

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.372

**НЕЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЕ ЗАТУХАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МНОГОАТОМНЫХ  
МОЛЕКУЛ****Э. С. Медведев**(Институт химической физики им. Н. Н. Семенова АН СССР,  
Черноголовка, Московская обл.)

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение.....	31
1.1 Квантовая модель. 1.2. Уравнение баланса	
2. Исходные уравнения и их решение. Критерии статистического предела и промежуточного случая .....	36
3. Моноэкспоненциальное затухание при большом уширении уровней .....	38
4. Кинетика флуоресценции при малом уширении в пределе сильной связи: $\nu_{sl} \gg p_l^{-1}$ .....	39
4.1. Быстрое моноэкспоненциальное затухание при расфазировке оптически светлого нулевого состояния. 4.2. Биэкспоненциальное затухание; быстрая и медленная стадии. 4.3. Квантовый выход и число сильно связанных состояний. 4.4. Неэкспоненциальное затухание на медленной стадии с хаотическими квантовыми биениями. 4.5. Медленное моноэкспоненциальное затухание при возбуждении молекулярного состояния. 4.6. Сводка результатов.	
5. Предел слабой связи: .....	46
5.1. Моноэкспоненциальное затухание: безызлучательный переход в промежуточном случае. 5.2. Периодические квантовые биения. 5.3. Квантовый выход. 5.4. Биэкспоненциальное затухание. 5.5. Периодические квантовые биения излучения из конечного состояния. 5.6. Сводка результатов.	
6. Обсуждение экспериментальных данных для пиразина.....	52
6.1. Влияние вращения. 6.2. Спектры сверхвысокого разрешения. 6.3. Механизм сильной $S_1-T_1$ -связи в промежуточном случае. 6.4. Природа быстрой компоненты. 6.5. Другие механизмы быстрого распада.	
7. Биения и биэкспоненциальное затухание в антраcene .....	62
8. Заключение .....	66
Примечания .....	67
Список литературы .....	67

**1. Введение.** Необычные люминесцентные свойства некоторых азинов и карбонильных соединений в разреженных парах и сверхзвуковых струях при нано- и пикосекундном возбуждении привлекли к себе внимание после открытия биэкспоненциального затухания флуоресценции пиразина [1], которое затем было обнаружено у пиримидина и его метальных производных [2—6], *симм*-триазина [7], хиноксалина [8], диацетила [9, 10], глиоксаля [11], метилглиоксаля [96, 11, 12], ацетальдегида [13], ацетона [14] и других органических [15—17] и неорганических [18] многоатомных молекул, а также у катионов [19] и трехатомных молекул [20, 21]. Еще одно отклонение от простого экспоненциального затухания проявляется в форме хаотических или регулярных квантовых биений интенсивности флуоресценции этих молекул в магнитном поле и без него [10, 16,

© Э. С. Медведев 1991

17, 21—34], а также более сложных соединений типа антрацена [35, 36], у которых в последнее время обнаружилось и биэкспоненциальное затухание флуоресценции из высших колебательных состояний [35б].

Интерес к этим явлениям особенно возрос, когда обнаружилась их зависимость от вращения молекулы [37—40], которая была изучена довольно подробно [7, 10, 22—34, 40—56]. Были также исследованы поляризационные свойства [52—56], влияние магнитного поля [17, 21б, 30, 33, 47, 52—54, 56], длительности импульса возбуждающего света [8а, 32, 47], его длины волны и давления газа. Полученные результаты суммированы в обзорах [24, 26, 57—61].

В последнее время появились сообщения о наблюдении квантовых биений при фемтосекундном возбуждении, вызванных колебательно-вращательным движением возбужденных молекул в устойчивых [62] и переходных короткоживущих [63] состояниях. Теоретическая интерпретация этих [64] и упомянутых выше явлений базируется на общих физических идеях.

Закон затухания люминесценции связан с динамикой возбужденного состояния, а последняя определяется структурой энергетического спектра и условиями возбуждения. В атомах изолированные электронные состояния, взаимодействующие с континуумом состояний электромагнитного поля, распадаются по экспоненциальному закону. Исключение представляют вырожденные уровни, так как их можно расщепить внешним полем и, используя когерентное возбуждение, наблюдать обратимые переходы между небольшим числом близко расположенных подуровней по биениям интенсивности излучения [65]. В многоатомных молекулах кинетика люминесценции богаче, так как благодаря ядерным степеням свободы спектр усложняется и открываются каналы внутримолекулярного перераспределения энергии: в изолированных молекулах это в основном электронные безызлучательные переходы (БП), внутримолекулярная колебательная релаксация (КР) в одном электронном состоянии и обратимый обмен энергии (ООЭ) между электронными и(или) колебательными степенями свободы.

В обзоре дается классификация возможных типов поведения в зависимости от соотношений между параметрами и, где возможно, проводится сопоставление с экспериментом. Трудность заключается в необходимости упорядочить большое число различных ситуаций и при этом не упустить из виду за обилием деталей простую в сущности картину физических явлений, которую легко представить на основе следующих общих соображений.

В существенной для люминесценции области спектра изолированная многоатомная молекула имеет набор квазистационарных состояний, затухающих вследствие спонтанного излучения, БП и КР. В зависимости от спектральной ширины и длительности возбуждающего импульса можно возбуждать отдельные состояния или когерентные и некогерентные суперпозиции таких состояний. Поэтому в общем случае эволюция возбужденного состояния включает процессы релаксации населенности и когерентности молекулярных состояний.

Если возбуждается отдельное квазистационарное состояние, то весь процесс сводится к релаксации населенности этого состояния и описывается уравнением баланса, согласно которому прирост населенности люминесцентного состояния в единицу времени равен разности между числом приходящих (за счет возбуждения) и уходящих (за счет излучения и релаксации) молекул. В этом случае при быстром возбуждении

излучение затухает по экспоненциальному закону со скоростью, равной скорости релаксации заселенности, а если скорость возбуждения сравнима с последней, то кривая затухания есть свертка этой экспоненты с функцией возбуждения и, следовательно, зависит от формы возбуждающего импульса. Если возбуждается группа состояний, но имеется эффективный механизм быстрой потери фазовой памяти, то эти состояния сливаются в одно квазистационарное состояние с большей шириной (так как фактически открывается новый канал внутримолекулярной релаксации), и кинетика снова описывается уравнением баланса.

Иная ситуация возникает, если происходит когерентное возбуждение группы молекулярных состояний и фазовая память сохраняется в течение характерного времени эволюции. Тогда в дополнение к относительно медленной релаксации заселенности имеют место более быстрые процессы, связанные с эффектами когерентности условно двух типов. А именно, если задействовано достаточно много квазистационарных состояний, то происходит в чистом виде релаксация начальной когерентности, или, как говорят, расфазировка начально приготовленного «оптически светлого» состояния, что выражается в появлении быстрой компоненты на кривой затухания излучения. Если же участвует мало состояний (например, всего два), то когерентность выражается в появлении регулярных биений. При увеличении числа состояний биения становятся хаотическими и постепенно исчезают вследствие усреднения, уступая место упомянутому быстрому экспоненциальному распаду.

Из сказанного ясно, что фундаментальной причиной неэкспоненциального затухания излучения является нарушение уравнения баланса вследствие проявления эффектов когерентности. Поэтому после определения квантовой модели уровней и основных параметров в **разделе 1.1 рассмотрение** уравнения баланса в разделе 1.2 является естественным отправным пунктом для последующего анализа, цель которого, во-первых,

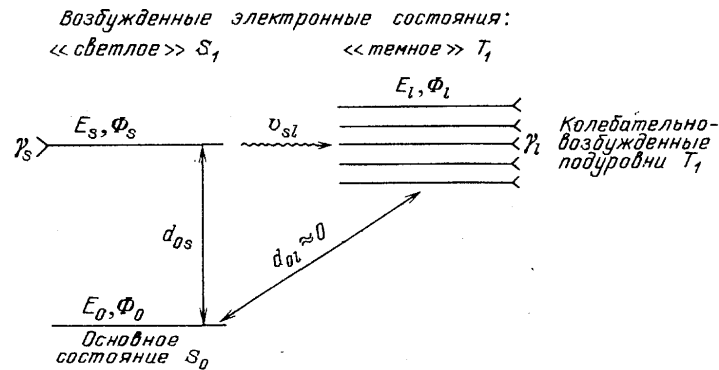


Рис. 1. Модель уровней энергии.  $d_{0s}$  и  $d_{0t}$  — матричные элементы дипольного момента

установление пределов применимости этого уравнения на основе решения основных уравнений модели (см. разделы 2, 3, 4.5, 5.1) и, во-вторых, классификация типов неэкспоненциального поведения в тех случаях, когда оно неприменимо.

1.1. **К в а н т о в а я м о д е л ь.** В теории БП [66, 67] рассматривается схема уровней (рис. 1), включающая одно «оптически светлое» ( $\Phi_s$ ) и много «оптически темных» ( $\Phi_t$ ) состояний как в поглощении, так

и в излучении с участием основного ( $\Phi_0$ ) состояния, что соответствует условиям типичных экспериментов, и вычисляется доля молекул  $P_s(t)$  в состоянии  $\Phi_s$  в момент  $t$  при заданном начальном значении  $P_t(0)$  (и  $P_t(0) = 0$ ). Интенсивность люминесценции есть

$$I_s(t) = \tau_{\text{рад}(s)}^{-1} P_s(t), \quad (1.1)$$

$\tau_{\text{рад}(s)}$  — радиационное время жизни состояния  $\Phi_s$ .

