

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ****Б. С. Непорент и Б. И. Степанов**

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей отличительной чертой многоатомных молекул является обилие внутренних степеней свободы. Основную массу флуоресцирующих многоатомных молекул составляют соединения ароматического ряда от простых производных бензола до сложных молекул красителей большого молекулярного веса (порядка нескольких сотен). Теплоёмкость таких молекул соответственно велика и уже при нормальных условиях запас их колебательной энергии составляет несколько тысяч обратных сантиметров*), т. е. близок к энергии электронного возбуждения.

Не менее существенным следствием большого количества собственных колебаний является связь между ними, приводящая в сложных молекулах к размытию колебательных уровней и превращению их в широкие зоны.

В этой статье мы рассмотрим некоторые известные свойства флуоресценции сложных молекул с точки зрения роли колебательной энергии в процессах поглощения и испускания света. Работа разбивается на две части. В первой части даётся обзор экспериментальных работ, полученных фактов, результатов и выводов. Во второй части проводится теоретическое исследование вопросов, рассмотренных в первой части**).

В рамках одной статьи невозможно, даже при рассмотрении со вполне определённой точки зрения, охватить все вопросы, связанные с явлениями люминесценции. Работами советских учёных, и в первую очередь С. И. Вавилова, учение о люминесценции

*) Из соображений удобства сравнения с экспериментальными данными мы будем выражать энергию молекулы, пользуясь волновыми числами и имея в виду известные соотношения.

**) Первая часть написана Б. С. Непорентом, вторая — Б. И. Степановым.

превращено в стройную, строго обоснованную дисциплину. С. И. Вавиловым¹ даны точное научное определение явления и система основных характеристик. Ему принадлежит исчерпывающая разработка вопросов люминесценции растворов. Явления флуоресценции сложных молекул в связи с их структурой и интересующей нас ролью колебательной энергии всесторонне рассмотрены А. Н. Терениным².

Мы не будем рассматривать здесь многих разделов, таких как разработанные С. И. Вавиловым³ принципиальные вопросы термодинамики люминесценции, вопросы роли и природы метастабильных состояний, теория которых дана А. Н. Терениным⁴, вопросы поляризации флуоресценции, вопросы антистоксовой флуоресценции растворов и паров и др. Сошлёмся здесь на новые полные обзоры П. П. Феофилова⁵ по поляризации флуоресценции и Э. И. Адировича⁶ по принципам спектрального преобразования света.

В предлагаемой статье будет рассмотрен лишь небольшой круг основных вопросов, в которых достаточно выяснена роль колебательной энергии. К ним относятся: распределение энергии внутри молекулы и её роль в образовании спектров сложных молекул, зависимость выхода и длительности флуоресценции от запаса колебательной энергии молекулы, а также некоторые вопросы межмолекулярных взаимодействий, именно тушение и усиление флуоресценции посторонними веществами, стабилизация возбуждённых молекул и передача колебательной энергии при столкновениях. Настоящая статья не претендует на обзорную полноту. Литературные материалы привлекаются лишь постольку, поскольку они необходимы для обсуждения рассматриваемых вопросов.

ЧАСТЬ

1. РОЛЬ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ*)

Большая часть работ по исследованию флуоресценции сложных молекул, особенно из числа количественных исследований, относится к изучению растворов.

Эти исследования являются возможными благодаря устойчивости возбуждённых электронных состояний ароматических и некоторых других молекул по отношению к столкновениям. Методически исследования растворов проще, чем исследования в парах. При количественных исследованиях в парах возникает задача создания и поддержания постоянной упругости пара, требующая безупречного термостатирования, часто при сравнительно высоких температурах. Кроме того, яркость флуоресценции в парах, как правило,

*) Имея в виду дальнейшее рассмотрение, связанное с усреднением всех свойств молекул, мы не будем касаться здесь кристаллического состояния, в котором взаимодействия регулярны и анизотропны.

меньше, чем в растворах, как вследствие трудностей, связанных с созданием больших концентраций, так и по другим причинам. Преодоление этих затруднений оказывается, однако, плодотворным, поскольку исследования в парах открывают новые возможности по сравнению с растворами. Существенно, что эти новые возможности являются особенно важными для интересующего нас вопроса о роли колебательной энергии в явлениях флуоресценции.

Рассмотрим с этой точки зрения возможности и особенности растворённого и газообразного состояний.

А. Возбуждённая молекула может быть изолирована от воздействия других частиц в условиях разреженного газа. В растворе это невозможно. Молекула непрерывно взаимодействует с растворителем.

Б. Средний запас колебательной энергии возбуждённой молекулы Q^* в условиях разреженного газа*) можно легко изменять, возбуждая флуоресценцию светом различных длин волн. В условиях раствора это невозможно, поскольку молекулы находятся в тепловом равновесии с растворителем.

В. Средний запас колебательной энергии возбуждённой молекулы Q^* может регулироваться также и путём изменения температуры. В газообразном состоянии Q^* не может быть сделано сколь угодно малым, поскольку упругость паров зависит от температуры. В растворах Q^* может быть сделано весьма малым**). Достижение больших Q^* в этом случае затруднительно вследствие приближения к критическому состоянию.

Г. В газообразном состоянии возможно создание изменяющихся в широких пределах по своему характеру и интенсивности воздействий на возбуждённую молекулу (различные посторонние газы при изменяющихся давлениях). В растворах можно лишь изменять характер растворителя или действовать активным тушителем в нейтральном растворителе.

Заметим ещё, что многие флуоресцирующие вещества***) разлагаются, не возгоняясь, а некоторые — нерастворимы.

Из изложенного ясно, что исследования флуоресценции паров и растворов дополняют друг друга. В некоторых интересующих нас отношениях (воздействие посторонних газов на флуоресцен-

*) Понятие «разрежённый газ» не является для всех случаев универсальным. Эффективные радиусы молекул изменяются в широких пределах в зависимости от характера взаимодействия.

***) Изменение температуры растворов может быть связано с изменением характера взаимодействия исследуемых молекул с растворителем.

***) Кроме перечисленного, в растворах благодаря вязкости растворителя удаётся иногда затруднить поворот исследуемых молекул и их частей за время возбуждённого состояния, что в некоторых случаях оказывается весьма существенным. Эти вопросы находятся вне программы предлагаемой статьи.

цию паров) флуоресценция растворов представляет собой предельный случай. Уже из приведённых общих соображений совершенно очевидна весьма важная роль исследования флуоресценции разреженных газов для выяснения влияния колебательной энергии на оптические свойства сложных молекул. Подчеркнём, что проблема не ограничивается оптическими свойствами. Одновременно выясняются химические и фотохимические свойства сложных молекул, поскольку молекулярные колебания являются важным источником химической активации, а устойчивость энергии электронного возбуждения существенна для фотохимических процессов.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ И КЛАССИФИКАЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

При рассмотрении экспериментального материала мы будем исходить из предложенной одним из авторов настоящей статьи классификации многоатомных молекул⁷. Согласно этой классификации многоатомная молекула относится к сложным, если ей свойственна большая вероятность W внутримолекулярного перераспределения энергии по степеням свободы, существенно превышающая обратную величину длительности возбуждённого состояния и даже приближающаяся к частотам молекулярных колебаний. Простой многоатомной*) молекулой мы будем считать такую, у которой вероятность W относительно мала.

Вероятность внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии W является мерой степени связи между нормальными колебаниями молекулы, обобщённой для всех колебаний. Природа этой величины конкретизируется в разделе 10.

Длительность пребывания молекулы на индивидуальном колебательном уровне обратно пропорциональна величине W и, следовательно, ширина уровня пропорциональна W . Отсюда ясно, что по мере увеличения W уровни энергии, а следовательно, и спектры молекулы, будут становиться диффузными, а затем сплошными. Опыт показывает, что величина W зависит от многих причин (см. ниже) и возрастает при увеличении запаса Q колебательной энергии молекулы.

С точки зрения исследований, важную группу представляют собой молекулы, которые при малых Q являются простыми (малые W), а при увеличении запаса колебательной энергии Q становятся сложными (большие W). Это — группа «полусложных» молекул. Такие молекулы будут нас интересовать как переходный случай от простых молекул к сложным, у которых W велико при любых значениях Q .

*) В дальнейшем мы будем для краткости писать «сложная» или «простая» молекула.

В следующих разделах первой части мы рассмотрим влияние колебательной энергии на спектры флуоресценции и поглощения, а также на спектры выхода и длительности возбуждённого состояния сложных молекул в растворе и в газовой фазе. Мы будем привлекать лишь наиболее типичные примеры, которые позволят установить общие закономерности. После этого мы рассмотрим вопросы, связанные с внешними воздействиями на возбуждённую молекулу, и, наконец, обобщим все рассмотренные данные, касающиеся роли колебательной энергии в этих явлениях.

3. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Спектры поглощения*) паров многоатомных молекул имеют типичный характер⁸, схематически представленный на рис. 1. Спектр состоит из трёх областей — дискретной, диффузной и континуума. У простых молекул дискретная область широка. У «полу-сложных» она более узка или совсем отсутствует. Спектры слож-

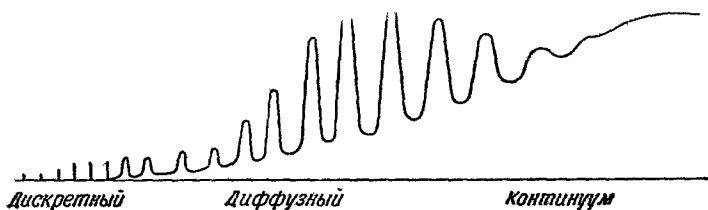


Рис. 1. Схема спектра поглощения многоатомной молекулы по данным Теренина⁸.

ных молекул состоят только из континуума, представляя собой типичную широкую полосу.

Для молекул первых двух типов усложнение структуры, повышение упругости паров, повышение температуры и переход в растворённое состояние, так же как и продвижение по спектру в область коротких волн, приводят к размыванию структуры и даже превращению спектра в континуум. Причина этого явления — увеличение вероятности перераспределения колебательной энергии.

Сплошная полоса спектров поглощения растворов сложных молекул красителей имеет, как показал С. И. Вавилов⁹, универсальную форму, связанную со статистическим характером взаимодействия обобщённых собственных колебаний с электронными состояниями (рис. 2). В. Л. Левшиным¹⁰ для молекул такого типа в растворах установлена в ряде случаев зеркальная симметрия спектров поглощения и флуоресценции. Это правило обобщено

*) Здесь и ниже мы рассматриваем только первую, самую длинноволновую полосу поглощения.

автором этой части статьи, установившим общие соотношения между шириной спектра флуоресценции и поглощения для различных типов сложных молекул в растворах и в газовой фазе³⁰.

Деление многоатомных молекул на простые и сложные дополняется здесь рассмотрением двух предельных случаев для сложных молекул. Первый предел — сложные молекулы первой группы — отвечает отсутствию или слабой связи колебательных и электронных состояний при относительно небольших значениях вероятностей W . Ширина спектров в этом случае не зависит от частоты электронного перехода и соблюдается правило зеркальности. Второй предел — сложные молекулы второй группы — отвечает сильному взаимодействию между электронными и колебательными состояни-

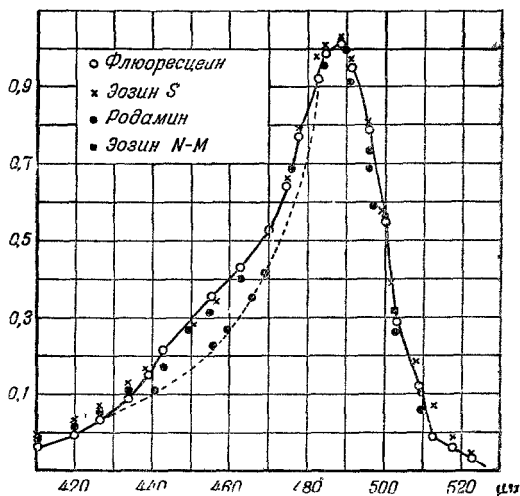


Рис. 2. Совпадение формы полосы поглощения различных красителей по данным Вавилова⁹.

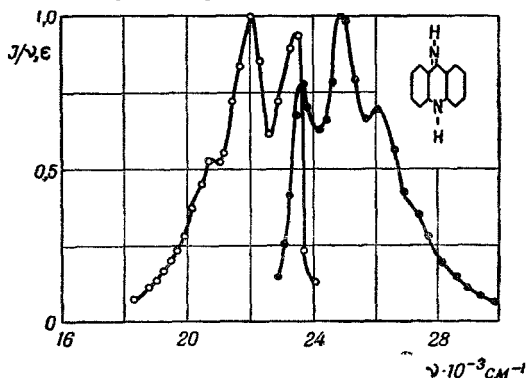


Рис. 3. Типичные спектры многоатомных молекул³¹. Простая или «полусложная» молекула (9-аминоакридин; раствор в спирте).

ми, связанному с весьма большими значениями W . В этом случае ширина спектров зависит от частоты электронного перехода и в предельном случае пропорциональна, повидимому, квадрату частоты.

Равная ширина спектров («зеркальность») имеет место тогда при изображении их в шкале длин волн. Это иллюстрируют рис. 3, 4 и 5, заимствованные из³¹.

