即跃迁 $|0, m, \{n\}\rangle \rightarrow |1, m, \{n\}\rangle$ 和 $|1, m \pm 1, \{n\}\rangle$. 这种强相互作用已在近年来的许多实验, 特别是超声分子束中的实验中得到了证实^[19]. 由于分子氢键 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 的强烈非谐性, 对应不同的 m 值, 各个跃迁 $|0, m, \{n\}\rangle \rightarrow |1, m, \{n\}\rangle$ 和 $|1, m \pm 1, \{n\}\rangle$ 将吸收能量略有不同的光子, 由此而引起各个峰的位移. 组合带的强度取决于相互耦合的强度和 Boltzmann 布居分布. 因此, 对应频率为 $\nu_0 + n\nu_1$ 的峰总是强于 $\nu_0 - n\nu_1$ 的峰 (ν_0 为 $\text{X}-\text{H}$ 振动频率, ν_1 为氢键 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 振动频率).

(2) 弱的远程相互作用, $W_3(R_1, \{Q_i\})$ 以及相邻键 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 的势能 $W_1(R_1, R_2)$ 中的高阶非谐相互作用. 由于这两类弱相互作用的广泛存在, 初始制备态 $|1, m, \{n\}\rangle$ 将自发地跃迁到其他中间态 $|0, m', \{n'\}\rangle$. 显然, 这一能量重新分布取决于中间态的态密度和耦合强度,

$\langle W \rangle = \langle 1, m, \{n\} | [W_3(R_1, \{q_i\}) + W_1(R_1, R_2)] | 0, m', \{n'\} \rangle$. 在激发能 $E = 3470\text{cm}^{-1}$ 时, 即对应吸收峰极大值, 用直接计数法及 Beyer-Swinehart 算法^[23]在本实验室计算机上计算了该分子聚合物的振动和内转动态密度 $\rho(E)$. 计算所需的分子聚合物振动频率参数列入表 1. 计算结果为 $\rho(E) \approx 10^2/\text{cm}^{-1}$. 虽然迄今尚未获得该类分子聚合物的这类弱相互作用的实验数据, 但近十年来的实验研究证实, 这类弱相互作用

表 1 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HF}$ 振动频率参数^[20]

2997	2821	1448	1242	1053	929	413	2889
1456	1291	160	2889	1440	1291	270	2889(2)
1440(2)	1291	1122	170 ^[21]	755 ^[22]	665 ^[22]		

广泛存在于各类分子中. 如果假设 $\langle W \rangle \approx 0.01-1\text{cm}^{-1}$, 则 $\langle W \rangle \rho(E) \approx 1-100$, 表

明这时统计极限假设是成立的。由此, 可以用方程(12)来估算初始制备态能量重新分布的速率常数。计算结果给出, $k \approx 10^{10} - 10^{11} \text{s}^{-1}$, 即初始态 $|1, m, \{n\}\rangle$ 能态宽度 $\Gamma \approx 0.6 - 60 \text{cm}^{-1}$ 。如图 1(c) 所示, 正是由于这类耦合所产生的峰增宽, 使得无法从红外光谱中分辨出各振动带及转动结构。

如果假设对于一般分子聚合物, $\langle W \rangle \approx 0.01 - 1 \text{cm}^{-1}$, $\langle W' \rangle \approx 1 \text{cm}^{-1}$, 此时

$$k_{22}/k_{10} = (\langle W' \rangle / \langle W \rangle)^2 \cdot (\rho' / \rho) \approx (10^4 - 1)(\rho' / \rho). \quad (18)$$

由此可见, 稳态假设并不总是成立的。

五、结 语

综上所述, 分子聚合物的振动预离解过程不太可能是一个简单的直接离解过程。更可能的是, 初始激发态与众多中间态耦合而弛豫。这种耦合虽然较弱, 但由于中间态密度大, 故其过程仍不能忽略。而且, 由于更有利的 Frank-Condon 重叠积分, 这些中间态更易与离解态耦合。在一般情况下, 分子预离解速率并不等同于红外光谱中的均匀峰增宽, 也不遵循单指数的衰变规律。我们期望本文研究结果能为解释一大类该领域的研究结果提供一个新的理论依据。

作者感谢南京大学以及美国加州大学伯克利分校李远哲教授对该研究室工作的支持。

- [1] C. A. Coulson and G. N. Robertson, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **337**(1974), 167.
- [2] F. Huysken and T. Pertsch, *J. Chem. Phys.*, **86**(1987), 106; U. Buck, F. Huysken, Ch. Lauenstein, H. Meyer and R. Sroka, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 6276.
- [3] K. D. Kolenbranden and J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 2463.
- [4] B. I. Stepanov, *Zhur. fiz. Khim.*, **19**(1945), 507; *Nature*, **157**(1946), 808.
- [5] G. N. Robertson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **72**(1976), 1153.
- [6] G. E. Ewing, *Chem. Phys.*, **29**(1978), 253.
- [7] G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 2096.
- [8] M. F. Casassa, C. M. Western, F. G. Gelii, D. E. Brinza and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), 3227.
- [9] J. A. Beswick and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **71**(1978), 4737.
- [10] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **48**(1968), 715.
- [11] K. F. Freed and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 4765.
- [12] M. A. Hoffbauer, C. F. Giese and W. R. Gentry, *J. Phys. Chem.*, **88**(1984), 181.
- [13] B. Carmeli and A. Nitzan, *Chem. Phys. Lett.*, **58**(1978), 310; *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 1928, 2054.
- [14] J. B. Hopkins, D. E. Powers and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **71**(1979), 3886.
- [15] R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **86**(1982), 1735.
- [16] R. A. Coveleskie, D. A. Dolson and C. S. Parmenter, *J. Phys. Chem.*, **89**(1985), 645; 655.
- [17] L. A. Curtiss and J. A. Pople, *J. Mol. Spectrosc.*, **61**(1976), 1.
- [18] J. Arnold and D. J. Millen, *J. Chem. Soc. Jan.*, (1965), p. 503.
- [19] J. M. Lisy, A. Tramer, M. F. Vernon and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 4733.
- [20] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, D. Van Nostrand Co., Princeton, New York, (1967).
- [21] R. K. Thomas, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **322**(1971), 137.
- [22] M. Couzi, J. Le Calve, P. van Huong and J. Lascombe, *J. Mol. Struct.*, **5**(1970), 363.
- [23] S. E. Stein and B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, **58**(1973), 243.

A THEORETICAL MODEL OF VIBRATIONAL PREDISSOCIATION VIA INTERMEDIATE STATE COUPLING

XIANG TIAN-XIANG

Chemical Physics Laboratory, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008

(Received 29 April 1989)

ABSTRACT

In this paper, a theoretical model for vibrational predissociation (VP) of molecular clusters via intermediate states is proposed. It is shown that molecular intermediate states play an important role in inducing VP processes of molecular clusters. Based on this theory, a statistical dynamics model is established to describe and interpret qualitatively and semiquantatively the experimental line-broadening effects in various molecular clusters. Finally, we discuss the effects of a variety of coupling mechanisms on the energetic structures and the state relaxation processes in molecular clusters.

PACC: 3450E; 3370