Динамика системы определяется следующими параметрами: матричным элементом взаимодействия  $v_{sl}$  средним расстоянием между уровнями  $\rho_l^{-1}$ , полуширинами уровней  $\gamma_s$  и  $\gamma_l$ , дефектом резонанса  $\Delta = E_s - E_{l=0}$  — ближайший к  $E_s$  уровень  $E_l$ ) и длительностью импульса  $\tau_{\text{имп}}$  возбуждающего монохроматического излучения. Соотношения между ними влияют как на характеристики начально приготовленного состояния, так и на его последующую эволюцию,

Забегаая вперед, чтобы легче было ориентироваться в изложении и нагляднее представить результаты анализа, мы приводим на рис. 2 схему, охватывающую наиболее интересные случаи. В пределах этой

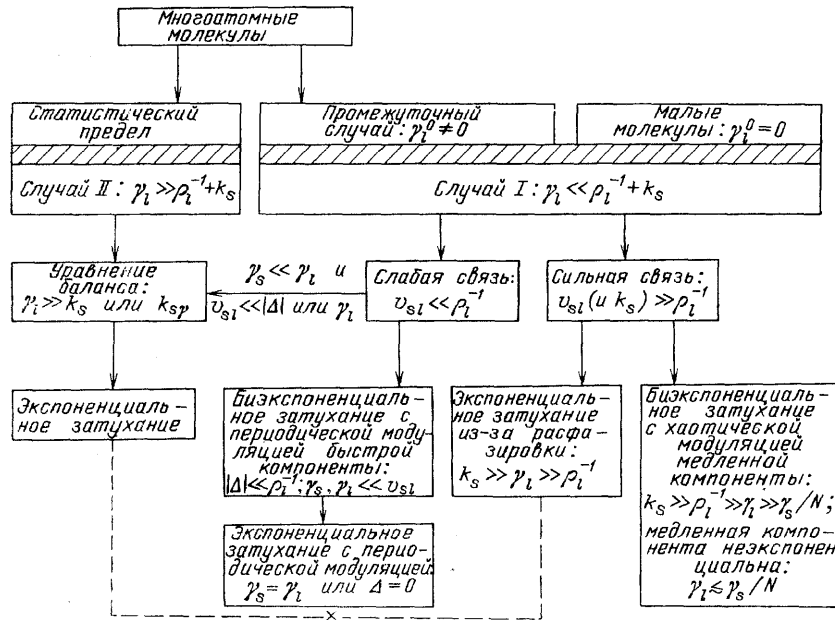


Рис. 2. Основные типы временного поведения интенсивности флуоресценции из начально приготовленного состояния  $\Phi_s$  в зависимости от соотношений между параметрами  $\gamma_s, \gamma_l, \rho_l^{-1}, \Delta$  и  $v_{sl}$  (или  $k_s = 2\pi v_{sl}^2 \rho_l$ ). В ситуациях, соединенных перечеркнутой пунктирной линией, экспоненциальное затухание имеет разную физическую природу

схемы рассмотрение ведется сверху вниз. На самом верху помещен объект исследования — многоатомные молекулы.

Следуя Г. Робинсону и И. Йортнеру, различают статистический предел (СП), промежуточный случай (ПС) и случай малых молекул (СММ). Согласно [67] эти ситуации можно описать в рамках модели Биксона — Йортнера, если вместо истинных стационарных состояний рассматривать (как предлагал еще Г. Робинсон) так называемые эффективные состояния с одинаковым  $v_{sl}$ , равным его максимальному значению. Тогда СП

реализуется в пределе большого  $\gamma\rho_l$ , а ПС и СММ — в обратном пределе (точное условие получено в разделе 2, см. рис. 2). Для молекул в инертной (по Г. Робинсону) газовой среде  $\gamma_l$  линейно зависит от давления  $p$ , причем в пределе нулевого давления  $\gamma_l^0 = 0$  в СММ и  $\gamma_l^0 \neq 0$  в ПС (уширение уровней в изолированной молекуле является следствием принципа практической необратимости Фрида — Йортнера [66, 67]). Так как формально СММ есть частный случай ПС, можно СММ отдельно не рассматривать (поэтому ПС и СММ на рис. 2 помещены на общее основание).

**1.2. У р а в н е н и е б а л а н с а .** В СП, а при определенных условиях и в ПС (см. рис. 2 и раздел 5.1) справедливо уравнение баланса

$$\dot{P}_s(t) = -(\tau_{\text{рад}(s)}^{-1} + k_s + \tau_{\text{БП}(s)}^{-1} + \tau_{\text{КР}(s)}^{-1}) P_s(t) + F(t), \quad (1.2)$$

где  $k_s$  — скорость БП  $\Phi_s \rightarrow \Phi_s$ ,  $\tau_{\text{БП}(s)}^{-1}$  — скорость БП  $\Phi_s \rightarrow \Phi_0$ ,  $\tau_{\text{КР}(s)}^{-1}$  — скорость КР (диссоциация и другие процессы учитываются добавлением соответствующих скоростей),  $F(t)$  — функция возбуждения, отличная от нуля на интервале  $\tau_{\text{имп}}$  вблизи  $t = 0$ . Интегрируя его и подставляя в (1.1), получаем закон затухания излучения

$$I_s(t) = \tau_{\text{рад}(s)}^{-1} \int_{-\infty}^t \exp[(t-t') \tau_{\text{набл}(s)}^{-1}] F(t') dt', \quad (1.3)$$

где

$$\tau_{\text{набл}(s)} = (\tau_{\text{рад}(s)}^{-1} + k_s + \tau_{\text{БП}(s)}^{-1} + \tau_{\text{КР}(s)}^{-1})^{-1} \quad (1.4)$$

есть наблюдаемое время жизни при мгновенном возбуждении состояния  $\Phi_u$  в момент  $t = 0$ , т. е. при условии

$$\tau_{\text{имп}} \ll \tau_{\text{набл}(s)}. \quad (1.5)$$

Действительно, в этом случае экспонента меняется медленно по сравнению с функцией возбуждения и ее можно вынести за знак интеграла при  $t' = 0$ , а в остающемся интеграле при  $t > 0$  верхний предел устремить к бесконечности, так что интеграл равен полному числу поглощенных фотонов на одну молекулу, т. е.  $P_s(0)$  (это эквивалентно заданию  $F(t) = P_s(0) \delta(t)$ ). В результате получаем, как и для свободного атома, экспоненциальное затухание

$$I_s(t) = I_s(0) e^{-t/\tau_{\text{набл}(s)}} \quad (1.6)$$

с временем жизни (1.4), но теперь квантовый выход  $\varphi$  меньше единицы. Напомним, что  $\varphi$  есть отношение полного числа испущенных фотонов к полному числу поглощенных фотонов:

$$\varphi = \int_{-\infty}^{+\infty} I_s(t) dt \left( \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) dt \right)^{-1}. \quad (1.7)$$

Подставляя (1.3) и меняя порядок интегрирования (или прямо интегрируя (1.2) по времени), получаем известную формулу

$$\varphi = \frac{\tau_{\text{набл}(s)}}{\tau_{\text{рад}(s)}}. \quad (1.8)$$

Она справедлива при любом соотношении между  $\tau_{\text{имп}}$  и  $\tau_{\text{набл}(s)}$

Из сказанного ясно, что отклонение от экспоненциального затухания (1.6) в условиях применимости уравнения (1.2) может быть лишь при нарушении неравенства (1.5), когда на кинетике затухания начинает сказываться форма возбуждающего импульса. Например, при  $\tau_{\text{имп}} \gg \tau_{\text{набл}}(s)$ , вынося медленную функцию  $F(t)$  за знак интеграла (1.3), получаем

$$I_s(t) = \varphi F(t), \quad (1.9)$$

т. е. излучение повторяет форму возбуждающего импульса. Эта ситуация характерна, например, для обратных электронных переходов [68], когда колебательная энергия медленно накапливается в основном электронном состоянии при ИК-многофотонном возбуждении и затем передается в возбужденное электронное состояние с быстрым высвечиванием.

Как уже говорилось, в обзоре обсуждается неэкспоненциальная кинетика затухания флуоресценции, обусловленная нарушением уравнения баланса (1.2) в ПС. Излагаемая теория относится не только к БП, но и к процессам внутримолекулярной КР и колебательного ООЭ в тех случаях, когда можно создать экспериментальные условия, при которых возбуждается одно светлое состояние, взаимодействующее с несколькими темными [356].