Принадлежность к той или иной группе определяется не только структурой молекул, но зависит и от других факторов,

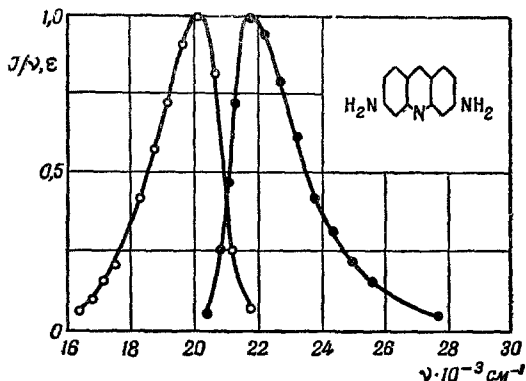


Рис. 4. Типичные спектры многоатомных молекул³¹. Сложная молекула первой группы (3-6-диаминоакридин; раствор в спирте).

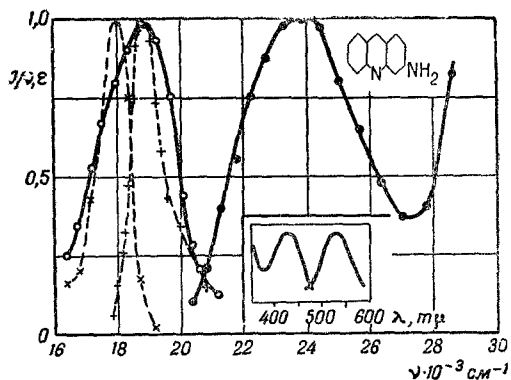


Рис. 5. Типичные спектры многоатомных молекул³¹. Сложная молекула второй группы (3-аминоакридин; раствор в спирте). Кривые малого масштаба — шкала длин волн. Пунктиром для сравнения показаны спектры типичной молекулы первой группы — родамина 6

определяющих вероятность W . Одна и та же молекула в разных условиях может принадлежать к разным группам.

Замечательна независимость формы спектральной кривой флуоресценции растворов от длины волны возбуждающего света, из-

меняющейся в широких пределах³. В случае достаточно сложных молекул это свойство характерно и для паров. Более того, как показала Н. А. Прилежаева¹¹, даже при антистоксовом возбуждении сплошной спектр флуоресценции перегретых паров анилина имеет практически тот же вид, что и при стоксовом.

Спектр флуоресценции паров анилина, детально изученный А. Т. Вартаняном¹², открывшим здесь «резонансную» флуоресценцию, представляет собой заслуживающий внимания переходный случай от простых молекул к сложным. При весьма малой упругости паров и монохроматическом возбуждении, при котором

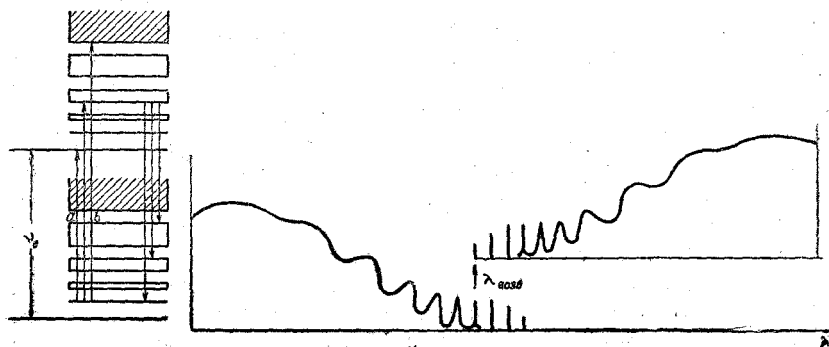


Рис. 6. Схема спектров флуоресценции и поглощения «полусложных» молекул и схема их происхождения.

достигается нулевой колебательный уровень верхнего электронного состояния, спектр флуоресценции имеет с коротковолновой стороны хорошо развитую полосатую структуру, которая при продвижении в сторону длинных волн становится диффузной и переходит в континуум.

Таким образом, в парах спектры поглощения и флуоресценции «полусложных молекул» обладают своеобразной «зеркальностью». Они обращены друг к другу несколько перекрывающимися дискретными участками с совпадающими полосами.

По мере удаления от оси симметрии спектры становятся диффузными и, наконец, сплошными (рис. 6). Эти соотношения становятся легко объяснимыми, если учесть, что вероятность внутримолекулярного перераспределения W , определяющая степень диффузности уровней, быстро возрастает по мере увеличения запаса колебательной энергии молекулы и что в первом приближении спектр поглощения отражает колебательную структуру верхнего, а спектр флуоресценции — структуру нижнего электрон-

ных состояний. Увеличение длины волны возбуждающего света (переход от стрелки *a* к стрелке *b* на рис. 6) вызывает превращение дискретного спектра флуоресценции паров анилина в сплошной. В том же направлении влияет повышение температуры, так же как и повышение упругости паров анилина, вызывающее размытие спектра, обусловленное взаимными возмущениями электронных оболочек сближающихся молекул анилина. При переходе в раствор спектр становится сплошным. Эти факты также связаны с возрастанием вероятности *W*.

Заметим, что в некоторых случаях воздействие растворителя может сказаться на вероятности перераспределения *W* меньше, чем увеличение запаса колебательной энергии *Q*. А. Н. Терениным⁸ было установлено, что уменьшение длины волны возбуждающего света приводит к исчезновению диффузных полос в спектре флуоресценции антрацена. А. А. Шишловский¹⁸, подробно исследовавший флуоресценцию антрацена в различных агрегатных состояниях, показал, что размытие спектра свойственно только газовой фазе; диффузные полосы сохраняются в спектрах растворов при любых условиях возбуждения. Это является следствием колебательной дезактивации молекулы.

Широкая сплошная полоса образуется в спектрах сложных молекул в результате взаимодействия между собственными колебаниями. Это связано с превращением системы колебательных уровней в широкие сплошные зоны колебательных состояний. Распределение молекул внутри этих зон является статистическим, и свойства различных колебательных состояний (вероятности переходов и др.) становятся одинаковыми, в отличие от простых молекул, у которых свойства дискретных состояний различны.

Универсальность формы спектральных кривых сложных молекул, так же как независимость спектров флуоресценции от длины волны возбуждающего света, характерна для самих молекул, а не обусловлена воздействием на них растворителя (см. подробнее⁷).

4. ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ВОЗБУЖДЁННОГО СОСТОЯНИЯ И ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Работами С. И. Бавилова и его учеников^{9, 14, 15} установлено, что квантовый выход флуоресценции растворов сложных молекул независим от длины волны возбуждающего света во всей области спектра поглощения. Только при переходе в область антистоксовой флуоресценции выход резко падает. (См. рис. 7, заимствованный из¹⁴.)

В случае флуоресценции паров спектр квантового выхода не представляет такой горизонтальной прямой. Автором этой статьи^{7, 17, 18} установлено на примере нескольких ароматических

соединений, что квантовый выход флуоресценции паров уменьшается по мере увеличения поглощённого молекулой кванта, и показано, что явление связано с возрастающей при этом вероятностью переходов без излучения возбуждённой молекулы в нормальное состояние. Изложенное иллюстрируется данными рис. 8, заимствованного из ¹⁸).

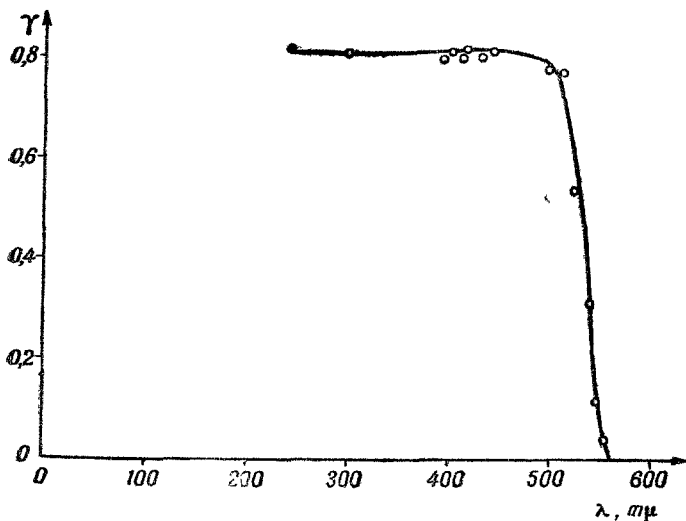


Рис. 7. Квантовый выход флуоресценции раствора флуоресцина по данным Вавилова ¹⁴.

Приведённые результаты объясняют, почему многие ароматические соединения, флуоресцирующие в растворённом состоянии, не флуоресцируют в газообразном. Это связано с большими значениями вероятности переходов без излучения уже при малых запасах колебательной энергии возбуждённой молекулы. Согласно А. Н. Теренину ^{2,6}, электронный переход — поглощение или испускание света, — как правило, сопровождается увеличением запаса колебательной энергии молекулы. Газовая молекула после возбуждения всегда богата колебательной энергией, вследствие чего во многих соединениях переходы без излучения подавляют флуоресценцию.

Уменьшение выхода флуоресценции паров по сравнению с растворами, по классификации С. И. Вавилова ¹⁹, относится к про-

*) На рисунке приведены относительные значения квантового выхода γ . Значение $\gamma = 0,84$ для $\lambda_e = 3341 \text{ \AA}$ при $t = 156^\circ \text{ C}$ выбрано для согласования с результатами измерения длительности.

цессам тушения второго рода, поскольку оно определяется переходами без излучения в возбужденной молекуле или «внутримолекулярными ударами второго рода». В соответствии с этим длительность возбужденного состояния паров уменьшается при уменьшении длины волны возбуждающего света. Это и было установлено в¹⁷ и¹⁸.

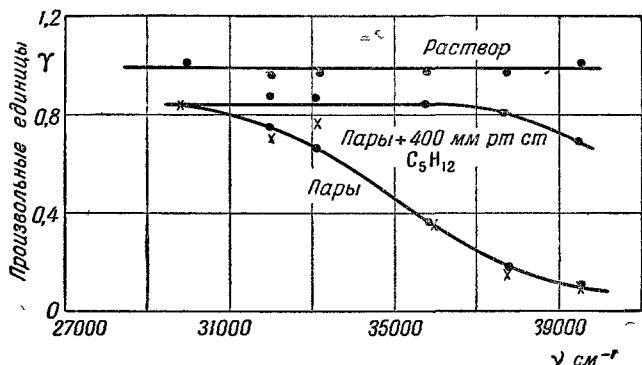


Рис. 8. Квантовый выход флуоресценции β -нафтиламина¹⁸ в парах (I), в парах с добавлением 400 мм рт. ст. пентана (II) и в растворе (III).

На рис. 8 кривая для паров проведена по точкам, представляющим относительные значения квантового выхода. Кресты на той же кривой представляют относительные значения длительности возбужденного состояния τ , измеренные по тушению флуоресценции паров β -нафтиламина кислородом. По абсолютным значениям длительность возбужденного состояния изменяется в рассматриваемом случае от $1,67 \cdot 10^{-8}$ сек. до $0,1 \cdot 10^{-8}$ сек. Более подробные данные мы приведем ниже, после детального рассмотрения вопроса о тушении флуоресценции паров ароматических соединений кислородом.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ, ВЕРОЯТНОСТИ ИСПУСКАНИЯ И ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ БЕЗ ИЗЛУЧЕНИЯ ПО ТУШЕНИЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ.

Тушение флуоресценции посторонними веществами связано с потерей энергии электронного возбуждения при столкновении возбужденной молекулы флуоресцирующего вещества с молекулой тушителя. Мы здесь будем рассматривать эти явления с точки зрения возможности определения длительности возбужденных состояний. Природа взаимодействия частиц при тушении интересует

нас здесь лишь постольку, поскольку она определяет эффективность ϵ протекания акта тушения при столкновении.

Число столкновений, испытываемых возбуждённой молекулой, зависит не только от концентрации тушителя, но и от свойств растворителя. Теория тушения в растворах была развита С. И. Вавиловым, Б. Я. Свешниковым и И. М. Франком^{20, 21}. Выражение, связывающее выход флуоресценции с концентрацией тушителя в растворе, сложно и содержит ряд констант. Этим затрудняется определение длительности возбуждённого состояния по тушению флуоресценции в растворах. Положение существенно улучшается в связи с использованием флуорометров²², с помощью которых удаётся непосредственно измерять длительность возбуждённого состояния. К сожалению, флуорометрические измерения длительности флуоресценции паров до сих пор не производились.

Определение длительностей возбуждённого состояния газовых молекул по тушению флуоресценции кислородом является во многих случаях количественным методом. Основанием этому служат возможность вычисления числа столкновений по уравнениям кинетической теории газов, а также постоянство эффективности тушащих столкновений с кислородом. Согласно А. Н. Теренину^{2, 6}, эффективность ϵ связана с парамагнитными свойствами молекулы кислорода и не должна зависеть от запаса колебательной энергии возбуждённой молекулы, первая стадия взаимодействия которой с кислородом связана с изменением мультиплетности электронного состояния. Свидетельством правильности этого положения является практическое совпадение относительных значений выхода флуоресценции паров β -нафтиламина с относительными значениями длительности возбуждённого состояния, полученными из данных по тушению флуоресценции кислородом (см. рис. 8). Результаты подробного экспериментального исследования механизма тушения флуоресценции кислородом содержатся в статье А. В. Карякина и А. Н. Теренина²³.

Заметим, что значения относящихся к процессам тушения эффективных радиусов молекул, как правило, неизвестны. Также неизвестны абсолютные значения эффективности в тушащих столкновениях. Обычно принимают газокинетические значения радиусов и считают $\epsilon = 1$. Поэтому длительность τ возбуждённого состояния определяется по тушению кислородом с точностью до постоянного множителя. Из работы А. В. Карякина и М. Д. Галанина²⁴ следует, однако, что порядок значений τ определяется по тушению правильно.

Обратимся к результатам измерения длительности τ возбуждённого состояния сложных молекул в газовой фазе по тушению флуоресценции кислородом. Систематическое исследование было проведено нами¹⁸ для паров β -нафтиламина при возбуждении флуо-

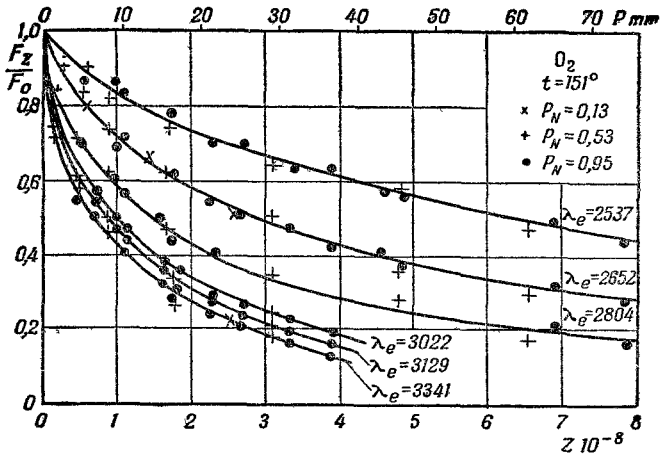


Рис. 9. Тушение кислородом флуоресценции паров β -нафтиламина при возбуждении различными длинами волн λ_e .

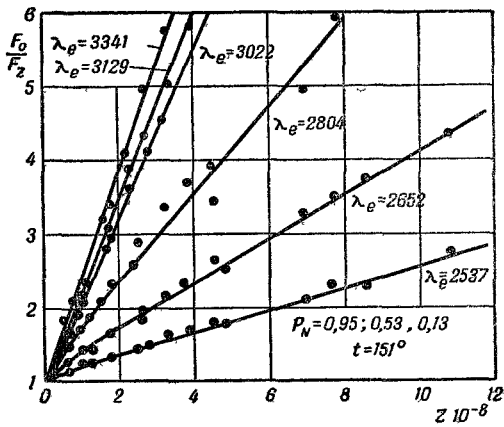


Рис. 10. Расчёт данных рис. 9 по формуле (А).

ресценции различными длинами волн при различных температурах и упругостях паров. Типичные результаты группы опытов по тушению показаны на рис. 9. По оси абсцисс отложено число столкновений в секунду (z) возбужденной молекулы β -нафтиламина с молекулами кислорода. По оси ординат — относительная интенсивность флуоресценции $\frac{F_z}{F_0}$.

При увеличении поглощенного молекулой β -нафтиламина кванта или при повышении температуры тушащее действие уменьшается, т. е. уменьшается длительность τ возбужденного состояния, вычисленная по известной формуле

$$\frac{F_0}{F_z} = 1 + \varepsilon \tau z. \quad (A)$$

Соблюдаемость этого закона иллюстрируется рис. 10. Нами показано^{17, 18}, что уменьшение длительности возбужденного состояния обусловлено быстрым возрастанием вероятности d переходов без излучения, сопровождающим увеличение запаса Q^* колебательной энергии возбужденной молекулы. Из соотношений¹⁷

$$\tau = \frac{1}{f+d} \text{ и } \gamma = \frac{f}{f+d}$$

ясно, что вероятность f испускания кванта мало изменяется при изменениях Q^* , поскольку γ изменяется так же, как τ (рис. 8). Для вероятности d переходов без излучения найдена экспоненциальная зависимость от запаса колебательной энергии Q^* . Это иллюстрируется данными рис. 11. По оси ординат отложена величина $f+d = \frac{1}{\tau}$, по оси абсцисс — энергия поглощенного кванта $\nu = \nu_0 + Q^*$ для температуры паров $t = 130^\circ$). Для более высоких температур $t = 151, 172$ и 193° к величине ν прибавлено соответственно 500, 1000, 1500 см^{-1} . На рис. 12 приведены значения

) Там же по оси абсцисс отложены значения $Q^ = \nu - \nu_0$. Частота ν_0 уровня нулевой колебательной энергии возбужденного состояния определена¹⁸ по температурной зависимости антистоксовой флуоресценции.

На всех остальных рисунках мы будем приводить значения Q^* , вычисленные таким же образом.

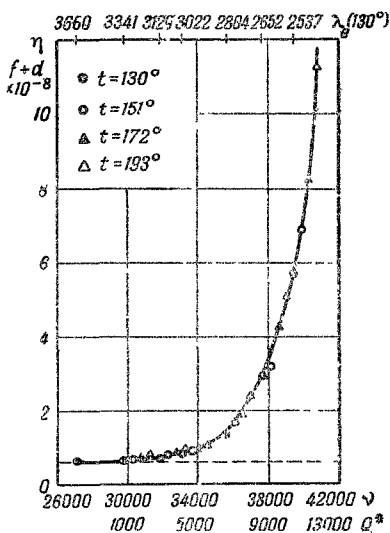


Рис. 11. Суммы вероятностей испускания и переходов без излучения, в зависимости от запаса колебательной энергии возбужденной молекулы¹⁸.

$\lg d$ в функции от Q^* . При значениях $Q^* > 6000 \text{ см}^{-1}$ точки укладываются на общую кривую, т. е. величина d не зависит от способа увеличения Q^* : путём увеличения поглощённого кванта или путём повышения температуры. Область значений $Q^* > 6000 \text{ см}^{-1}$ — это область больших значений вероятности W для молекулы β -нафтиламина в парах. В этой области β -нафтиламин — сложная молекула. Заметим, что в спектре поглощения паров β -нафтиламина около $Q^* \sim 6000 \text{ см}^{-1}$ (что соответствует $\nu \sim 35\,000 \text{ см}^{-1}$) появляются

диффузные максимумы.

При $Q^* < 6000 \text{ см}^{-1}$ точки не ложатся на общую кривую (рис. 12). Это — область отсутствия эквивалентности термического и оптического способов возбуждения колебаний в молекуле. Здесь проявляются индивидуальные особенности различных молекулярных колебаний, и молекула β -нафтиламина ближе к простым молекулам, чем к сложным*).

Значение f , необходимое для вычисления d , было принято равным $f = 0,6 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$, как соответствующее асимптоте кривой рис. 11. В исследованном интервале значений Q^* величина d изменяется от $d = 6 \times 10^6 \text{ сек}^{-1}$ до $d = 9 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$. Следует

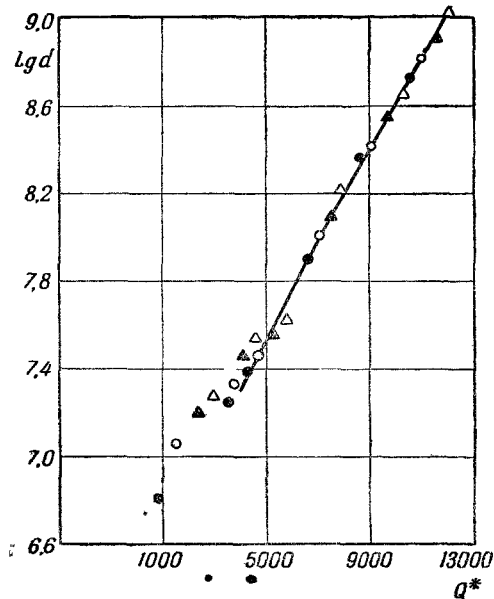


Рис. 12. Значения логарифма вероятности переходов без излучения в зависимости от запаса колебательной энергии возбуждённой молекулы¹⁸.

ещё заметить, что приведённые для различных условий значения d являются во всех случаях усреднёнными по некоторому интервалу значений Q^* , обусловленному распределением молекул, поглощающих монохроматическую радиацию по запасу их колебательной энергии. Этот вопрос уточняется в разделах 10 и 11 второй части.

*) Из приведённых данных была определена колебательная теплоёмкость паров β -нафтиламина

$$C_{\text{колеб}} = 67 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Рассмотрим ещё вопрос о природе переходов без излучения. Здесь имеются две основные возможности. Первая — фотохимическое превращение возбуждённой молекулы. Вторая — внутримолекулярное превращение электронной энергии в колебательную. Для процессов первого типа — мономолекулярных реакций — зависимость d от Q^* типа экспоненты предсказывается теорией²⁵. А. Н. Терениным было показано²⁶, что внутримолекулярное превращение энергии связано с возбуждением в молекуле сильных колебаний некоторых типов. Таким образом, по механизму процессы второго типа не отличаются от процессов первого типа. Их зависимости от запаса колебательной энергии должны быть сходными.

Заметим в заключение, что при исследовании флуоресценции сложных молекул в газовой фазе следует всегда пользоваться для возбуждения монохроматическим светом, поскольку свойства возбуждённых молекул существенно зависят от величины поглощённого кванта.

6. УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ ПОСТОРОННИМИ ГАЗАМИ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОЗБУЖДЁННЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Явление усиления флуоресценции паров сложных ароматических соединений посторонними газами было обнаружено и исследовано одним из авторов настоящей статьи^{7,17}. Экспериментально явление представляет собой постепенное увеличение яркости (выхода) флуоресценции паров по мере прибавления к ним посторонних газов, не тушащих флуоресценцию (например, H_2 , N_2 и C_2H_{12}). Типичные кривые зависимости яркости флуоресценции от давления различных посторонних газов и длины волны возбуждающего света приведены для паров β -нафтиламина на рис. 13 и 14. По оси абсцисс на обоих рисунках отложены числа столкновений в секунду z возбуждённой молекулы с молекулами постороннего газа; по оси ординат — значения $\frac{F_z}{F_0}$ — яркости флуоресценции в присутствии постороннего газа, отнесённые к таковой в его отсутствии. (Приведённые данные получены с учётом изменений коэффициента поглощения паров β -нафтиламина, вызываемых прибавлением постороннего газа^{27*}.) Данные рис. 14 приведены на рис. 15 в виде зависимости квантового выхода флуоресценции паров от давления постороннего газа. Не рассматривая здесь всех обнаруженных деталей явления, приведём лишь общие результаты и выводы.

*) Это явление, не получившее пока окончательного объяснения, находится вне круга вопросов, рассматриваемых в настоящей статье.

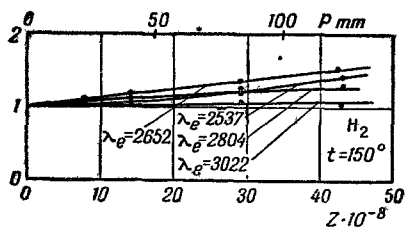


Рис. 13. Усиление флуоресценции паров β -нафтиламина при добавлении водорода и при возбуждении различными длинами волн λ .

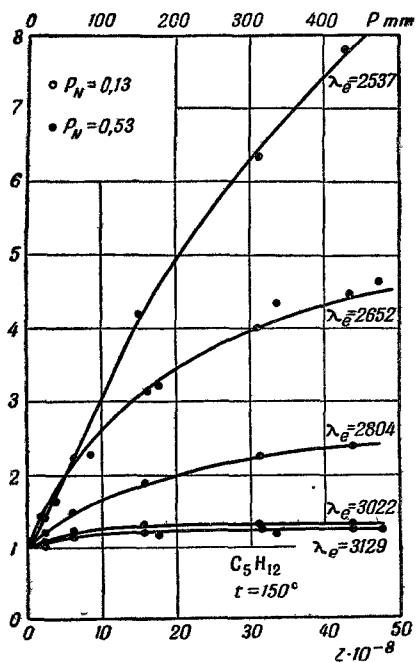


Рис. 14. Усиление флуоресценции паров β -нафтиламина при добавлении пентана при различных собственных давлениях β -нафтиламина и возбуждении различными длинами волн λ .

Усиливающее действие посторонних газов возрастает при увеличении поглощённого молекулой β -нафтиламина кванта, при усложнении молекул постороннего газа и при увеличении его давления.

Явление связано с потерей возбуждёнными молекулами β -нафтиламина избытка колебательной энергии при столкновении с частицами постороннего газа и соответственным уменьшением вероятности переходов без излучения. Было показано, что эта гипотеза объясняет все черты явления, в том числе ряд мелких деталей, не упомянутых здесь. Кроме того, гипотеза о колебательной дезактивации—стабилизации возбуждённых молекул, подтверждается независимыми данными: в спектрах флуоресценции исследуемых паров мелкие детали, свойственные только длинноволновому возбуждению, появляются и при возбуждении более короткими длинами волн, если к исследуемым парам прибавлено большое количество хорошо стабилизирующего многоатомного газа, например 300—500 мм рт. ст. пентана.

В процессе стабилизации возбуждённая молекула может испытать за время своего существования целый ряд столкновений с молекулами постороннего газа. При каждом столкновении происходит потеря части колебательной энергии, и возбуждённая молекула проходит ряд состояний, которым соответствуют уменьшающиеся значения вероятности d переходов без излучения.