Особенность внутримолекулярной КР и колебательного ООЭ состоит в том, что состояния  $\Phi_l$  темные в поглощении из-за малых факторов Франка — Кондона или запретов по симметрии, являются светлыми в излучении, причем излучение из этих состояний спектрально отличимо от излучения из  $\Phi_s$ , так как соответствующие переходы разрешены в разные колебательные подуровни основного электронного состояния. Поэтому можно получить дополнительную информацию о динамике возбужденного состояния, измеряя интенсивность

$$I_l(t) = \tau_{\text{рад}}^{-1}(l) P_l(t). \quad (1.10)$$

**2. Исходные уравнения и их решение. Критерии статистического предела и промежуточного случая.** В отсутствие уширения уровней волновые функции молекулярных состояний представляются в виде  $\Phi_n = a_{sn} \Phi_s + \sum_l a_{ln} \Phi_l$  и нормированная вероятность обнаружить молекулу в светлом состоянии при условии мгновенного возбуждения (1.5) равна [66, 67] ( $\hbar = 1$ )

$$P_s(t) = \left| \sum_n a_{sn}^2 e^{-iE_n t} \right|^2, \quad (2.1)$$

$$a_{sn}^2 = \left[ 1 + \sum_l \frac{v_{sl}^2}{(E_n - E_l)^2} \right]^{-1}; \quad \sum_n a_{sn}^2 = 1; \quad (2.2)$$

энергии молекулярных уровней  $E_n$  являются корнями уравнения

$$E_n - E_s = \sum_l \frac{v_{sl}^2}{E_n - E_l}. \quad (2.3)$$

В приближении эффективного гамильтониана, которое обосновывается методом функций Грина [66, 67] и соответствует предположению о статистическом характере распада нулевых состояний, ширины уровней вводятся путем замены вещественных энергий комплексными:

$$E_v \rightarrow \tilde{E}_v = E_v - i\gamma_v \quad (v = s, l, n), \quad (2.4)$$

а  $a_{sn}^2$  (2.1) заменяется вычетом  $g_{sn}$  функции Грина в полюсе  $\tilde{E}_n$ ; вычет дается формулой (2.2) после замены (2.4) (обозначение  $a_{sn}^2$  сохраняется для (2.2) при вещественных энергиях). В модели Биксона — Йортнера полагаем  $E_l = E_s - \Delta + l_\varepsilon$  ( $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ),  $v_{sl} = \text{const}$ ,  $\rho_l = 1/\varepsilon$ ,  $\gamma_l = \text{const}$ . Подставляя это в (2.1)—(2.3) и отделяя в уравнении (2.3) вещественную и мнимую части, получим [1, 69]

$$P_s(t) = \left| \sum_n g_{sn} \exp(-iE_n t - \gamma_n t) \right|^2, \quad (2.5)$$

$$g_{sn} = \{[1 + \pi^2 v_{sl}^2 \rho_l^2 \sin^{-2}[\pi(x_n + iy_n)]]\}^{-1}, \quad (2.6)$$

$$E_n - E_s = \frac{1}{2} k_s \frac{\sin(2\pi x_n)}{\text{ch}(2\pi y_n) - \cos(2\pi x_n)}, \quad (2.7)$$

$$\gamma_n - \gamma_s = \frac{1}{2} k_s \frac{\text{sh}(2\pi y_n)}{\text{ch}(2\pi y_n) - \cos(2\pi x_n)}, \quad (2.8)$$

где приняты обозначения

$$k_s = 2\pi v_{sl}^2 \rho_l, \quad (2.9)$$

$$x_n = \rho_l (E_n - E_s + \Delta), \quad y_n = \rho_l (\gamma_l - \gamma_n). \quad (2.10)$$

Из (2.8) следует, что  $\gamma_n$  заключено между  $\gamma_s$  и  $\gamma_l$  так как  $\gamma_n$  всегда того же знака, что и  $\gamma_n - \gamma_s$ .

В зависимости от величины  $\gamma_n$  можно выделить три случая.

**I.**  $|2\pi y_n| \ll 1$  - В линейном по  $\gamma_n$  приближении поправки к  $E_n$  связанные с затуханием уровней, отсутствуют,  $g_{sn} = a_{sn}^2$  и

$$\gamma_n = \gamma_l + a_{sn}^2 (\gamma_s - \gamma_l), \quad (2.11)$$

где

$$a_{sn}^2 = \frac{v_{sl}^2}{(E_n - E_s)^2 + (\pi v_{sl}^2 \rho_l)^2 + v_{sl}^2}. \quad (2.12)$$

Подставляя (2.11) в (2.10), запишем условие малости  $y_n$  в виде  $|\gamma_s - \gamma_l| \ll (2\pi\rho_l)^{-1} a_{sn}^{-2}$ . Оно будет выполнено для всех  $n$ , если заменить  $a_{sn}^{-2}$  его минимальным значением  $(\pi v_{sl} \rho_l)^2 + 1$ . Тогда либо

$$\gamma_s < \gamma_l \ll \frac{1}{4} k_s + (2\pi\rho_l)^{-1}, \quad (2.13a)$$

либо

$$\gamma_l < \gamma_s \ll \frac{1}{4} k_s + (2\pi\rho_l)^{-1}, \quad (2.13b)$$

где предполагается, что  $|\gamma_s - \gamma_l| \sim \gamma_s + \gamma_l$  и в правых частях отброшены малые слагаемые.

**II.**  $2\pi y_{n_0} \gg 1$  для некоторого  $n_0$ . Происходит слияние многих уровней в один квазистационарный уровень  $E_{n_0} = E_s$  с  $g_{s_{n_0}} = 1$  и

$$\gamma_{n_0} = \gamma_s + \frac{1}{2} k_s. \quad (2.14)$$

Условие на  $y_{n_0}$  выполняется при

$$\gamma_l \gg \gamma_s + \frac{1}{2} k_s + (2\pi\rho_l)^{-1}. \quad (2.15)$$

Отметим, что кроме  $n = n_0$  имеются другие квазистационарные уровни  $n \neq n_0$ , которые мало отличаются от нулевых уровней  $\tilde{E}_l$ , а их вклад в излучение исчезает при  $\gamma_l \rightarrow \infty$ , тогда как вклад основного уровня не зависит от  $\gamma_l$ .

III.  $2\pi\gamma_{n_0} \gg -1$ . Снова имеет место слияние уровней  $E_{n_0} = E_s$  с  $g_{s n_0} \ll -1$

$$\gamma_{n_0} = \gamma_s - \frac{1}{2} k_s. \quad (2.16)$$

**Условие слияния**

$$\gamma_s \gg \gamma_l + \frac{1}{2} k_s + (2\pi\gamma_l)^{-1} \quad (2.17)$$

показывает, что второе слагаемое в (2.16) мало и его следует отбросить (см. следующий раздел).

**3. Моноэкспоненциальное затухание при большом уширении уровней.** Пусть  $E_s$  — колебательный подуровень синглетного состояния  $S_1$ ,  $E_l$  — подуровни триплетта  $T_1$  лежащего по энергии ниже  $S_1$  на  $\Delta\varepsilon$ . Из процессов, вызывающих уширение уровней, будем учитывать лишь радиационное затухание, КР и БП в  $S_0$  (другие возможные процессы учитываются простым добавлением соответствующих ширин). Тогда

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \gamma_{\text{рад}(s)} + \gamma_{\text{БП}(s)} + \gamma_{\text{КР}(s)} \equiv \frac{\tau_s^{-1}}{2}, & \gamma_l &= \gamma_{\text{БП}(l)} + \gamma_{\text{КР}(l)} \equiv \frac{\tau_l^{-1}}{2}, \\ \tau_s^{-1} &= \tau_{\text{рад}(s)}^{-1} + \tau_{\text{БП}(s)}^{-1} + \tau_{\text{КР}(s)}^{-1}, & \tau_l^{-1} &= \tau_{\text{БП}(l)}^{-1} + \tau_{\text{КР}(l)}^{-1}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где КР-ширины линейно зависят от давления, а БП-ширины присутствуют только в ПС или СП. Радиационное уширение в конечных состояниях отсутствует, поэтому в СММ при  $p \rightarrow 0$  имеем  $\gamma_s (\rightarrow \gamma_{\text{рад}(s)}) \gg \gamma_l (\rightarrow 0)$ . С другой стороны, в качестве  $\Phi_s$  обычно выбирают основное или слабозбужденное колебательное состояние в  $S_1$ , чтобы  $\gamma_s$  была мала: при большой  $\gamma_s$  трудно было бы приготовить начальное состояние  $\Phi_s$ , так как при малом  $\tau_{\text{набл}(s)}$  условие (1.5) невыполнимо. Это означает, что при конечных давлениях (а в ПС при любых давлениях) должно быть  $\gamma_l \gg \gamma_s$  так как в конечном состоянии запас колебательной энергии больше (на АД), а скорость КР увеличивается с ростом колебательного возбуждения. Таким образом, соотношение между  $\gamma_s$  и  $\gamma_l$  может быть любым, и если вклад БП в  $S_0$  не слишком велик, то его можно регулировать изменением давления.

Рассмотрение кинетики флуоресценции начнем со случая III предыдущего раздела, который согласно (2.17) соответствует низким давлениям и быстрому радиационному затуханию. Очевидно, интенсивность флуоресценции (1.1) затухает по экспоненциальному закону, так как сумма в (2.5) содержит одно слагаемое, отвечающее квазистационарному молекулярному состоянию  $n = n_0$  с полушириной (2.16). Заметим, однако, что в отсутствие релаксации, т. е. в пределе  $\gamma_s = \gamma_{\text{рад}(s)}$ , выражение (2.16) формально дает квантовый выход больше единицы. Это кажущееся противоречие устраняется, если учесть вклад слабозбужденных уровней  $\tilde{E}_l$ , интерферирующий с вкладом основного квазистационарного состояния. Отсюда следует, что учет малого второго слагаемого в (2.16) является превышением точности; на самом деле, как и должно быть в этом случае, квантовый выход равен единице. Таким образом, *при быстром радиационном распаде взаимодействие между синглетом и триплетом*



никак не проявляется и скорость затухания излучения равна скорости затухания нулевого уровня  $E_s$ , так как  $\gamma_{n_0} \simeq \gamma_s$ .

В случае II интенсивность затухает по экспоненциальному закону (1.6) с наблюдаемым временем жизни (1.4), скоростью БП  $S_1 \rightarrow T_1$  (2.9), не зависящей от  $\gamma_s$  и  $\gamma_l$ , и квантовым выходом (1.8). В отличие от случая III условие (2.15) не накладывает ограничений на относительную величину слагаемых в (2.14), поэтому  $\varphi$  может иметь любое значение меньше единицы. Из сказанного ясно, что случай II соответствует СП (см. рис. 2; малоинтересный случай III на рисунке не показан).