По мере увеличения давления постороннего газа усреднённое (эффективное) значение d быстро уменьшается. Вероятность испускания f изменяется при этом мало, и выход флуоресценции увеличивается. Переход к растворённому состоянию, при котором достигается максимальная стабилизация, является в этом смысле предельным. Сказанное иллюстрируется данными рис. 8, где кривая, отвечающая флуоресценции паров с добавлением пентана, расположена между кривыми, отвечающими парам и раствору.

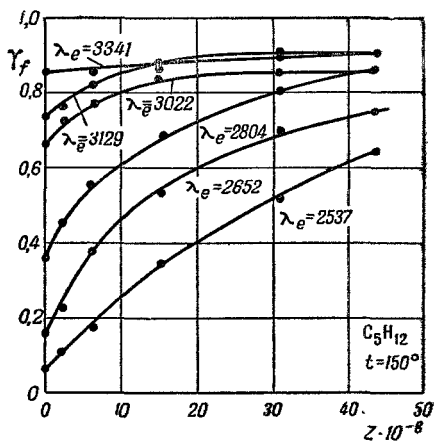


Рис. 15. Квантовый выход флуоресценции паров β -нафтиламина в зависимости от давления постороннего газа, при возбуждении различными длинами волн.

7. АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПЕРЕДАЧИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Попытка¹⁷ выразить в аналитической форме закономерности рассмотренного в предыдущем параграфе процесса не была плодотворной, так как для получения уравнения с малым количеством постоянных требовалась крайняя схематизация явления. Позднее мы предложили⁷ способ получения из данных эксперимента сведе-

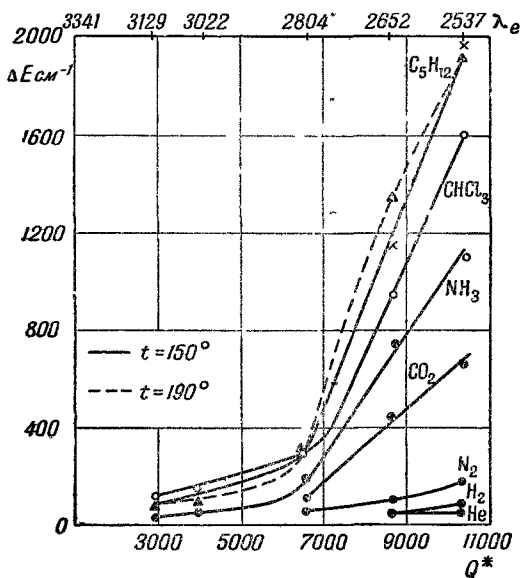


Рис. 16. Количество колебательной энергии, передаваемой при столкновении с молекулой постороннего газа, в зависимости от запаса колебательной энергии возбужденной молекулы β -нафтиламина τ .

ний о среднем количестве колебательной энергии, передаваемой возбужденной молекулой исследуемого вещества молекуле постороннего газа при столкновении.

Для этого выбирают такое давление P_c стабилизирующего газа, при котором молекула испытывает в среднем одно столкновение за время возбужденного состояния. Определив из графиков типа, приведенного на рис. 15, увеличение квантового выхода, отвечающее давлению P_c , находят далее из рис. 8 искомое уменьшение колебательной энергии возбужденной молекулы. Полученные таким образом данные приведены на рис. 16, где количество колебательной энергии ΔQ , теряемое возбужденной молекулой β -нафтил-

аминна при одном столкновении, представлено в зависимости от запаса колебательной энергии Q^* .

Область начала быстрого роста значений ΔQ около $Q^* = 6000 \text{ см}^{-1}$ совпадает с границей появления сплошных максимумов в спектре поглощения паров и с границей эквивалентности термического и оптического способов увеличения запаса колебательной энергии возбуждённого состояния. Это — граница области больших вероятностей перераспределения колебательной энергии. Показательно, что в рассматриваемой области значений Q^* количество передаваемой энергии ΔQ быстро и линейно растёт при увеличении Q^* . Здесь с особенной очевидностью проявляется возможность рассмотрения сложной молекулы как классической системы со многими степенями свободы. Условием этого являются большие значения W .

Для характеристики процесса передачи колебательной энергии введено понятие коэффициента аккомодации α , характеризующего степень приближения системы из сталкивающихся частиц к тепловому равновесию. Используя известные данные о теплоёмкости C'_v паров β -нафтиламина и теплоёмкости C''_v постороннего газа, легко получить:

$$\Delta Q = \frac{\alpha C''_v}{C'_v + \alpha C''_v} Q^*,$$

т. е. зависимость ΔQ от Q^* должна быть линейной, если α и C постоянны. По значениям α кривые рис. 16 распадаются на две части. Первая из них — область малых значений α и W ; здесь процесс затрудняется невозможностью передачи любых порций энергии, распределённой в виде квантов между несколькими собственными колебаниями возбуждённой молекулы. Вторая — область больших α и W ; здесь благодаря взаимодействию колебаний энергия передаётся любыми порциями. Приводим таблицу значений α , заимствованную из ⁷.

Таблица I

Значения коэффициента аккомодации α при столкновениях молекул посторонних газов с молекулой β -нафтиламина

Газ	Первая область: $Q^* < 6000 \text{ см}^{-1}$	Вторая область: $Q^* > 6000 \text{ см}^{-1}$
He	—	0,2
H ₂	—	0,2
N ₂	—	0,4
CO ₂	—	1,4
NH ₃	0,2	3,0
CHCl ₃	0,2	2,5
C ₅ H ₁₂	0,1	1,7
C ₆ H ₆	—	2,3

Значения $\alpha > 1$ свидетельствуют о том, что для рассматриваемого процесса радиусы молекул превышают использованные для расчёта газокинетические радиусы. Поскольку речь идёт о взаимодействии с участием электронно-возбуждённых молекул, это согласуется с точкой зрения В. Н. Кондратьева²⁸. В случаях действия гелия, водорода и, вероятно, азота происходит преобразование колебательной энергии возбуждённой молекулы в поступательную и вращательную энергии посторонней частицы. Для более сложных молекул всё возрастающую роль играют процессы передачи колебательной энергии без преобразования. Последовательность, в которую располагаются посторонние газы по значениям α , свидетельствует, что эффективный радиус взаимодействия имеет, повидимому, тем большее значение, чем больше способна электронная система стабилизирующей молекулы возмущать электронную систему молекулы β -нафтиламина. Это согласуется с гипотезой Франка и Эйкена²⁹, подтверждённой В. Н. Кондратьевым²⁸.

8. ВЫВОДЫ

Из изложенного выше следует общая схема поведения сложных молекул в процессах поглощения и испускания света и становится очевидной существенная роль, которую играет колебательная энергия в этих процессах. Мы полагаем рациональным сформулировать результаты в виде ряда положений. Эти выводы рассматриваются с теоретической точки зрения в части II.

1. Анализ экспериментальных данных подтверждает важное значение вероятности W внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии. Эта вероятность, выражающая степень взаимодействия нормальных колебаний и определяющая во многом свойства сложных молекул, является одной из основных характеристик многоатомной молекулы.

2. Вероятность W внутримолекулярного перераспределения энергии быстро увеличивается при уменьшении степени симметрии молекулы, а для заданной молекулы зависит от запаса её колебательной энергии Q и степени взаимодействия с окружающей средой. По мере увеличения запаса колебательной энергии Q значение вероятности W быстро возрастает, так же как и при усилении внешних воздействий на молекулу при постоянном Q .

3. При больших значениях вероятности W понятие нормальных колебаний становится неприменимым, и колебательные уровни сливаются, образуя сплошные зоны. Свойства молекулы, зависящие от колебательных состояний, усредняются, а свойства, связанные с запасом колебательной энергии, становятся монотонными функциями Q . (Последнее относится и к W .)

4. К сложным молекулам относятся такие, у которых вероятность W имеет большое значение. Степень сложности определяется

поэтому не только структурой, но и запасом колебательной энергии молекулы, а также характером и степенью воздействия окружающей среды. Молекулы одного и того же вещества в различных условиях могут относиться как к сложным, так и к простым, характеризваемым малыми значениями W .

5. Сложную молекулу, характеризваемую большими значениями W , следует рассматривать как классическую систему, обладающую многими степенями свободы. В этом случае применимы соотношения классической статистики. В известном смысле сложные многоатомные молекулы проще, чем простые многоатомные молекулы.

У простых молекул электронное состояние связано с большим количеством колебательных уровней, причём молекулы, находящиеся на близких колебательных уровнях, могут обладать резко отличающимися свойствами.

6. Степень диффузности спектров поглощения и испускания многоатомных молекул определяется значением W . Простым молекулам свойственны спектры с дискретным участком, сложным — сплошные спектры, имеющие типичную форму. Ширина и взаимное расположение этих спектров подчиняются определённым соотношениям, связанным со степенью взаимодействия электронных и колебательных степеней свободы, зависящей от значения W .

7. Основными характеристиками сложной молекулы являются вероятность испускания f и вероятность переходов без излучения d . Первая из них мало зависит от запаса колебательной энергии Q , вторая же быстро возрастает при увеличении Q . Соотношение между f и d определяет выход флуоресценции γ и длительность возбуждённого состояния τ , уменьшающиеся по известным соотношениям при увеличении вероятности переходов без излучения d .

Сказанное в п. 3 об усреднении при больших значениях W полностью относится к вероятностям f и d .

Формулированные в пп. 1—7 выводы определяют характер явлений, происходящих в сложной молекуле при поглощении и испускании света. Из этих выводов вытекает ряд следствий. Некоторые из этих следствий, в основном касающиеся рассмотренного в статье материала, перечислены в пп. 8—10.

8. В растворах, благодаря непрерывному воздействию растворителя на молекулу флуоресцирующего вещества, вероятность перераспределения W несколько увеличивается по сравнению с газовой фазой. С другой стороны, поскольку для испарения исследуемых веществ требуется высокая температура, вероятность W может быть в газовой фазе больше, чем в растворах. Поэтому спектры растворов в одних случаях более структурны (в смысле сохранения отдельных максимумов), в других случаях — менее структурны, чем спектры паров. При достаточно

больших значениях W общий вид спектров независим от окружающей среды.

9. По отношению к спектрам выхода γ и длительности τ растворённое состояние приводит к более простым соотношениям (постоянство γ и τ), чем условия разреженных газов. Это обусловлено колебательной дезактивацией возбуждённых молекул, быстро приходящих в тепловое равновесие с растворителем.

10. Сохранение возбуждённой молекулой в разрежённых газах запаса колебательной энергии, определяющее отличие свойств её флуоресценции от таковых в растворе, открывает новые возможности в эксперименте. Пользуясь монохроматическим возбуждением, удаётся дозировать запас колебательной энергии возбуждённых молекул (с точностью, определяемой остротой теплового распределения). Действуя посторонними газами, удаётся регулировать этот запас. Этим определяются пути изучения влияния колебательной энергии на свойства возбуждённой молекулы, а также исследования процессов передачи колебательной энергии при столкновениях. Такие исследования существенно дополняют изучение флуоресценции растворов. К сожалению, до сих пор количественные исследования флуоресценции сложных молекул в газовой фазе единичны.

ЧАСТЬ II

ВВЕДЕНИЕ

В части I были рассмотрены основные экспериментальные факты и дана общая схема явлений, относящихся к влиянию колебательной энергии на процессы поглощения и флуоресценции сложных молекул. Как мы видели, её влияние чрезвычайно велико.

В данной части сделана попытка теоретического исследования тех же самых явлений. Исходными положениями для этой части статьи послужили выводы о природе рассматриваемых явлений, сформулированные в 7, 17 и 18 на основании анализа экспериментальных данных. Эти выводы суммированы в разделе 8. В разделе 9 рассматривается вопрос о возможных уровнях колебательной энергии сложной молекулы и о локализации её колебательной энергии на тех или иных степенях свободы. В следующих разделах рассмотрены вопросы о перераспределении колебательной энергии внутри молекулы и между молекулами и средой и закон затухания флуоресценции в растворах и парах. Далее рассмотрены зависимости квантового выхода флуоресценции от запаса колебательной энергии возбуждённой молекулы, а также некоторые вопросы температурного тушения флуоресценции.

В этой части статьи подтверждены и развиты выводы § раз-дела 8 и получены соотношения, которые несомненно будут полезны для объяснения некоторых других свойств флуоресценции.

9. УРОВНИ ЭНЕРГИИ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Рассмотрим вкратце вопрос о возможных значениях колебательной энергии сложных молекул. Все выводы будут справедливы как для невозбуждённых, так и для возбуждённых электронных состояний. При этом мы будем предполагать, что переменные электронного движения и переменные колебания ядер не зависят друг от друга, и об электронной и о колебательной энергиях можно говорить независимо. Разумеется, это справедливо лишь приближённо.

Значение колебательной энергии данного электронного состояния выражается формулой:

$$Q = \sum_{i=1}^L \nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{ij} a_{ij} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) + \left. \begin{aligned} &+ \sum_{ijk} p_{ijk} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь L — общее число колебательных степеней свободы, ν_i, ν_j, \dots — колебательные квантовые числа, ν_i — частота i -го нормального колебания. Первая сумма даёт энергию в гармоническом приближении, все остальные — поправки на ангармоничность*). Для сложных молекул ангармоничность очень велика, так как полный запас колебательной энергии при обычных температурах очень высок и колебания не могут считаться малыми. Первым членом можно было бы ограничиться только при очень низких температурах.

Нетрудно показать, что колебательная энергия сложных молекул пробегает непрерывный ряд значений и дискретность энергии сохраняется лишь при очень малых Q . С этой целью произведём простейший расчёт, причём будем пользоваться только первой суммой выражения (1). Пусть мы имеем систему, состоящую

*) В понятие ангармоничности мы включаем взаимодействие между нормальными колебаниями.

только из двух степеней свободы с частотами $\nu_1 = 101 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 130 \text{ см}^{-1}$.

Из (1) следует, что в интервале от 0 до 300 см^{-1} находится всего шесть разных уровней*): $E(\nu_1=0, \nu_2=0) = 0$; $E(\nu_1=1, \nu_2=0) = 101 \text{ см}^{-1}$; $E(\nu_1=0, \nu_2=1) = 130 \text{ см}^{-1}$; $E(\nu_1=2, \nu_2=0) = 202 \text{ см}^{-1}$; $E(\nu_1=1, \nu_2=1) = 231 \text{ см}^{-1}$; $E(\nu_1=0, \nu_2=2) = 260 \text{ см}^{-1}$. В интервале энергий $1000 - 1300 \text{ см}^{-1}$, равном по величине, но лежащем несколько выше, находится уже не шесть, а 30 уровней энергии: 1010, 1011, 1025, 1039, 1040, 1054, 1068, 1083, 1097, 1111, 1112, 1126, 1140, 1141, 1155, 1169, 1170, 1184, 1198, 1212, 1227, 1241, 1242, 1256, 1270, 1271, 1285, 1299 и 1300 см^{-1} .

Среднее расстояние между уровнями энергии снижается от 50 см^{-1} до 10 см^{-1} . Если произвести аналогичный расчёт для интервала энергий $5000 - 5300 \text{ см}^{-1}$, то в нём окажется 120 уровней со средним расстоянием всего $2,5 \text{ см}^{-1}$. Полученный результат нетрудно обобщить и на сложные молекулы с большим числом степеней свободы. В этом случае число разных ν_i очень велико. При вычислениях по (1) мы получим резкое увеличение числа возможных уровней энергии, нарастающее по мере усложнения молекулы. Во всех случаях густота уровней будет быстро расти по мере увеличения Q . Отсюда следует, что в сложной молекуле допустимы все значения энергии, каждое из которых многократно вырождено. Дискретные значения могут наблюдаться только при значениях Q , очень мало отличающихся от значений нулевой энергии, и то только для «полусложных» молекул. С первого взгляда может показаться, что эта непрерывность является лишь кажущейся, что разные состояния молекулы, обладающие одним и тем же или почти одним и тем же значением энергии, могут быть совершенно различными. Поясним это примером. Для нашей системы из двух степеней свободы значение энергии, близкое к 1110 см^{-1} , может осуществиться двумя способами. Может оказаться, что вся энергия сконцентрирована в первой степени свободы и возбуждён её 11-й колебательный квант ($Q = 1111 \text{ см}^{-1}$). С другой стороны, может осуществиться такое состояние, в котором возбуждены два кванта первой степени свободы и семь квантов второй степени свободы ($Q = 1112 \text{ см}^{-1}$). На первый взгляд оба эти состояния физически различны, так как они соответствуют совершенно различной локализации колебательной энергии. В действительности это не так. Такой вывод был бы справедлив, если бы ангармоничность колебаний была ничтожной и если бы отдельные степени свободы были совершенно незави-

*) За нуль принято значение нулевой энергии.

симы друг от друга. При наличии ангармоничности понятие нормального колебания теряет смысл. В потенциальной функции появляются члены, характеризующие взаимодействие нормальных координат, вследствие чего локализация энергии на данной степени свободы становится невозможной. Под влиянием ангармоничности молекула непрерывно переходит из одного состояния в другое (например, из состояния $v_1 = 11, v_2 = 0$ в состояние $v_1 = 2, v_2 = 7$), т. е. локализация колебательной энергии непрерывно изменяется, колебательная энергия непрерывно перемещается по молекуле. Если в первоначальный момент времени дополнительный запас колебательной энергии выделился в одной или нескольких степенях свободы, то происходит перераспределение энергии по всем степеням свободы, вследствие чего устанавливается некоторое равновесное распределение. В дальнейшем могут возникать лишь некоторые сравнительно небольшие флуктуации.

Время установления равновесия зависит от величины взаимодействия степеней свободы и уменьшается по мере усложнения молекулы или по мере увеличения запаса колебательной энергии (т. е., в частности, при увеличении температуры). Обычно оно значительно меньше времени жизни молекулы в возбужденном электронном состоянии, хотя, разумеется, могут встречаться и исключения.

Таким образом, уровни энергии сложной молекулы образуют непрерывный спектр. Им соответствует непрерывная совокупность бесконечно близких состояний молекулы. Каждому значению энергии соответствует очень большое число способов локализации энергии по различным степеням свободы. Отсюда следует, что всякая дискретность свойств колебательной энергии полностью утрачивается и сложную молекулу с большим запасом колебательной энергии можно рассматривать как классическую систему, подчиняющуюся законам классической механики и классической статистики. В частности, при наличии равновесного распределения колебательной энергии молекулы по различным степеням свободы можно говорить о собственной температуре сложной молекулы. Последнее справедливо, конечно, только для предельного случая очень сложных молекул.

Изложенные соображения полностью согласуются с выводами, сделанными в разделах 2, 3 и 7.

10. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ВНУТРИ МОЛЕКУЛЫ

Мы уже установили, что внутри молекулы происходит непрерывное перераспределение колебательной энергии по различным степеням свободы. Каждому возможному значению энергии соответствует очень большое число способов локализации этой энергии—

большое число вырожденных состояний. Рассмотрим процесс установления равновесного распределения при произвольных начальных условиях. Начальное состояние является неравновесным и связано с актом поглощения или испускания света, или с каким-то иным внешним воздействием на систему. Будем рассматривать процесс перераспределения колебательной энергии в верхнем электронном состоянии. Ввиду этого нужно одновременно рассмотреть протекание во времени двух других процессов — процессов перехода в нижнее электронное состояние с излучением и без излучения. Физическая характеристика переходов без излучения дана выше (см. раздел 5). Математическое решение задачи удобнее провести для двух вырожденных состояний и затем произвести соответствующее обобщение. На рис. 17 приведены два вырожденных колебательных уровня молекулы, соответствующие энергии Q^* . Обозначим вероятности перехода (за 1 секунду) в нижнее электронное состояние с излучением и без излучения буквами f_2 и f_3 , d_2 и d_3 . Обозначим буквой r вероятность перехода молекулы с возбужденного уровня 2 на возбужденный уровень 3, а буквой s — вероятность обратного перехода.

Буквами $n_2(t)$ и $n_3(t)$ обозначим число молекул на соответствующих уровнях. Изменение числа частиц n_2 и n_3 во времени определяется очевидными уравнениями ($p_2 = f_2 + d_2$, $p_3 = f_3 + d_3$):

$$\left. \begin{aligned} dn_2 &= -p_2 n_2 dt - rn_2 dt + sn_3 dt, \\ dn_3 &= -p_3 n_3 dt - sn_3 dt + rn_2 dt. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Решение этой системы при заданных начальных условиях имеет вид

$$\left. \begin{aligned} n_2 &= \left\{ \left(\frac{p_2 - p_3 + r - s + 2M}{4M} \right) n_2(0) - \frac{2s}{4M} n_3(0) \right\} e^{-P_1 t} + \\ &\quad + \left\{ \left(\frac{p_3 - p_2 + s - r + 2M}{4M} \right) n_2(0) + \frac{2s}{4M} n_3(0) \right\} e^{-P_2 t}, \\ n_3 &= \left\{ \left(\frac{p_2 - p_3 + s - r + 2M}{4M} \right) n_3(0) - \frac{2r}{4M} n_2(0) \right\} e^{-P_1 t} + \\ &\quad + \left\{ \left(\frac{p_2 - p_3 + r - s + 2M}{4M} \right) n_3(0) + \frac{2r}{4M} n_2(0) \right\} e^{-P_2 t}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где

$$P_{1, 2} = \frac{1}{2} (p_2 + p_3 + r + s \pm 2M),$$

$$M = \frac{1}{2} \sqrt{(p_2 + p_3 + r + s)^2 - 4(p_2 s + p_3 r + p_3 p_2)}.$$

Из формулы (3) следует, что при наличии взаимодействия возбужденных уровней числа молекул n_2 и n_3 убывают не по экспоненциальному закону. То же относится к сумме $n_2 + n_3$, т. е. общему числу молекул в возбужденном электронном состоянии. Этот результат очень существен, так как для невырожденного состояния (для одного возбужденного уровня) уменьшение числа частиц при излучении и при наличии переходов без излучения всегда строго экспоненциально.

Рассмотрим теперь важнейший частный случай формул (3). Пусть r и s много больше p_2 и p_3 , т. е. вероятности перераспределения колебательной энергии намного больше вероятности флуоресценции и вероятности безизлучательных переходов. В этом приближении $[n_2(0) + n_3(0) = n(0)]$

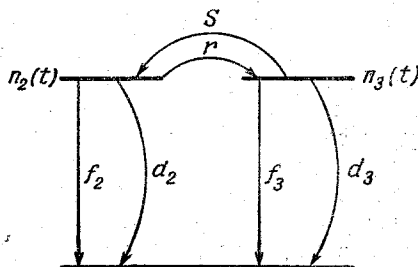


Рис. 17. Схема различных процессов в сложной молекуле с двумя вырожденными уровнями верхнего электронного состояния.

$$\left. \begin{aligned} n_2 &= \left[\frac{r}{r+s} n(0) - n_3(0) \right] e^{-(r+s)t} + \\ &+ \frac{s}{r+s} n(0) e^{-\left(\frac{s}{r+s} p_2 + \frac{r}{r+s} p_3 \right) t}, \\ n_3 &= \left[n_3(0) - \frac{r}{r+s} n(0) \right] e^{-(r+s)t} + \\ &+ \frac{r}{r+s} n(0) e^{-\left(\frac{s}{r+s} p_2 + \frac{r}{r+s} p_3 \right) t}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Выражения для n_2 и n_3 являются суммой двух членов, определяющих совершенно различную зависимость n_2 и n_3 от времени. Пусть, например, порядок величины p_2 и p_3 равен 10^8 сек. $^{-1}$, а r и s — 10^{13} сек. $^{-1}$. Тогда первое слагаемое имеет существенное значение лишь в течение промежутка времени от $t=0$ до $t \approx 10^{-13} - 10^{-12}$ сек. При больших значениях t первый член становится исчезающе малым и, следовательно, дальнейшее изменение $n_2(t) + n_3(t)$ определяется только вторым членом, т. е. является строго экспоненциальным. Таким образом, если мы исследуем зависимости $n_2(t)$ и $n_3(t)$ экспериментально, но не можем контролировать промежутки времени, значительно меньшие, чем 10^{-9} сек., то мы обнаружим экспоненциальное уменьшение $n_2(t)$ и $n_3(t)$, а также $n_2(t) + n_3(t)$.

Полученный результат имеет весьма важное значение. Если вероятности перераспределения колебательной энергии внутри молекулы значительно больше вероятностей флуоресценции и безизлучательных переходов, то уменьшение числа молекул с заданным значением энергии Q^* должно быть экспоненциальным. Этот вывод справедлив и для молекул с большим числом вырожденных колебательных уровней возбуждённого электронного состояния. Если их число равно Z , то выражения типа (3) для n_1, n_2, \dots, n_Z будут содержать Z слагаемых, причём в $(Z-1)$ слагаемых значения p_i будут равны по порядку величины вероятностям перераспределения колебательной энергии и, следовательно, будут иметь заметную величину только в первые моменты времени, обычно заключающие от контроля.

Рассмотрим зависимости $n_2(t)$ и $n_3(t)$ более подробно. Пренебрегая первым слагаемым в (4), получим:

$$\left. \begin{aligned} n_2(t) &= \frac{s}{r+s} n(0) e^{-\left(\frac{s}{r+s} p_2 + \frac{r}{r+s} p_3\right) t}, \\ n_3(t) &= \frac{r}{r+s} n(0) e^{-\left(\frac{s}{r+s} p_2 + \frac{r}{r+s} p_3\right) t}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Коэффициенты $\frac{s}{r+s}$ и $\frac{r}{r+s}$, стоящие перед экспонентой, имеют вполне определённый смысл. Именно $\frac{s}{r+s}$ даёт долю молекул, находящихся на уровне 2, а $\frac{r}{r+s}$ — на уровне 3.

Действительно,

$$\frac{s}{r+s} = \frac{n_2}{n_2 + n_3} = g_2, \quad \frac{r}{r+s} = \frac{n_3}{n_2 + n_3} = g_3. \quad (6)$$

Очень существенно, что значения g_2 и g_3 не зависят от времени. Таким образом, в те промежутки времени, когда справедлива формула (5) ($t \gg \frac{1}{r+s}$), распределение молекул по различным состояниям (локализация колебательной энергии по различным степеням свободы) является стационарным. Оно не является стационарным для предыдущих моментов времени. В первоначальные моменты времени относительная доля молекул на уровнях 2 и 3 непрерывно меняется (g_2 от $\frac{n_2(0)}{n(0)}$ до $\frac{s}{r+s}$, g_3 от $\frac{n_3(0)}{n(0)}$ до $\frac{r}{r+s}$), и лишь затем устанавливается равновесное распределение. Нужно заметить, что равновесное распределение совершенно

не зависит от начальных условий и от способа возбуждения и определяется внутренними свойствами молекулы (вероятностями распределения r и s).