Применимость уравнения баланса (1.2) вытекает из того, что согласно (2.14) полная скорость затухания флуоресцентного состояния есть сумма скоростей излучательных и безызлучательных переходов.

Условие СП обычно записывают в виде  $\gamma_l \rho_l \gg 1$  [50], где  $\rho_l$  — плотность всех [66] или только эффективных [67] состояний. В рассмотренной модели этим условием является более жесткое неравенство (2.15), что особенно важно в случае сильной связи (см. ниже).

Наибольший интерес с точки зрения предмета настоящего обзора представляет случай I, когда в динамике участвует не одно, а несколько квазистационарных состояний. Случае I необходимо различать пределы сильной и слабой связи [70—73]. В формальной точки зрения разница между ними состоит в том, что в первом предельном случае большое число  $N \gg 1$  конечных уровней  $E_i$  дает вклад в динамику начально возбужденного состояния, тогда как во втором — в основном только один уровень  $E_{l=0}$  (при большом уширении уровней ситуация может измениться, см. раздел 5.1). Физически же эти случаи различаются по проявлениям эффектов когерентности, релаксации и дефекта резонанса.

**4. Кинетика флуоресценции при малом уширении в пределе сильной связи:**  $v_{sl} \gg \rho_l^{-1}$ . Число триплетных уровней  $E_l$ , сильно взаимодействующих с синглетным уровнем  $E_s$  пропорционально отношению ширины лоренцова распределения (2.12), которая приблизительно равна  $k_s$ , к расстоянию между уровнями  $\rho_l^{-1}$ . Это число (так называемый фактор разбавления) удобно определить формулой [11]

$$N = \pi k_s \rho_l = 2\pi^2 v_{sl}^2 \rho_l^2, \quad (4.1)$$

которая отличается от определений [1, 61, 68, 71] численным множителем <sup>(1)</sup>.

Особенности динамики системы и наблюдаемой кинетики флуоресценции в рассматриваемой ситуации определяются следующими факторами.

1) Участие большого числа уровней:  $N \gg 1$ . Дополнительный аспект состоит в том, что флуоресценция затухает по-разному при  $1 \ll N \ll N_0$  («не слишком большое  $N$ ») и  $N \gg N_0$  («очень большое  $N$ »), где  $N_0$  определяется экспериментальной возможностью наблюдать слабые излучательные переходы из молекулярных состояний  $\Phi_n$  с силой осциллятора  $\sim 1/N_0$  от силы осциллятора для излучения из светлого нулевого состояния  $\Phi_s$ .

2) Различие ширин молекулярных состояний  $\gamma_n$  согласно (2.11). Оно приводит, вообще говоря, к довольно сложной кинетике, но это имеет место лишь в узкой области параметров. Действительно, из (2.12) видно, что  $a_{sn}^2 \leq 1/N$ ; следовательно, переменное второе слагаемое в (2.11) будет малой добавкой к постоянному первому при условии

$$\gamma_s \ll N \gamma_l, \quad (4.2)$$

И тогда можно заменить  $\gamma_n$  средним значением  $\bar{\gamma}_n = \gamma_l + a_{sn}^{-2}(\gamma_s - \gamma_l)$ , где  $a_{sn}^{-2} a^2 = 1/(N+1)$  в соответствии с нормировкой (2.2). Таким образом, в этом приближении все уровни имеют одинаковую ширину

$$\bar{\gamma}_n = \frac{N}{N+1} \gamma_l + \frac{1}{N+1} \gamma_s \approx \gamma_l + \frac{1}{N} \gamma_s. \quad (4.3)$$

Условие (4.2) нарушается лишь в пределе  $\gamma_l \rightarrow 0$ , т. е. в СММ при  $p \rightarrow 0$ ; тем не менее этот предел также представляет интерес, и он будет рассмотрен в разделе 4.4.

3) Возможность приготовления разных начальных состояний, а именно  $\Phi_s$  или  $\Phi_n$ . Она обусловлена тем, что при большом  $\nu_{sl}$  могут нарушиться условия приготовления нулевого нестационарного состояния  $\Phi_s$  [67]. В частности, так как условие сильной связи и неравенства (2.13) могут выполняться при относительно небольших  $\rho_l$ , когерентная ширина импульса  $\Delta\omega_{\text{ког}} = 1/\tau_{\text{имп}}$  может оказаться меньше расстояния между -нулевыми уровнями  $\rho_l^{-1}$ , а значит, и между молекулярными уровнями  $\rho_n^{-1}$  так как  $\rho_n \approx \rho_l$  [67], и тогда возбуждение приготавливает молекулярное квазистационарное состояние  $\Phi_n$ , что приводит к изменению закона затухания флуоресценции (см. раздел 4.5).

Рассмотрим последовательно все возможности, которые возникают в пределе сильной связи в случае I.

**4.1. Быстрое моноэкспоненциальное затухание при расфазировке оптически светлого нулевого состояния.** Пусть начально приготовленным является состояние  $\Phi_s$  (при сильной связи в модели Биксона — Йортнера соответствующие условия [67] сводятся к (1.5)) и справедливо (4.2). Представим вероятность (2.5) в виде

$$P_s(t) = P_s^0(t) e^{-2\bar{\gamma}_n t}, \quad (4.4)$$

$$P_s^0(t) = \sum_{n, n'} a_{sn}^2 a_{sn'}^2 e^{i(\delta_n - \delta_{n'})}. \quad (4.5)$$

В момент  $t = 0$  фазы  $\delta_n = -E_n t$  коррелированы, так как все они равны нулю (это есть следствие когерентного возбуждения), и  $P_s^0(0) = 1$ . При  $t > 0$  происходит потеря начальной когерентности, или расфазировка в том смысле, что появляются разности фаз  $\delta_n - \delta_{n'} \neq 0$ , которые растут с  $t$  и становятся все в большей степени случайными. Согласно [66, 67] при  $t \ll T = 2\pi\rho_l$  имеет место  $P_s^0(t) = \exp(-k_s t)$ , так что характерное время расфазировки есть  $\tau_{\text{расф}(s)} = 1/k_s$ . Подставляя это в (4.4) и используя (4.3) и (3.1), получаем, что на первой, быстрой стадии флуоресценции расфазировка приводит к экспоненциальному затуханию интенсивности со скоростью [1]

$$\tau_{\text{быстр}}^{-1} = k_s + 2\bar{\gamma}_n = k_s + \tau_l^{-1} + \frac{1}{N} \tau_s^{-1}. \quad (4.6)$$

При  $t \gg \tau_{\text{расф}(s)}$  кривая затухания все более отклоняется от экспоненты, так как начинают проявляться осцилляции отдельных членов суммы (4.5). С ростом  $t$  амплитуда осцилляции нарастает, но при  $t = T$  в модели Биксона — Йортнера они прекращаются и наступает полное восстановление когерентности («оптическое эхо»), т. е. возврат  $P_s^0(t)$  к начальному значению 1. В более реалистической модели неэквидистант-

ных случайно распределенных уровней (при той же средней плотности  $\rho_l$ ) когерентность практически не восстанавливается даже частично [57, 73, 74, 82], т. е. происходит полная необратимая потеря когерентности и  $P_s^0(t)$  флуктуирует вблизи среднего значения]

$$P_s^0 = \sum_n a_{sn}^4$$

которое получается из (4.5) усреднением по случайным фазам. Определив плотность молекулярных состояний  $\rho_l(E) = \sum \delta(E - E_n)$  и подставляя (2.12), получаем

$$\overline{P_s^0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{v_{sl}^2}{(E - E_s)^2 + \left(\frac{1}{2} N + 1\right) v_{sl}^2} \right]^2 \rho_l(E) dE = \frac{N^{1/2}}{(N+2)^{3/2}} \approx \frac{1}{N}, \quad (4.7)$$

где при вычислении интеграла мы заменили плотность  $\rho_l(E)$  средним значением  $\rho_l$  поскольку она флуктуирует на интервалах  $\sim \varepsilon$ , а ширина лоренцевской функции  $\sim N\varepsilon \gg \varepsilon$ . Ввиду постепенного нарастания амплитуды хаотических осцилляции с ростом  $t$  выход  $P_s^0(t)$  на константу (4.7) в области  $1/k_s < t < T = 2N/k_s$  происходит плавно, без провала до значения  $P_s^0(T) = \exp(-2N) \ll \overline{P_s^0}$ , при  $t = T$ , что видно по результатам численных расчетов [73, 74].

Подчеркнем, что это справедливо при случайном расположении уровней. В [17б] наблюдался провал интенсивности флуоресценции бутинала, который связывают с существованием корреляций в расположении уровней (так называемый корреляционный провал [17в]).

Конечным результатом процесса расфазировки является равномерное «размазывание» начальной населенности состояния  $\Phi_s$  по  $N$  состояниям  $\Phi_n$ ; сила осциллятора для перехода в  $\Phi_s$  также распределена, между всеми  $\Phi_n$ , поэтому после расфазировки интенсивность излучения из каждого молекулярного состояния будет  $\sim 1/N^2$ , а полная интенсивность, которая теперь есть просто сумма парциальных интенсивностей, – порядка  $1/N$ .

При очень большом  $N$  интенсивность после расфазировки практически равна нулю и можно считать, что излучение полностью прекратилось. Если выбрать максимальное время наблюдения [66, 67]  $\tau_{\max} \gg \tau_{\text{расф}(s)}$  то процесс затухания описывается одной экспонентой с временем жизни

$\tau_{\text{быстр}}$  из (4.6).

Формула (4.6) с учетом определений (3.1) резко контрастирует с обычной кинетической формулой (1.4), вытекающей из уравнения баланса (1.2) и на этом следует остановиться особо. Во-первых, вместо радиационного времени жизни флуоресцентного состояния  $\Phi_s$  входит удлиненное радиационное время жизни молекулярных состояний  $\Phi_s$  [71]:  $\tau_{\text{рад}(s)} = \tau_{\text{рад}(s)}$ . Во-вторых, уменьшился в  $N$  раз вклад релаксации в начальном электронном состоянии, зато появился вклад релаксации в конечном состоянии. В-третьих, добавка к  $f_s$  мала, так как согласно (4.3) и (2.13) самым быстрым процессом является расфазировка. Поэтому  $\tau_{\text{быстр}} \approx \tau_{\text{расф}(s)}$  и квантовый выход мал:

$$\Phi_{\text{быстр}} = \frac{\tau_{\text{быстр}}}{\tau_{\text{рад}(s)}} \ll 1. \quad (4.8)$$

В обычной же формуле (1.4) нет ограничений на относительный вклад радиационных и релаксационных процессов, поэтому  $\Phi$  может принимать любые значения меньше единицы.

Приведенные соображения показывают, что, несмотря на чисто экспоненциальный характер затухания флуоресценции при участии  $N$  квазистационарных состояний  $\Phi_n$ , уравнение баланса (1.2) и формула (1.4) неприменимы (на рис. 2 это обстоятельство отмечено перечеркнутой пунктирной линией). Они применимы лишь в СП, когда молекулярные состояния сливаются в один квазистационарный уровень (случай II в разделе 2). В работах [3, 96, 20, 28б, 49, 51, 61] вместо (4.б) используют (1.4), но это не должно приводить к большим ошибкам, так как в обеих формулах добавка к  $k_s$  должна быть мала, если выполнено (2.13). В [146] высказывается предположение, что для ацетона оценка  $\tau_{\text{рад}(s)}$  по формуле (1.4) дает неверный результат именно из-за неприменимости уравнения баланса (правда, не вследствие нестатистичности распада, а из-за одновременного возбуждения нескольких уровней).

**4.2. Биэкспоненциальное затухание:** быстрая и медленная стадии. В случае не очень больших  $N$  и малой скорости релаксационных процессов (КР и БП в  $S_0$ ) излучение не прекращается с завершением расфазировки при  $t \approx T$  и наступает вторая, медленная стадия, на которой в отличие от первой релаксационные процессы играют определяющую роль. Заменяя в (4.4)  $P_s^0(t)$  средним значением (4.7), получаем экспоненциальное затухание со скоростью

$$\tau_{\text{медл}}^{-1} \equiv 2\bar{\gamma}_n = \tau_l^{-1} + \frac{1}{N} \tau_s^{-1}, \quad (4.9)$$

совпадающей со средней наблюдаемой скоростью распада молекулярных состояний  $T_{\text{набл}(n)}^{-1}$ . Так как второе слагаемое мало в силу (4.2), имеем

$$\tau_{\text{медл}}^{-1} \equiv \tau_{\text{набл}(n)}^{-1} \approx \tau_{\text{КР}(l)}^{-1} + \tau_{\text{БП}(l)}^{-1}. \quad (4.10)$$

Для наблюдения второй стадии необходимо, чтобы максимальное время эксперимента было велико,  $\tau_{\text{max}} \gg T$ , а интенсивность флуоресценции к началу второй стадии была больше минимальной интенсивности  $I_{\text{min}}$ , определяемой разрешающей способностью аппаратуры, т. е. согласно (1.1), (4.4) и (4.7) должны быть  $(\tau_{\text{рад}(s)}/N) \exp(-2\bar{\gamma}_n T) \gg I_{\text{min}}$ . Определив  $N_0 = (I_{\text{min}} \tau_{\text{рад}(s)})^{-1}$ , запишем последнее в виде двух неравенств:  $1 \ll N \ll N_0$  и

$$\bar{\gamma}_n \lesssim (4\pi\rho_l)^{-1} \ln \frac{N_0}{N} \equiv \alpha\rho_l^{-1}. \quad (4.11)$$

Так как  $\bar{\gamma}_n \approx \gamma_l$ , это есть ограничение на  $\gamma_l$ , а именно,  $\gamma_l \leq \alpha\rho_l^{-1}$ ; оно более жесткое, чем (2.13), так как в пределе сильной связи имеем  $\rho_l^{-1} \ll k_s$ . Одновременно можно сделать следующий вывод: при быстрой релаксации в конечном электронном состоянии, когда нарушается (4.11), медленная компонента отсутствует и наблюдается только быстрая.

Когда наблюдаются две стадии, интенсивность излучения из начально приготовленного состояния  $\Phi_s$ , можно чисто формально представить в виде суммы двух экспонент, быстрой и медленной (когерентная и некогерентная составляющие [1]):

$$I_s(t) = \tau_{\text{рад}(s)}^{-1} \left( e^{-t/\tau_{\text{быстр}}} + \frac{1}{N} e^{-t/\tau_{\text{медл}}} \right). \quad (4.12)$$

Фактически же в каждый момент имеется лишь одна компонента. Действительно, беря отношение (4.6) и (4.9), получаем

$$\frac{\tau_{\text{медл}}}{\tau_{\text{быстр}}} = \frac{k_s}{2\gamma_n} + 1 \approx \frac{k_s}{2\gamma_l} \gg 1. \quad (4.13)$$

Поэтому на интервале  $0 \ll t \leq \tau_{\text{быстр}}$  имеем одну быструю составляющую (константой  $\sim 1/N$  можно пренебречь), а на интервале  $\tau_{\text{быстр}} \ll t < \tau_{\text{max}}$  — одну медленную. Одновременное наблюдение двух компонент в достаточно широком временном промежутке потребовало бы соотношения  $\tau_{\text{быстр}} \approx \tau_{\text{медл}}$ , но тогда ввиду  $N \gg 1$  некогерентной составляющей можно было бы пренебречь.

**4.3. Квантовый выход и число сильно связанных состояний.** Подставляя (4.12) в определение (1.7), где знаменатель равен 1 в силу принятой нормировки, для полного квантового выхода получаем  $\Phi = \Phi_{\text{быстр}} + \Phi_{\text{медл}}$ , где  $\Phi_{\text{быстр}}$  дается формулой (4.8), а

$$\Phi_{\text{медл}} = \frac{\tau_{\text{медл}}}{N\tau_{\text{рад}(s)}} \equiv \frac{\tau_{\text{набл}(n)}}{\tau_{\text{рад}(n)}}. \quad (4.14)$$

Правое равенство согласуется с тем, что к моменту окончания расфазировки приготавливается некогерентная суперпозиция состояний  $\Phi_n$  каждое из которых имеет заселенность  $\sim 1/N$ . Так как  $\tau_{\text{набл}(n)}$  и  $T_{\text{рад}(n)}$  не зависят от  $n$ , этот ансамбль  $N$  состояний эквивалентен одному состоянию с населенностью 1. Тогда, как и в (1.8),  $\Phi_{\text{медл}}$  есть отношение наблюдаемого и радиационного времени жизни этого состояния. Подставляя (4.9) и учитывая (4.2), получаем

$$\Phi_{\text{медл}} = \frac{\gamma_{\text{рад}(s)}}{N\gamma_l + \gamma_s} \approx \frac{\gamma_{\text{рад}(s)}}{N\gamma_l} \ll 1. \quad (4.15)$$

Таким образом, в условиях биэкспоненциального затухания квантовые выходы излучения быстрой и медленной компоненты малы, а их отношение  $\Phi_{\text{быстр}}/\Phi_{\text{медл}} = 2N\gamma_l/k_s = 2\pi\gamma_l\rho_l$  может быть произвольным. Учитывая (2.15), можно сформулировать экспериментальный критерий перехода от ПС к СП в виде

$$\frac{\Phi_{\text{быстр}}}{\Phi_{\text{медл}}} \geq 1 + \pi k_s \rho_l = 1 + N,$$

что значительно отличается от приведенного в [50] критерия  $\Phi_{\text{быстр}}/\Phi_{\text{медл}}$  основанного на более слабом, чем (2.15), условии  $\gamma_l \rho_l \gg 1$ .

Число сильно связанных состояний можно определить из экспериментальных данных либо как отношение амплитуд быстрой ( $C_{\text{быстр}}$ ) и медленной ( $C_{\text{медл}}$ ) компонент в (4.12), либо через времена жизни и квантовые выходы (4.8) и (4.14):

$$N = \frac{C_{\text{быстр}}}{C_{\text{медл}}} = \frac{\tau_{\text{медл}}\Phi_{\text{быстр}}}{\tau_{\text{быстр}}\Phi_{\text{медл}}}. \quad (4.16)$$

Соотношения (4.12) и (4.16) справедливы лишь при идеальных условиях возбуждения и детектирования, когда  $\tau_{\text{имп}}$  и время отклика детектирующей системы малы по сравнению с  $\tau_{\text{быстр}}$  (см. раздел 6.4).