Рассмотрим теперь показатели экспонент в выражении (5). Они одинаковы для $n_2(t)$ и $n_3(t)$ и равны

$$P = g_2 p_2 + g_3 p_3. \quad (7)$$

Значение P определяет истинную вероятность перехода с любого подуровня возбуждённого состояния в нижнее электронное состояние. При $r = s$ $P = \frac{1}{2} (p_1 + p_2)$, т. е. среднему значению первоначальных вероятностей перехода ($2 \rightarrow 1$) и ($3 \rightarrow 1$). При $s \neq r$ значение P является средним от p_2 и p_3 , взятых с весами g_2 и g_3 соответственно.

В общем случае большого числа вырожденных состояний, сильно взаимодействующих между собой, вместо (5) имеем:

$$n_i = n(0) g_i e^{-Pt}, \quad (8)$$

где

$$g_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, \quad (9)$$

$$P = \sum_i g_i p_i. \quad (10)$$

Здесь g_i является функцией распределения по различным вырожденным состояниям после достижения равновесного распределения, а P — полная вероятность перехода с возбуждённого электронного состояния в нижнее состояние. Значение P является средним от всех P_i и вычисляется обычным способом. Аналогичное усреднение претерпевают и вероятности переходов с излучением и без излучения. Действительно,

$$P = \sum_i g_i (f_i + d_i) = \sum_i g_i f_i + \sum_i g_i d_i = f + d.$$

Отсюда следует, что истинная вероятность перехода с излучением из возбуждённого электронного состояния в невозбуждённое равна

$$f = \sum_i g_i f_i. \quad (11)$$

Аналогично имеем:

$$d = \sum_i g_i d_i. \quad (12)$$

Изменение числа возбуждённых молекул во времени определяется простой формулой:

$$n = \sum_i n_i = \sum_i g_i n(0) e^{-(f+d)t} = Ne^{-(f+d)t}. \quad (13)$$

Время жизни молекулы в возбуждённом состоянии равно

$$\tau = \frac{1}{f+d} = \frac{1}{\sum_i g_i (f_i + d_i)}. \quad (14)$$

Таким образом, благодаря перераспределению колебательной энергии молекулы по различным возможным состояниям, последняя характеризуется усреднёнными значениями всех вероятностей перехода и усреднённым временем жизни в возбуждённом состоянии. Вероятности r и s , обобщённые для случая сложной молекулы, представляют собой введённую в разделе 2 вероятность W перераспределения колебательной энергии внутри молекулы.

Все полученные выводы справедливы для возбуждённой молекулы со вполне определённым запасом колебательной энергии Q^* . Для другого значения Q^* справедливы аналогичные результаты. Однако другому значению Q^* будет соответствовать своё собственное значение усреднённых вероятностей перехода с излучением и без излучения. Таким образом, вероятности f и d являются функциями запаса колебательной энергии молекулы. Если исследуемая молекула достаточно сложна, а запас её колебательной энергии велик и, следовательно, её можно рассматривать как классическую систему, то f и d должны быть монотонными функциями. Зависимости f и d от Q^* для каждой молекулы могут быть различными и определяются её структурой и, в частности, взаимодействием движения электронов и ядер. Получить вид функций $f(Q^*)$ и $d(Q^*)$ из каких-либо теоретических соображений в настоящее время невозможно и они подлежат экспериментальному определению. Напомним, что из опытных данных¹⁸ (см. также раздел 2) следует, что f — вероятность перехода с излучением — очень мало зависит от Q^* и при приближённых расчётах её можно полагать постоянной. С другой стороны, опыт показывает, что вероятности переходов без излучения быстро растут с увеличением запаса колебательной энергии молекулы (см. рис. 11). Этот результат справедлив только для больших Q^* . Следует подчеркнуть, что величины $f(Q^*)$ и $d(Q^*)$ являются наиболее важными характеристиками возбуждённого электронного состояния.

11. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ УРОВНЯМ ЭНЕРГИИ

Во всяком экспериментальном исследовании явления флуоресценции и поглощения мы имеем дело с огромной совокупностью молекул. Так как индивидуальные свойства молекул зависят от запаса колебательной энергии, то существенной характеристикой всего коллектива молекул является их распределение по запасу колебательной энергии как в нижнем, так и верхнем электронных состояниях. Как мы увидим в дальнейшем, от вида функции распределения зависят все основные свойства флуоресценции сложных молекул как в парах, так и в растворах. Рассмотрим сначала вид функции распределения молекул по колебательным уровням нижнего электронного состояния до акта возбуждения. Она соответствует состоянию равновесия, которое устанавливается через столкновения молекул друг с другом и взаимодействия с внешней средой и определяется температурой среды. Так как каждая молекула является сложной классической системой и является частью всего газа или раствора, с которыми она находится в состоянии статистического равновесия, то вероятность найти молекулу со значением энергии в интервале от Q до $Q + dQ$ определяется обычной функцией Гиббса

$$dW = AZ(Q) e^{-\frac{Q}{kT}} dQ = \rho(Q) dQ, \quad (15)$$

где $Z(Q)$ есть общее число возможных вырожденных состояний молекулы в заданном интервале энергий, т. е. число способов различного распределения колебательной энергии внутри молекулы. Вид функции $Z(Q)$ неизвестен. Из рассуждений раздела 9 ясно лишь, что Z очень быстро растёт с Q , а при данном Q быстро растёт по мере усложнения молекулы*). Функция $\rho(Q)$ имеет острый максимум, близкий к $E = LkT$, где L — общее число эффективных колебательных степеней свободы. Мы употребляем понятие эффективных степеней свободы, так как некоторые колебательные степени свободы могут не принимать участия в обмене энергией, и поэтому L меньше чем общее число степеней свободы. Только при очень больших температурах L может достигнуть общего числа степеней свободы молекулы. Выясним теперь вид функции распределения молекул по колебательным уровням

*) В литературе обычно употребляют выражение $Z(Q) = Q^{\frac{L}{2} - 1}$, где L — число степеней свободы молекулы. Следует иметь в виду, что данное выражение неточно, так как оно получено при предположении о независимости отдельных степеней свободы. Оно может служить лишь для качественных оценок.

энергии возбуждённого электронного состояния. Она различна для газов и растворов, и поэтому необходимо специальное изучение каждого случая.

Начнём с паров. Будем рассматривать случай монохроматического возбуждения в стоксовой области спектра, т. е. при $\nu > \nu_{\text{эл.}}$. Каждая поглотившая молекула получит один и тот же дополнительный запас колебательной энергии $\Delta Q^* = h\nu - h\nu_{\text{эл.}}$. Если считать, что вероятность поглощения кванта не зависит от первоначального запаса колебательной энергии*), то вид функции распределения по колебательным уровням будет одинаков по форме в верхнем и нижнем электронных состояниях, но смещён в шкале колебательной энергии на величину ΔQ^* (рис. 18). Вероятность найти возбуждённую молекулу с запасом колебательной энергии, меньшим ΔQ^* , равна нулю. Для дальнейшего наиболее существенно, что средняя колебательная энергия всех возбуждённых молекул на ΔQ^* больше средней колебательной энергии невозбуждённых молекул. Нужно подчеркнуть также, что при непрерывном освещении вид функции распределения сохранится неизменным. Это справедливо, разумеется, только для паров, так как в этом случае обмен колебательной энергии отсутствует и молекула сохраняет весь запас колебательной энергии вплоть до осуществления акта флуоресценции или какого-либо безизлучательного перехода.

После прекращения возбуждения вид функции распределения будет изменяться, так как молекулы с большим запасом энергии покидают возбуждённое состояние значительно раньше ($d(Q^*)$ растёт с Q^*). На рис. 19 приведено изменение функции распределения, которое следовало бы ожидать в этом случае.

Рассмотренный вид функции распределения справедлив только при монохроматическом возбуждении. При возбуждении несколькими длинами волн результат действия каждой из них можно рассматривать независимо, и функция распределения будет иметь несколько максимумов. При возбуждении сплошным спектром надо рассматривать интегральный результат. Во всяком случае очевидно, что при возбуждении сплошным спектром функция распределения не будет острой, и возможные значения запаса колебательной энергии будут самыми разнообразными.

Перейдём теперь к виду функции распределения возбуждённых молекул, находящихся в растворе. В данном случае, благодаря сильному взаимодействию флуоресцирующих молекул с моле-

) Это предположение, разумеется, не выполняется строго. Однако мы уже видели выше, что из экспериментальных данных следует, что вероятность испускания $f(Q^)$ слабо зависит от Q^* . Это, разумеется, справедливо и для вероятности поглощения. Зависимость вероятности поглощения от Q несколько изменит вид функции распределения, что, однако, не отразится на результатах наших рассуждений.

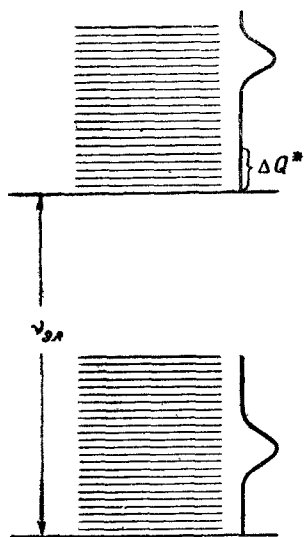


Рис. 18. Распределение молекул пара по запасу колебательной энергии в верхнем и нижнем электронных состояниях.

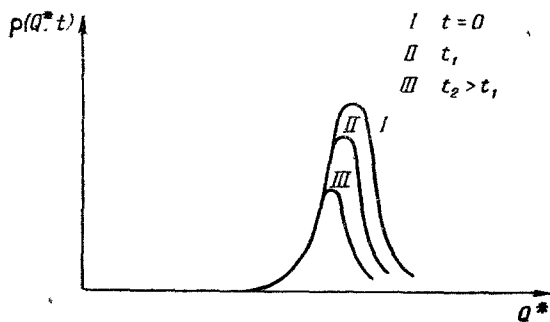


Рис. 19. Изменение вида функции распределения молекул пара в возбужденном электронном состоянии после прекращения возбуждения.

кулами растворителя, происходит непрерывный и быстрый обмен колебательной энергией. Как и в случае паров, после акта поглощения света с частотой $\nu > \nu_{эл}$ все поглотившие молекулы получают дополнительное количество колебательной энергии ΔE . Обладая избытком энергии, они попадают в неравновесное состояние и должны отдать свой избыток энергии молекулам среды. Если

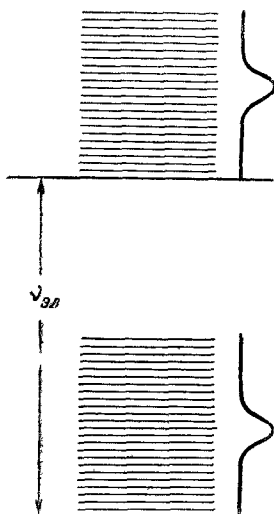


Рис. 20. Распределение молекул раствора по запасу колебательной энергии в верхнем и нижнем электронных состояниях.

взаимодействие со средой достаточно велико, то за время, значительно более короткое, чем время жизни в возбужденном электронном состоянии, все возбужденные молекулы придут в тепловое равновесие со средой. После установления равновесия вид функции распределения в возбужденном электронном состоянии будет такой же, как и в нижнем электронном состоянии (см. формулу (15)); на рис. 20 это изображено графически. Всё изложенное справедливо, разумеется, если вероятность обмена колебательной энергией очень велика. Такое предположение вполне справедливо и оправдывается всей совокупностью экспериментальных фактов, рассмотренных выше в части I. Если время жизни молекул в возбужденном электронном состоянии порядка 10^{-8} сек., то установление теплового равновесия происходит обычно за время, на два-три порядка меньшее.

В отличие от паров данный вид функции распределения по колебательным уровням возбужденного состояния устанавливается не только при монохроматическом возбуждении, но и при возбуждении сплошным спектром.

Кроме того, после прекращения возбуждения вид функции также остаётся неизменным, так как всякое её нарушение очень быстро ликвидируется продолжающимся обменом колебательной энергии со средой.

12. ЗАКОНЫ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ И РАСТВОРОВ

Рассмотрим сначала закон затухания флуоресценции паров. Вид функции распределения молекул пара по колебательным уровням возбужденного состояния приведен на рис. 18 (при монохроматическом возбуждении). Число молекул с энергией от Q^* до $Q^* + dQ^*$ равно $Np(Q^*)dQ^*$, где N — общее число возбу-

ждённых молекул, остающееся при непрерывном освещении постоянным.