**4.4. Неэкспоненциальное затухание на медленной стадии с хаотическими квантовыми биениями.** Далее рассмотрим случай предельно медленной релаксации,

когда (4.2) не выполняется и необходимо учитывать различие ширин  $\gamma_n$ . На стадии расфазировки, очевидно, ничего не меняется, так как по-прежнему  $Y_n \ll k_s/4$  в силу (2.13), а для медленной стадии вместо (4.4) из (2.5) получаем

$$P_s(t) = \sum_n a_{sn}^4 e^{-2\gamma_n t}. \quad (4.17)$$

Эту сумму преобразуем в интеграл, как в (4.7), и заменяем  $\rho_l(E)$  константой  $\rho_l$ , что законно при  $t \ll N^2/|\gamma_s - \gamma_l|$ , когда показатель экспоненты медленно меняется при изменении энергии на  $\epsilon$ . В результате получаем формулу [1]

$$P_s(t) = \frac{1}{N} e^{-2\gamma_l t} f(2a\gamma_l t), \quad a = \frac{2(\gamma_s - \gamma_l)}{N\gamma_l}, \quad (4.18)$$

$$f(\tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^1 \left(\frac{x}{1-x}\right)^{1/2} e^{-x\tau} dx, \quad f(0) = 1,$$

справедливую в широком диапазоне изменения  $t$  и  $a$ . В частности, при  $a \ll 1$  получаем, как выше, экспоненту с характерным временем (4.10), а при  $a \gg 1$  интенсивность затухает быстрее на фактор  $t^{3/2}$ . Интегрируя (4.17), находим квантовый выход медленной компоненты

$$\Phi_{\text{медл}} = \gamma_{\text{рад}(s)} \sum_n \frac{a_{sn}^4}{\gamma_n},$$

который теперь может принимать любые значения. В частности, в отсутствие релаксации имеем  $\gamma_n = a_{sn}^2 \gamma_{\text{рад}(s)}$  и  $\Phi_{\text{медл}} = 1$  [71].

Если  $N$  недостаточно велико, то *медленная стадия затухания может модулироваться нерегулярными квантовыми биениями*, вызванными неполным усреднением перекрестных членов в (4.5). Спектр таких осцилляции состоит из линий, положения которых определяются разностями энергий  $E_n - E_{n'}$ , а интенсивности—произведениями  $a_{sn}^2 a_{sn'}^2$ , или в общем случае  $g_{sn} g_{sn'}$  [22-26, 30-32].

**4.5. Медленное моноэкспоненциальное затухание при возбуждении молекулярного состояния.** Рассмотрим теперь ситуацию, когда начально приготовленным является состояние  $\Phi_n$ . Как уже говорилось, для этого необходимо  $\Delta\omega_{\text{ког}} \ll \rho_l^{-1}$  и чтобы  $N$  было не слишком велико, иначе будет мала сила осциллятора для поглощения  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_n$ . Еще одно ограничение вытекает из условия мгновенного возбуждения  $\tau_{\text{имп}} \ll \tau_{\text{набл}(n)}$ , аналогичного (1.5). Объединяя его с предыдущим и используя (4.10), получаем  $\rho_l^{-1} \gg \tau_{\text{имп}}^{-1} \gg \gamma_l$ . Отсюда видно, что возбуждение  $\Phi_n$  возможно лишь в случае  $\rho_l^{-1} \gg \gamma_l$ , когда состояние  $\Phi_n$  затухает в две стадии. В рассматриваемом случае первая стадия отсутствует, так как нет когерентного возбуждения многих молекулярных состояний; для медленной же стадии справедливы полученные выше формулы.

Если  $\tau_{\text{имп}}^{-1} \leq \gamma_l$ , то возбуждение не является мгновенным и распад неэкспоненциален. Поскольку распад молекулярных состояний по предположению соответствует СП (см. раздел 2), нарушение экспоненциаль-

ности связано с влиянием формы возбуждающего импульса и описывается формулами (1.3) и (1.9).

4.6. Сводка результатов. Дадим сводку полученных в разделах 3 и 4 результатов анализа кинетики флуоресценции в зависимости от соотношения между четырьмя параметрами  $\gamma_s$ ,  $\gamma_l$ ,  $\rho_l^{-1}$  и  $k_s$  при ограничении предела сильной связи  $k_s > \rho_l^{-1}$  и при условии мгновенного возбуждения.

1) Если самым большим параметром является  $\gamma_s$ , то триплетное состояние «отклоняется», т. е. все происходит как в случае  $v_{sl} = 0$ : излучение затухает по экспоненте со скоростью  $2\gamma_s$  и квантовым выходом  $\varphi = \gamma_{\text{рад}(s)}/\gamma_s$ . Это можно пояснить, как в [67, § 3.1]: наблюдаемое время жизни  $\tau_{\text{набл}(s)} = 1/(2\gamma_s)$  столь коротко, что взаимодействие  $v_{sl}$  не успевает заметно повлиять на динамику возбужденного состояния.

2) Если самым большим является  $\gamma_l$ , то имеет место СП, для которого справедливы уравнения баланса (1.2) и вытекающие из него следствия (1.4), (1.6) и (1.8).

3) Если самым большим является  $k_s$ , то возможны два случая.

А. При  $\rho_l^{-1} \ll \gamma_l \ll k_s$  флуоресценция затухает экспоненциально, а основной причиной распада является расфазировка. Скорость затухания (4.6) приблизительно равна скорости расфазировки  $k_s$ , вклад же радиационных и безызлучательных каналов мал и не описывается суммой скоростей всех процессов, т. е. уравнение (1.2) неприменимо. Квантовый выход (4.8) мал. Медленная стадия ненаблюдаема из-за слабой интенсивности.

Б. При  $\gamma_l \ll \rho_l^{-1} \ll k_s$  появляется возможность возбуждения  $\Phi_s$  или  $\Phi_n$  в зависимости от  $\tau_{\text{имп}}$ . При возбуждении  $\Phi_s$  затухание имеет две стадии, причем быстрая стадия точно такая, как в случае А. На медленной стадии затухание флуоресценции обусловлено распадом молекулярных состояний  $\Phi_n$ . Ее можно наблюдать, если  $N$  не очень велико, иначе излучение будет иметь слишком малую интенсивность. Медленная стадия может модулироваться хаотическими квантовыми биениями. Характеристики плавной составляющей медленной стадии различны в двух случаях: а) при  $\gamma_s/N$  и мгновенном возбуждении затухание экспоненциально, время затухания (4.10) приблизительно равно времени распада нулевых триплетных уровней за счет КР, БП в So и, возможно, других процессов, квантовый выход (4.15) мал; б) при  $\gamma_l \leq \gamma_s/N \ll \rho_l^{-1}$  затухание неэкспоненциально, квантовый выход может иметь любое значение. Наконец, при возбуждении  $\Phi_n$  наблюдается лишь одна медленная стадия с описанными здесь характеристиками.

Заключая рассмотрение предела сильной связи, сформулируем следующие основные выводы.

Кинетика затухания флуоресценции характеризуется двумя процессами: быстрым распадом флуоресцентного состояния, скорость которого определяется только внутримолекулярными параметрами  $v_{sl}$  и  $\rho_l$ , и медленным затуханием молекулярных состояний, которое чувствительно к процессам релаксации, в частности КР. В зависимости от условий возбуждения и параметров системы быстрый процесс имеет разную физическую природу: расфазировка множества молекулярных квазистационарных состояний или же затухание одного объединенного состояния; за время эксперимента  $t < \tau_{\text{max}}$  может наблюдаться либо один из них (затухание в одну стадию), либо оба (затухание в две стадии). Затухание на

первой (быстрой) стадии всегда чисто экспоненциальное, а квантовый выход мал; то же имеет место и на второй стадии при достаточно быстрой релаксации в конечном электронном состоянии, но при замедлении релаксации экспоненциальность все более нарушается, а квантовый выход растет. КР может быть связана как с внутримолекулярным межмодовым перераспределением энергии [68, 75], так и с межмолекулярными взаимодействиями. В последнем случае форма и скорость затухания флуоресценции в газовой фазе будут зависеть от давления, если вклад БП в  $S_0$ , не очень велик. Дефект резонанса  $\Delta$  не является существенным параметром, так как при сильной связи уровни расталкиваются и резонанс (если он был) исчезает.

**5. Предел слабой связи:**  $v_{sl} \ll \rho_l^{-1}$ . Перечислим основные особенности предела слабой связи.

1) Возрастает роль релаксации в конечном электронном состоянии. Как мы видели в предыдущем разделе, в пределе сильной связи релаксация проявляется лишь на второй стадии, и то если число сильно связанных уровней  $N$  не слишком велико. Ясно, что по мере ослабления связи и уменьшения  $N$  роль релаксации должна возрастать. Действительно, при слабой связи условие (2.13) сводится к  $\gamma_s, \gamma_l \ll \rho_l^{-1}$ , т. е. ширины уровней меньше расстояний между ними. Но тогда кинетика затухания зависит от соотношения между  $\gamma_l, v_{sl}$  и  $\Delta$ , а скорость БП  $S_1 \rightarrow T_1$  (когда ее можно ввести) — не только от внутримолекулярных параметров, но и от  $\gamma_l$ .

Для сравнения напомним, что очень быстрая релаксация (2.15) (случай II из раздела 2, соответствующий СП) не влияет ни на кинетику, ни на скорость затухания флуоресценции при любой силе связи (понятие о силе связи вообще лишается содержания, так как из-за слияния молекулярных уровней в один квазистационарный уровень физический смысл имеет лишь безызлучательная ширина  $k_s$  этого объединенного уровня, но не параметры  $v_{sl}$  и  $\rho_l$  отдельности). Однако мы рассматриваем случай I из раздела 2.

2) Отсутствует эффект когерентности типа расфазировки, так как взаимодействуют в основном лишь два уровня  $E_s$  и  $E_{l=0}$ .

3) Может появиться эффект когерентности другого типа, связанный с наличием двух близких уровней. Он приводит к периодическим биениям интенсивности, обусловленным квантовыми переходами между этими уровнями.

4) Затухание может быть биекспоненциальным, несмотря на отсутствие расфазировки.

При выполнении условий мгновенного возбуждения (1.5) и  $\tau_{\text{имп}} \ll 2\pi/v_{sl}$  (см. [67], § 3.1) начально приготовленным состоянием является  $\Phi_s$  и интенсивность флуоресценции описывается формулами (1.1) и (2.5). Для нахождения молекулярных уровней  $\tilde{E}_n$  можно воспользоваться уравнением (2.3) (в котором произведена замена (2.4)), не прибегая к модели Биксона — Йортнера. Как ясно из вышесказанного, самым большим параметром является  $\rho_l^{-1}$ , тогда как соотношения между остальными параметрами произвольны.

Обозначим через  $\tilde{E}_+$  и  $\tilde{E}_-$  молекулярные уровни, которые переходят соответственно в  $\tilde{E}_s$  и  $\tilde{E}_{l=0}$  при  $v_{sl} \rightarrow 0$ . Эти уровни могут сильно возмущаться при малых  $\Delta$  и  $\gamma_l$ . Остальные же уровни  $\tilde{E}_n$  всегда возмущены слабо и не дают вклад в (2.5).



**5.1. Моноэкспоненциальное затухание:** безызлучательный переход в промежуточном случае. Предположим, что все уровни возмущены слабо. Тогда в сумме (2.5) остается один член, соответствующий  $\tilde{E}_+$ , так как  $g_{s+} \approx 1$ , а остальные  $g_{sn} \approx 0$ . Поэтому  $P_s(t) = \exp(-\Gamma t)$  с  $\Gamma = -2 \operatorname{Im} \tilde{E}_+$ . Находя  $\tilde{E}_+$  по теории возмущений, получаем  $\Gamma = 2\gamma_s + k_{sv}$ , где скорость БП  $S_1 \rightarrow T_1$  дается формулой [67]

$$k_{sv} = 2 \sum_l \frac{v_{sl}^2 (\gamma_l - \gamma_s)}{(E_l - E_s)^2 + (\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (5.1)$$

с характерной для ПС зависимостью от  $\gamma_l$  (как мы увидим ниже, здесь нужно отбросить  $\gamma_s$ ). Очевидно, в этом случае справедливо уравнение (1.2) с вытекающими из него формулами (1.4)–(1.8), где вместо  $k_s$  нужно подставить  $k_{sv}$ . Условия реализации моноэкспоненциального распада, описываемого уравнением баланса, включают, во-первых, условие применимости теории возмущений  $v_{sl} \ll |\tilde{E}_s$  и  $\tilde{E}_l|$ , которое для  $l \neq 0$  выполняется автоматически (слабая связь), а для  $l = 0$  требует дополнительно

$$v_{s0} \ll |\Delta| \quad \text{либо} \quad v_{s0} \ll \gamma_0. \quad (5.2)$$

Этого, однако, недостаточно, и требуется еще  $\gamma_l \gg \gamma_s$ .

Чтобы понять смысл последнего, положим в (3.1) для простоты  $\gamma_{\text{кр}(s)} = \gamma_{\text{БН}(s)} = 0$  и рассмотрим ситуацию, когда  $\gamma_l \leq \gamma_s$ . Определим  $\lambda = v_{sl}^2 / (\Delta^2 + \gamma_l^2) \ll 1$ ; из (5.1) получаем оценку  $k_{sv} \sim \lambda \gamma_s \ll \gamma_s$ , откуда следует, что  $k_{sv}$  дает лишь малую поправку в полную ширину  $\Gamma$ , а квантовый выход  $\phi$  близок к 1. Более того, при  $\gamma_l < \gamma_s$  получается  $k_{sv} < 0$  и  $\phi > 1$ . Это противоречие разрешается тем (ср. случай III в разделах 2 и 3), что если в  $\Gamma$  удерживать малое слагаемое  $k_{sv}$ , то одновременно нужно учесть аналогичные члены в сумме (2.5) и в коэффициентах  $g_{sn}$  (например,  $g_{s-} \sim \lambda$ ). В результате распад становится слабо неэкспоненциальным и  $k_{sv}$  уже не есть скорость БП  $S_1 \rightarrow T_1$ ; соответственно неприменимо и (1.2). Нетрудно проверить прямым вычислением, что полный квантовый выход (1.7) с учетом всех вкладов  $\sim \lambda$  обращается в 1 при  $\gamma_l \rightarrow 0$ . В обратном же предельном случае  $\gamma_l \gg \gamma_s$ , имеем  $k_{sv} \sim \lambda \gamma_l$  и если вклады радиационных и безызлучательных переходов сравнимы по величине (т. е.  $k_{sv} \sim \gamma_s$ ,  $\gamma_l \sim \gamma_s / \lambda$  и  $\phi$  заметно меньше единицы), то в (2.5) можно пренебречь всеми членами  $\sim \lambda$ , что приводит, о чем говорилось в начале этого раздела, к уравнению баланса. Таким образом, второе условие применимости уравнения баланса гласит

$$\gamma_l \gg \gamma_s, k_{sv}, \quad (5.3)$$

т. е. релаксация в конечном состоянии должна быть быстрее радиационного затухания и БП  $S_1 \rightarrow T_1$ . При нарушении этого условия распад становится чисто радиационным (т. е.  $\Gamma = 2\gamma_s$  и  $\phi = 1$ ), так как отклонения малы и не представляют физического интереса.

Если для всех  $l$  выполнено второе неравенство (5.2), то теория возмущений применима независимо от силы связи, так как истинным параметром разложения является  $v_{sl}/\gamma_l$ , а не  $v_{sl}\rho_l$ ; при переходе к сильной связи условие (5.3) соответствует (2.15), а  $\gamma_l$  в силу (5.2) становится больше  $\rho_l^{-1}$ . Таким образом, второе неравенство (5.2) вместе с (5.3) обеспечивает применимость уравнения баланса при любой силе связи; отличие

состоит лишь в том, что в пределе сильной связи исчезает зависимость  $k_{sy}$  от  $\gamma_l$  так как (5.1) переходит в  $2\pi v_{эфф}^2 \rho_{eff}$  [67], т. е. промежуточный случай переходит в статистический предел.

Как видно из (5.1), при слабом возмущении двух уровней  $\tilde{E}_s$  и  $\tilde{E}_{l=0}$  вклад в релаксацию светлого состояния  $\Phi_s$  дает, вообще говоря, много темных состояний  $\Phi_l$ . При сильном возмущении можно вообще не рассматривать уровни  $l \neq 0$ , ограничиваясь двухуровневой моделью Трифонова — Шехтмана [67], в которой возмущенные уровни имеют вид

$$\tilde{E}_{\pm} = \frac{1}{2}(\tilde{E}_s + \tilde{E}_l) \pm \left[ \frac{1}{4}(\tilde{E}_s - \tilde{E}_l)^2 + v_{sl}^2 \right]^{1/2}, \quad (5.4)$$

где знак перед корнем выбирается в соответствии с правилом, указанным в начале этого раздела, а под  $l$  понимается  $l = 0$ . Сильное возмущение возникает при малом дефекте резонанса  $|\Delta| \ll \rho_l^{-1}$  и малых ширинах (см. следующий раздел).

5.2. Периодические квантовые биения появляются в случае, противоположном (5.2), когда

$$\gamma_s, \gamma_l \ll v_{sl}. \quad (5.5)$$

Разлагая (5.4) по степеням  $(\gamma_s - \gamma_l)/v_{sl}$  и ограничиваясь членами первого порядка, получаем

$$E_{\pm} = E_s - \frac{1}{2}\Delta \pm \frac{1}{2}R\Delta, \quad R = \left(1 + \frac{4v_{sl}^2}{\Delta^2}\right)^{1/2}, \quad (5.6)$$

а для  $\gamma_{\pm}$  получается формула (2.11) с  $n = \pm$  и

$$a_{s\pm}^2 = \frac{R \pm 1}{2R}. \quad (5.7)$$

Вероятность  $P_s(t)$  вычисляем по формуле (2.5), в которой  $g_{s\pm} \approx a_{s\pm}^2 \wedge a^2$ . Обозначив  $\tau_{\pm} = 1/(2\gamma_{\pm})$ ,  $\tau = (\gamma_s + \gamma_l)^{-1}$  и  $\Omega = R|\Delta|$ , получаем

$$P_s(t) = a_{s+}^4 e^{-t/\tau_+} + a_{s-}^4 e^{-t/\tau_-} + 2a_{s+}^2 a_{s-}^2 e^{-t/\tau} \cos \Omega t. \quad (5.8)$$

Первые два слагаемых описывают монотонное затухание, а третье — квантовые биения, модулирующие монотонный распад. Частота и глубина модуляции зависят от силы связи и дефекта резонанса, соотношение между которыми может быть любым.