Число молекул, переходящих в невозбуждённое состояние с излучением за единицу времени, в условиях стационарного режима равно

$$\int_{Q^*=0}^{\infty} f(Q^*) N \rho(Q^*) dQ^*. \quad (16)$$

Оно также сохраняется постоянным. После прекращения возбуждения общее число возбуждённых молекул быстро убывает. Соответственно этому падает интенсивность флуоресценции. Изменение числа возбуждённых молекул с запасом энергии Q^* задано выражением (13). Изменение числа возбуждённых молекул с энергией в интервале dQ^* равно

$$\begin{aligned} dN(Q^*, t) &= dN(0) e^{-[f(Q^*) + d(Q^*)] t} = \\ &= N \rho(Q^*) e^{-[f(Q^*) + d(Q^*)] t} dQ^*. \end{aligned} \quad (17)$$

Так как в парах молекулы сохраняют свой запас колебательной энергии в течение всего времени пребывания в возбуждённом состоянии, то f и d от времени не зависят. Число молекул, переходящих за 1 сек. в невозбуждённое состояние с излучением световых квантов, к моменту времени t после прекращения возбуждения равно

$$\int_{Q^*=0}^{\infty} f(Q^*) dN(t) = N \int_{Q^*=0}^{\infty} f(Q^*) \rho(Q^*) e^{-[f(Q^*) + d(Q^*)] t} dQ^*. \quad (18)$$

Интенсивность флуоресценции равна

$$I(t) = N \cdot h\nu_{cp} \int_{Q^*=0}^{\infty} f(Q^*) \rho(Q^*) e^{-[f(Q^*) + d(Q^*)] t} dQ^*, \quad (19)$$

где ν_{cp} есть средняя частота флуоресценции. Так как сумма экспонент не есть экспонента, то $I(t)$ в общем случае изменяется не по экспоненциальному закону. Экспоненциальный закон должен осуществляться приближённо, но лишь при монохроматическом возбуждении. Действительно, при монохроматическом возбуждении функция распределения достаточно остра. Поэтому по теореме о среднем

$$I(t) \cong N h \nu_{cp} \cdot \overline{f(Q^*)} e^{-[\overline{f(Q^*)} + \overline{d(Q^*)}] t} = I_0 e^{-[\overline{f(Q^*)} + \overline{d(Q^*)}] t}. \quad (20)$$

Чем острее функция распределения и чем слабее зависимость f и d от Q^* , тем точнее соблюдается экспоненциальный закон затухания флуоресценции. Так как по мере усложнения молекулы растут и абсолютная ширина (абсолютные флуктуации) функции распределения и значение $\frac{d[d(Q^*)]}{dQ^*}$, то отклонение от экспоненты должно быть более чётко выражено именно для наиболее сложных молекул. Далее, нетрудно показать, что отклонение от экспоненты наиболее существенно в первые моменты времени после прекращения возбуждения. Действительно, на рис. 19 мы видели, что после прекращения возбуждения вид функции распределения изменяется в сторону её сужения. Поэтому при увеличении t приближённая формула (20) будет становиться всё более точной*).

Нужно подчеркнуть, что длительность возбуждённого электронного состояния молекул в газовой фазе должна зависеть от длины волны возбуждающего света. Из формулы (20) следует, что значение τ равно

$$\tau = \frac{1}{[f(Q^*) + d(Q^*)]} \quad (21)$$

Если функция распределения достаточно остра, то приближённо можно написать:

$$\tau = \frac{1}{f(\bar{Q}^*) + d(\bar{Q}^*)} \quad (21a)$$

При увеличении частоты возбуждающего света происходит увеличение запаса колебательной энергии каждой возбуждённой молекулы ($\Delta Q^* = h\nu - h\nu_{\text{эл}}$ растёт). Вследствие этого растёт и их средняя энергия. Так как d быстро растёт с Q^* , то по мере уменьшения длины волны возбуждающего света должно происходить очень быстрое уменьшение τ .

Всё сказанное здесь согласуется с объяснением, данным в¹⁸, где и было обнаружено явление уменьшения τ при увеличении Q^* для паров ароматических соединений.

При немонохроматическом возбуждении закон затухания флуоресценции не является экспоненциальным. Действительно, если бы данные рис. 10 были получены не для каждой длины волны возбуждающегося света независимо, а при одновременном воз-

) Мы сделали приближённый расчёт, интегрируя (19) в предположении, что $d = Ae^{\alpha Q^}$, а $\rho(Q^*)$ имеет простую прямоугольную форму. Соответствующие значения A и α были взяты из работы по флуоресценции β -нафтамина. Оказалось, что при $t > 0,8\tau$ закон затухания флуоресценции почти строго экспоненциальный. Отклонения от экспоненты при $t < 0,8\tau$ также невелики.

буждении всеми длинами волн, то зависимость $\frac{F_0}{F_z}$ от z не была бы прямолинейной.

Перейдём к затуханию флуоресценции растворов. Как это ни странно на первый взгляд, законы затухания, а также и другие свойства флуоресценции растворов оказываются иногда более простыми (см. также раздел 3). Причиной этого является очень большое взаимодействие между молекулами флуоресцирующего вещества и молекулами растворителя. Мы уже видели, что в результате такого взаимодействия вид функции распределения не зависит от длины волны возбуждающего света и определяется только температурой среды. В результате этого взаимодействия оказывается также, что закон затухания флуоресценции является

строго экспоненциальным даже при немонохроматическом возбуждении. Для доказательства этого основного положения можно воспользоваться формулами (3) — (5) раздела 10. Рассмотрим два колебательных уровня энергии возбуждённой молекулы (рис. 21): Q_2^* и Q_3^* . Вероятности переходов в нижнее электронное состояние с излучением равны $f(Q_2^*)$ и $f(Q_3^*)$, вероятности переходов без излучения — $d(Q_2^*)$ и $d(Q_3^*)$. Обозначим буквой s вероятность передачи колебательной энергии $Q_3^* - Q_2^*$ от молекулы к среде, т. е. вероятность

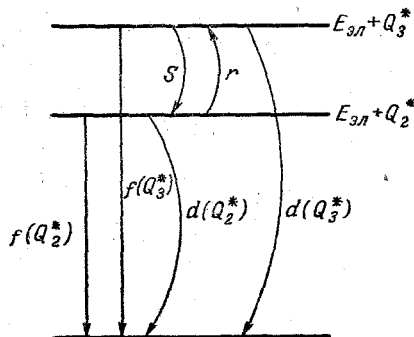


Рис. 21. Схема различных процессов, протекающих в молекуле при наличии обмена колебательной энергией с молекулами растворителя.

перехода молекулы из состояния с энергией Q_3^* в состояние с энергией Q_2^* , а буквой r — вероятность получения от среды энергии $Q_3^* - Q_2^*$, т. е. вероятность перехода молекулы из состояния Q_2^* в состояние Q_3^* . В процессе двух последних переходов молекула сохраняет своё возбуждённое электронное состояние. Вероятности r и s не равны друг другу. Если Q_3^* велико по сравнению со средним значением энергии молекулы при данной температуре, то s значительно больше r (вероятность приближения к равновесию значительно больше вероятности флуктуации). Предположим, далее, что в момент времени $t = 0$, т. е. в момент возбуждения молекул, число молекул на уровнях (2) и (3) равно $N_2(0)$ и $N_3(0)$. Тогда число молекул на этих уровнях в любой момент времени будет определяться формулами (3). Если r и s , или по крайней мере только s , значительно больше $p(Q_2^*) =$

$= f(Q_2^*) + d(Q_2^*)$ и $p(Q_3^*) = f(Q_3^*) + d(Q_3^*)$, т. е. если вероятность перераспределения колебательной энергии между флуоресцирующими молекулами и средой значительно больше вероятности переходов в нижнее электронное состояние, то применима формула (4), причём первое слагаемое нужно учитывать только в течение очень малого промежутка времени, предшествующего установлению равновесия. Подробный анализ этих формул был дан в разделе 10 и вполне применим и к данному случаю (нужно только помнить, что физическое содержание вероятностей $p(Q_2^*)$, $p(Q_3^*)$ и r и s уже иное). Из формул (5) и (6) следует, что число молекул с энергиями Q_2^* и Q_3^* равно ($N = N_2(0) + N_3(0)$):

$$\left. \begin{aligned} N_2 &= \frac{s}{r+s} N e^{-\left[\frac{s}{r+s} p(Q_2^*) + \frac{r}{r+s} p(Q_3^*)\right] t} = \\ &= \rho_2 N e^{-\left[\rho_2 p(Q_2^*) + \rho_3 p(Q_3^*)\right] t}, \\ N_3 &= \frac{r}{r+s} N e^{-\left[\frac{s}{r+s} p(Q_2^*) + \frac{r}{r+s} p(Q_3^*)\right] t} = \\ &= \rho_3 N e^{-\left[\rho_2 p(Q_2^*) + \rho_3 p(Q_3^*)\right] t}, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

причём $\rho_2 = \frac{N_2}{N_2 + N_3}$ и $\rho_3 = \frac{N_3}{N_2 + N_3}$ есть доли молекул с энергиями Q_2^* и Q_3^* соответственно. Из (22) видно, что эти доли не зависят от времени, т. е. распределение молекул по колебательным уровням энергии остаётся неизменным за всё время жизни молекул в возбуждённом электронном состоянии.

Полученный результат нетрудно обобщить на случай всех возможных значений колебательных энергий возбуждённых молекул. В этом случае число молекул в интервале энергий от Q^* до $Q^* + dQ^*$ после установления равновесия со средой равно

$$\begin{aligned} dN(Q^*, t) &= N(t) \rho(Q^*) dQ^* = \\ &= N(0) \rho(Q^*) e^{-\left[\int_{Q^*=0}^{\infty} \{f(Q^*) + d(Q^*)\} \rho(Q^*) dQ^*\right] t} dQ^*, \quad (22a) \end{aligned}$$

где $\rho(Q^*)$ есть неизменная функция распределения возбуждённых молекул по колебательным уровням энергии раствора (см. рис. 20), а $N(t)$ — общее число возбуждённых молекул в момент времени t . Из (22) следует, что уменьшение числа возбуждённых молекул вследствие флуоресценции и переходов без излучения не зависит от Q^* и подчиняется одному и тому же экспоненциальному закону. Таким образом, хотя $p(Q^*) = f(Q^*) + d(Q^*)$ сильно зависит от запаса колебательной энергии Q^* , время жизни молекул на

всех колебательных уровнях одинаково. Всякое нарушение равновесного распределения, которое могло бы возникнуть за счёт неравномерности переходов в нижнее электронное состояние с разных колебательных уровней, немедленно компенсируется за счёт непрерывающегося перераспределения колебательной энергии возбуждённых молекул и среды. Нужно упомянуть ещё раз, что вид функции распределения не зависит от способа возбуждения и, в частности, от длины волны возбуждающего света. При монохроматическом и немонхроматическом возбуждении значение $\rho(E)$ одинаково. Это очевидно, так как выражение (22) не зависит от начальных условий.

Напишем теперь выражение для закона затухания интенсивности флуоресценции после прекращения возбуждения. Энергия излучения всех молекул, переходящих в невозбуждённое электронное состояние за 1 сек., равна

$$\begin{aligned}
 I(t) &= h\nu_{\text{cp}} \int_{Q^*=0}^{\infty} f(Q^*) dN(Q^*, t) = \\
 &= h\nu_{\text{cp}} \cdot N(0) \int_{Q^*=0}^{\infty} f(Q^*) \rho(Q^*) dQ^* e^{-\left[\int_{Q^*=0}^{\infty} \{f(Q^*) + d(Q^*)\} \rho(Q^*) dQ^* \right] t} = \\
 &= h\nu_{\text{cp}} \cdot N(0) \overline{f(Q^*)} e^{-(\bar{f} + \bar{d})t} = I_0 e^{-(\bar{f} + \bar{d})t}. \quad (23)
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\overline{f(Q^*)} = \int_{Q^*=0}^{\infty} f(Q^*) \rho(Q^*) dQ^* \quad (24)$$

и

$$\overline{d(Q^*)} = \int_{Q^*=0}^{\infty} d(Q^*) \rho(Q^*) dQ^* \quad (25)$$

есть усреднённые значения $f(Q^*)$ и $d(Q^*)$ по всем возбуждённым молекулам. Перераспределение колебательной энергии между флуоресцирующими молекулами и средой приводит к потере индивидуальных свойств каждой отдельной молекулы. Они характеризуются не своими собственными вероятностями перехода в нижнее электронное состояние, а одной и той же вероятностью, общей для всех возбуждённых молекул.

Выражение (23) показывает, что затухание флуоресценции растворов строго экспоненциально. Время жизни всех молекул в возбуждённом состоянии равно

$$\tau = \frac{1}{\overline{f(Q^*)} + \overline{d(Q^*)}}. \quad (26)$$

Так как $\rho(Q^*)$ не зависит от λ , то из формул (23) и (26) следует, что закон затухания флуоресценции и время жизни молекул в возбуждённом электронном состоянии не зависят от длины волны возбуждающего света. Существенно отметить, что длительность возбуждённого состояния растворов должна быть больше длительности возбуждённого состояния молекул пара. Действительно, при возбуждении в стоксовой области спектра средняя колебательная энергия возбуждённых молекул повышается. В парах избыток энергии сохраняется; в растворах передаётся среде. Средняя колебательная энергия растворов, ниже, чем в парах. Так как $\bar{d}(Q^*) \sim d(Q^*)$, то отсюда следует, что значение $\bar{d}(Q^*)$ в растворе ниже, чем в парах, и следовательно, $\tau_{\text{раств}} > \tau_{\text{пар}}$.

Все эти результаты полностью согласуются с экспериментом. (См. выше разделы 4 и 8 первой части.)

В заключение настоящего раздела рассмотрим специфические особенности процессов флуоресценции до установления равновесия. Все наши выводы были справедливы при предположении, что вероятности перераспределения колебательной энергии внутри молекулы и между флуоресцирующими молекулами и средой значительно больше вероятностей переходов с излучением и без излучения.

Если это условие не соблюдается, то формула (21) и её более общий вид (22) несправедливы. Промежутку времени, в течение которого будет осуществляться экспоненциальное уменьшение числа частиц и, следовательно, экспоненциальное уменьшение интенсивности флуоресценции, будет предшествовать период установления равновесия, характеризующийся отклонениями от экспоненты. Величина этого периода будет тем больше, чем меньше вероятность перераспределения колебательной энергии. Так как вероятности перераспределения тем меньше, чем меньше запас колебательной энергии, то период отклонения от экспоненты должен увеличиваться по мере уменьшения температуры. Указания на наличие такого явления имеются у С. И. Вавилова⁶.

13. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ И ПАРОВ

Квантовым выходом флуоресценции обычно называется отношение общего числа испущенных квантов к общему числу поглощённых квантов. Если рассматривать промежуток времени после прекращения возбуждения, то квантовым выходом следует называть отношение общего числа испущенных квантов к общему числу возбуждённых молекул в момент $t = 0$. Нетрудно показать, что расчёты, выполненные обоими методами, дают одинаковые результаты.

Вычислим сначала квантовый выход флуоресценции растворов. Общее число переходов с излучением за время dt всех молекул

в интервале энергий от Q^* до $Q^* + dQ^*$ равно

$$dN(Q^*, t) \cdot f(Q^*) dt,$$

где $dN(Q^*, t)$ задано формулой (22). Общее число всех переходов из возбуждённого в невозбуждённое электронное состояние за время от $t=0$ (момент прекращения возбуждения) до $t=\infty$ равно

$$\begin{aligned} \int_{Q^*=0}^{\infty} \int_{t=0}^{\infty} dN(Q^*, t) \cdot f(Q^*) dt &= \\ &= N(0) \int_{Q^*=0}^{\infty} \int_{t=0}^{\infty} \rho(Q^*) f(Q^*) e^{-[\bar{\gamma} + \bar{a}]t} dQ^* dt. \end{aligned}$$

Согласно определению квантовый выход равен отношению этой величины к $N(0)$, т. е.

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_{Q^*=0}^{\infty} \rho(Q^*) f(Q^*) dQ^* \int_{t=0}^{\infty} e^{-[\bar{\gamma} + \bar{a}]t} dt = \\ &= \overline{f(Q^*)} \cdot \frac{1}{\overline{f(Q^*) + a(Q^*)}}. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь $\overline{f(Q^*)}$ и $\overline{a(Q^*)}$ есть средние значения вероятности перехода для всех возбуждённых молекул. Они заданы формулами (24) и (25). Следует подчеркнуть, что эта основная формула верна только в том случае, если вероятности перераспределения колебательной энергии много больше вероятностей переходов с излучением и без излучения.

Из формулы (27) сразу же получается закон независимости квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждающего света. Действительно, в растворах вид функции распределения $\rho(Q^*)$ не зависит от λ . То же самое применимо, согласно (24) и (25), и к $\overline{f(Q^*)}$ и $\overline{a(Q^*)}$ и, следовательно, к Γ .

Следует сразу же подчеркнуть, что на опыте обнаружено и отклонение от этого закона. Если возбуждать флуоресценцию светом в так называемой антистоксовой области спектра, то квантовый выход флуоресценции чрезвычайно быстро падает. Молекулярная теория этого явления отсутствует*). Однако из всех предшествующих рассуждений ясно, что такое нарушение одного из основных законов флуоресценции растворов может иметь место только в том случае, если при возбуждении в антистоксовой области спектра, по тем или иным (пока ещё неизвестным) причинам, не устанавливается равновесие между возбуждёнными молекулами

*) С. И. Вавилов¹ изящно объяснил неизбежность падения квантового выхода в антистоксовой области из чисто термодинамических соображений. Этому явлению посвящён также обзор Адировича⁶.

и средой и вид функции распределения не задаётся обычным статистическим выражением (15).

Второе важнейшее следствие формулы (27) заключается в том, что квантовый выход флуоресценции может равняться единице только в том случае, если отсутствуют какие бы то ни было безизлучательные переходы ($d(Q^*) = 0$ при любых Q^*). Как правило, это не имеет места. Отсюда следует, что обычно $\gamma < 1$. Оно может равняться единице только при очень низких температурах, т. е. при очень малых запасах колебательной энергии возбуждённых молекул.

Рассмотрим связь между квантовым выходом флуоресценции растворов и длительностью возбуждённого состояния. Из (27) и (26) следует:

$$\frac{\gamma}{\tau} = \int_{Q^*=0}^{\infty} f(Q^*) \rho(Q^*) dQ^* = \overline{f(Q^*)}. \quad (28)$$

Так как для данного сорта молекул функция распределения зависит только от температуры, то и величина $\frac{\gamma}{\tau}$ может зависеть только от температуры. Опыты по температурному тушению флуоресценции показывают, что $\frac{\gamma}{\tau}$, как правило, не зависит от T . Этот факт является дополнительным подтверждением того, уже упомянутого, обстоятельства, что $f(Q^*)$ очень слабо зависит от Q^* . Действительно, при изменении температуры $\overline{f(Q^*)}$ может сохраняться неизменным только при отсутствии сильной зависимости f от Q^* . Существенно заметить, далее, что правая часть (28) не содержит вероятностей безизлучательных переходов. При изменении d , например путём введения в раствор посторонних тушащих веществ, отношение $\frac{\gamma}{\tau}$ должно сохраниться неизменным. Этот результат хорошо согласуется с опытом. Больше того, на основе этого факта С. И. Вавилов¹⁹ выдвинул свой критерий для отделения друг от друга различных типов тушения флуоресценции.

Найдём теперь выражение для квантового выхода флуоресценции паров. Так как общее число возбуждённых молекул в интервале энергий от Q^* до $Q^* + dQ^*$ задано формулой (17), то общее число переходов в нижнее состояние за время от $t = 0$ до $t = \infty$ равно

$$\begin{aligned} & \int_{Q^*=0}^{\infty} \int_{t=0}^{\infty} dN(Q^*, t) f(Q^*) dt = \\ & = N(0) \int_{Q^*=0}^{\infty} \int_{t=0}^{\infty} f(Q^*) \rho(Q^*) e^{-[f(Q^*) + d(Q^*)]t} dQ^* dt. \end{aligned}$$

Значение квантового выхода равно

$$\begin{aligned} \gamma &= \int_{Q^*=0}^{\infty} \int_{t=0}^{\infty} f(Q^*) \rho(Q^*) e^{-[f(Q^*)+d(Q^*)]t} dQ^* dt = \\ &= \int_{Q^*=0}^{\infty} \frac{f(Q^*)}{f(Q^*)+d(Q^*)} \mathbf{P}(Q^*) dQ^*. \end{aligned} \quad (29)$$

Выражение (29) существенно отличается от выражения (27) для растворов. Прежде всего очевидно, что в парах квантовый выход (в стоксовой области) зависит от длины волны возбуждающего света. Это связано с зависимостью от λ вида функции распределения $\rho(Q^*)$. Чем больше $\Delta Q^* = h\nu - h\nu_{\text{эм}}$, тем больше смещение максимума функции распределения, тем больше средняя колебательная энергия возбуждённых молекул*). Применяя теорему о среднем, имеем:

$$\gamma = \frac{\overline{f(Q^*)}}{\overline{f(Q^*)+d(Q^*)}}. \quad (30)$$

По мере уменьшения λ среднее значение $\frac{f}{f+d}$ будет браться для всё больших значений Q^* . Так как f сохраняется (приближённо) постоянным, а d быстро растёт, то γ будет быстро уменьшаться. Выражения (27), (28) и (29), так же как и выражение (22), полностью согласуются с экспериментом. Они сходны с формулами, полученными Б. С. Непорентом^{17, 18}, однако в наших выражениях уточняется характер усреднений, сделанных в цитированных работах.

14. ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Рассмотрим теперь влияние температуры на длительность возбуждённого состояния и квантовый выход флуоресценции. В случае растворов все рассуждения особенно просты. Согласно (27) и (26) имеем:

$$\tau = \frac{1}{\overline{f(Q^*)+d(Q^*)}}, \quad \gamma = \frac{\overline{f(Q^*)}}{\overline{f(Q^*)+d(Q^*)}}.$$

Так как средняя колебательная энергия молекул в возбуждённом электронном состоянии растёт с повышением температуры ($Q^* = LkT$) и так как $\overline{d(Q^*)}$ приближённо можно положить равным $d(Q^*)$ (функция распределения острая), то $\overline{d(Q^*)}$ растёт с повышением температуры. Отсюда следует, что и τ и γ должны падать с повышением T . Это явление хорошо известно на опыте под

*) Данные рассуждения относятся только к стоксовому возбуждению.

названием температурного тушения флуоресценции (см. ³⁰ и ²³)*). Следует, однако, иметь в виду, что этот результат справедлив только в том случае, если вероятность безизлучательных переходов растёт с увеличением Q^* . Может оказаться, что в некотором интервале значений Q^* значение $d(Q^*)$ изменяется сравнительно мало. Это может осуществляться, например, при малых Q^* (см. рис. 11). Если максимум функции распределения попадает в некотором интервале температур в эту область значений Q^* , то $d(Q^*)$ будет изменяться ничтожно. В этих случаях температурное тушение флуоресценции будет отсутствовать, особенно если абсолютное значение $f(Q^*)$ будет достаточно велико по сравнению с $d(Q^*)$. Подобный случай имеет место в флуоресценции, где заметного температурного тушения не обнаружено.

Аналогичные результаты справедливы и для газовой фазы. Различие состоит в том, что в растворах средняя колебательная энергия возбуждённых молекул зависит только от температуры, а в парах, кроме того, и от длины волны возбуждающего света. При возбуждении в стоксовой области спектра запас колебательной энергии выше, чем в растворах. Поэтому мы всегда находимся в области, где d сильнее зависит от Q^* и явление температурного тушения будет более резким. Как мы видели в части I, увеличение запаса колебательной энергии паров с помощью повышения температуры и с помощью уменьшения длины волны возбуждающего света эквивалентно по своим результатам.

Мы полагаем, что дальнейшее исследование роли колебательной энергии в процессах поглощения света и флуоресценции должно быть весьма плодотворным.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ. **9**, 283 (1945); Юбилейный сборник АН СССР, 1947, **2**, 1, стр. 377.
2. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, Л., 1947.
3. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ. **7**, 3 (1943); Journ. Phys. USSR **9**, 68 (1945).
4. А. Н. Теренин, Журн. физ. хим. **18**, 1 (1943); Acta Physicochimica USSR **18**, 210 (1943).
5. П. П. Феофилов, УФН **36**, 417 (1948).
6. Э. И. Адирович, УФН **40**, 341 (1950).
7. Б. С. Непорент, Журн. физ. хим. **24**, 1219 (1950).
8. А. Н. Теренин, Acta Physica Polonica **5**, 229 (1936).
9. С. И. Вавилов, Phil. Mag. **43**, 307 (1922).
10. В. Л. Левшиц, Журн. физ. хим. **9**, 1 (1937).
11. Н. А. Прилежаева, Acta Physicochimica USSR **1**, 785 (1935).
12. А. Т. Варганян, Изв. АН СССР, ОМЕЖ, 341 (1938).
13. А. А. Шишловский, ЖЭТФ **7**, 1252 (1937).

*) Возможно, что кроме указанной причины температурного тушения флуоресценции имеются и другие, пока ещё неизвестные причины.

14. С. И. Вавилов, *Zeits. f. Physik* **42**, 311 (1927).
 15. С. С. Соломин, *ДАН* **31**, 741 (1941).
 16. А. Н. Теренин, А. Т. Вартамян, Б. С. Непорент, *Trans. Farad. Soc.* **35**, 39 (1939).
 17. Б. С. Непорент, *Журн. физ. хим.* **13**, 965 (1939).
 18. Б. С. Непорент, *Журн. физ. хим.* **21**, 1111 (1947).
 19. С. И. Вавилов, *ДАН* **3**, 271 (1936).
 20. И. М. Франк, С. И. Вавилов, *Zeits. f. Physik* **69**, 100 (1931).
 21. Б. Я. Свешников, *Acta Physicochimica USSR* **4**, 453 (1936).
 22. М. Д. Галанин, *Труды ФИАН* **5**, 339 (1950).
 23. А. В. Карякин и А. Н. Теренин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **13**, 9 (1949).
 24. А. В. Карякин, М. Д. Галанин, *ДАН* **64**, 37 (1949).
 25. Л. С. Кассель, *Кинетика гомогенных газовых реакций*, ОНТИ, Л., 1937.
 26. А. Н. Теренин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **9**, 305 (1945).
 27. Б. С. Непорент, *ДАН* **72**, 35 (1945).
 28. В. Н. Кондратьев, *УФН* **11**, 482 (1934).
 29. I. Frank a. O. Eucken, *Zeits. Phys. Chemie B* **20**, 460 (1933).
 30. С. И. Вавилов и Л. И. Севченко, *ДАН* **3**, 277 (1936).
 31. Б. С. Непорент, *ЖЭТФ* **21** (1951).
-