Теоретически квантовые биения рассматривались в работах А. Зивейла с сотрудниками [35] при условии  $\gamma_s = \gamma_l$ , которое приводит к вырождению времен релаксации:  $\tau_{\pm} = \tau$  (вырождение имеет место и при  $\Delta = 0$ ). С учетом (5.7) формулу (5.8) можно преобразовать к виду [35]

$$P_s(t) = e^{-t/\tau} [1 - 2a_{s+}^2 a_{s-}^2 (1 - \cos \Omega t)]. \quad (5.9)$$

Эта формула соответствует случаям (1) и (2) в классификации А. Зивейла, когда  $\Phi_s$  является оптически светлым как в поглощении, так и в излучении, а  $\Phi_l$  — темным. В случае (1)  $\Phi_s$  и  $\Phi_l$  — это колебательные подуровни разных электронных состояний ( $S_1$  и  $T_1$  или  $S_1$  и  $S_0$ ), а в случае (2) они принадлежат одному состоянию  $S_1$ . Состояние  $\Phi_l$  является темным в силу электронных или колебательных правил отбора. В случае (2) это обеспечивается специальным подбором таких участков спектров поглощения и излучения, где сила осциллятора для переходов  $\Phi_0 \leftrightarrow \Phi_l$ ; пренебрежимо мала по сравнению с переходами  $\Phi_0 \leftrightarrow \Phi_s$ .

При точном резонансе  $\Delta = 0$  глубина модуляции равна 100%:

$$P_s(t) = e^{-t/\tau} \cos^2(v_{sl}t). \quad (5.10)$$

При увеличении  $|\Delta|$  частота модуляции растет, а глубина падает, и в пределе  $|\Delta| \gg v_{sl}$  она становится пренебрежимо мала; одновременно исчезает одна из экспонент в (5.8) и вновь получается, как в разделе 5.1, моноэкспоненциальный распад.

**5.3. К в а н т о в ы й в ы х о д** можно определить, если подставить (5.8) в (1.1) и (1.7). При интегрировании по времени нужно пренебречь вкладом осциллирующего члена, который имеет тот же порядок малости, что и члены, отброшенные при выводе формул (5.6) и (2.11). Тогда  $\varphi = \varphi_+ + \varphi_-$ , где

$$\varphi_{\pm} = \frac{\gamma_{\text{рад}(s)}}{\gamma_s \pm (a_{s\pm}^{-2} - 1) \gamma_l} a_{s\pm}^2. \quad (5.11)$$

Учитывая, что  $a_{s\pm}^{-2} > 1$  и  $\gamma_s > Y_{\text{рад}(s)}$  в силу определений (5.7) и (3.1), получаем  $\varphi \ll 1$ , причем равенство имеет место лишь в отсутствие релаксации, когда  $\gamma_s = Y_{\text{рад}(s)}$  и  $\gamma_l = 0$ .

Хотя в общем случае квантовый выход меньше единицы, здесь невозможно разумным способом ввести понятие о БП  $S_1 \rightarrow T_1$  и определить его скорость, так как несправедливо уравнение баланса.

**5.4. Биэкспоненциальное затухание.** Пусть мало отношение  $\kappa = v_{ls}^2/\Delta^2 \ll 1$ , но интенсивность порядка  $\kappa^2$  от полной наблюдаема (в разделе 5.1 мы пренебрегали такими вкладами).

Если  $\gamma_s$  и  $\gamma_l$  сильно различаются, то (5.8) предсказывает биэкспоненциальное затухание с модуляцией *быстрой* компоненты квантовыми биениями. Рассмотрим эту ситуацию подробнее с точки зрения сравнения с биэкспоненциальным распадом в пределе сильной связи (см. раздел 4.2).

Предположим, что недостаточное временное разрешение аппаратуры  $\delta t$  не позволяет наблюдать биения. Конкретно будем считать, что  $\tau_{\pm} \gg \delta t \gg \Omega^{-1}$ . Тогда после усреднения (5.8) по интервалам шириной  $\delta t$  биения исчезают и интенсивность флуоресценции принимает вид

$$I_s(t) = \tau_{\text{рад}(s)}^{-1} (a_{s+}^4 e^{-t/\tau_+} + a_{s-}^4 e^{-t/\tau_-}). \quad (5.12)$$

С точностью до членов  $\sim \kappa$  получаем из (5.6), (5.7) и (2.11):

$$\begin{aligned} a_{s+}^2 &= 1 - \kappa, & a_{s-}^2 &= \kappa, \\ \gamma_+ &= \gamma_s + \kappa \gamma_l, & \gamma_- &= \kappa \gamma_s + \gamma_l. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Какая из двух компонент (5.12) будет быстрая, а какая медленная зависит от соотношения между  $\gamma_s$  и  $\gamma_l$ . Рассмотрим два крайних случая.

I. Релаксация отсутствует, т. е.  $\gamma_s = Y_{\text{рад}(s)}$  и  $\gamma_l = 0$ . Подставляя (5.13) в (5.12), получаем биэкспоненциальный закон (4.12), где можно формально определить параметры

$$N \equiv \frac{C_{\text{быстр}}}{C_{\text{медл}}} = \frac{a_{s+}^4}{a_{s-}^4} = \frac{1}{\kappa^2} \gg 1 \quad (5.14)$$

(но не  $N = 1/\kappa$ , как в [20, 57]) и

$$\tau_{\text{быстр}} \equiv \tau_+ = \tau_{\text{рад}(s)}, \quad \tau_{\text{медл}} \equiv \tau_- = \tau_{\text{рад}(s)} N^{1/2}, \quad (5.15)$$

а квантовые выходы (5.11) равны

$$\Phi_{\text{быстр}} \equiv \Phi_+ = 1 - \kappa, \quad \Phi_{\text{медл}} \equiv \Phi_- = \kappa. \quad (5.16)$$

С учетом определений (5.14)—(5.16) наблюдаемые величины удовлетворяют соотношению (4.16).

Случай слабой связи I можно отличить от случая сильной связи I (разделы 2 и 4.2) по двум признакам.

1) Согласно (5.15) отношение времен затухания медленной и быстрой компонент в случае слабой связи I равно  $N^{1/2}$ , а при сильной связи из (4.13) и (4.3) с  $\gamma_l = 0$  получается  $\tau_{\text{медл}}/\tau_{\text{быстр}} = Nk_s\tau_{\text{рад}(s)} + 1 \gg N$ . Таким образом, если  $N$  определено из эксперимента по формуле (4.16) и если  $N \gg 1$ , то отношения времен релаксации в двух случаях будут сильно различаться.

2) Согласно (4.8), (4.15) и (5.16) квантовые выходы двух компонент также сильно отличаются:  $\Phi_{\text{быстр}} \approx 1$ ,  $\Phi_{\text{медл}} = 1/N^{1/2} \ll 1$  при слабой связи I,  $\Phi_{\text{быстр}} \leq 1$ ,  $\Phi_{\text{медл}} \leq 1$  при сильной связи. Другими словами, при слабой связи I основное высвечивание происходит за счет быстрой компоненты, а при сильной связи — за счет медленной.

II. Есть быстрая КР, так что  $\gamma_l \gg \gamma_s$ . Из (5.13) получаем

$$\begin{aligned} \tau_{\text{быстр}} &\equiv \tau_- \approx \frac{1}{2\gamma_l}, \\ \tau_{\text{медл}} &\equiv \tau_+ = \frac{1}{2(\gamma_s + \kappa\gamma_l)}, \\ \frac{\tau_{\text{быстр}}}{\tau_{\text{медл}}} &= \frac{\gamma_s}{\gamma_l} + \kappa \ll 1. \end{aligned}$$

Чтобы привести (5.12) к виду (4.12), нужно снова определить  $N$  как  $C_{\text{быстр}}/C_{\text{медл}}$ . В данном случае получаем

$$N \equiv \frac{a_{s-}^4}{a_{s+}^4} = \kappa^2 \ll 1. \quad (5.17)$$

Квантовые выходы (5.11) равны

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{быстр}} &\equiv \Phi_- = \frac{\kappa^2\gamma_{\text{рад}(s)}}{\gamma_l} = \frac{\kappa^2\tau_{\text{быстр}}}{\tau_{\text{рад}(s)}} \ll 1, \\ \Phi_{\text{медл}} &\equiv \Phi_+ = \frac{\gamma_{\text{рад}(s)}}{\gamma_s + \kappa\gamma_l} = \frac{\tau_{\text{медл}}}{\tau_{\text{рад}(s)}} \ll 1. \end{aligned}$$

Легко проверить, что (4.16) снова выполняется. Как и в случае сильной связи, квантовый выход быстрой компоненты мал, а медленной — может быть любым. Основное же отличие заключено в неравенстве (5.17), так как при сильной связи должно быть  $N \gg 1$ . Очевидно, что в случае слабой связи II распад в основном моноэкспоненциален, так как быстрая компонента, существующая лишь на малых временах, имеет к тому же малую амплитуду и малый квантовый выход (см. раздел 5.1).

5.5. Периодические квантовые биения излучения из конечного состояния. Формула (5.8) остается справедлива, если состояние  $\Phi_l$  тоже имеет ненулевую силу осциллятора для излучательного перехода в  $\Phi_0$  (в частности, это может быть колебательный подуровень  $S_1$  [35]); нужно только, чтобы излучение  $\Phi_l \rightarrow \Phi_0$  было спектрально отличимо от излучения  $\Phi_s \rightarrow \Phi_0$ . Тогда наряду с (1.1) имеет

смысл рассматривать (1.10), по-прежнему предполагая, что начально приготовленным является состояние  $\Phi_s$  (т. е.  $P_l(0) = 0$ ). Действуя как при выводе (2.1) в [67] и используя (2.4), (5.6) и (5.7), приходим к формуле

$$P_l(t) = a_{s+}^2 a_{s-}^2 (e^{-t/\tau_-} + e^{-t/\tau_+} - 2e^{-t/\tau} \cos \Omega t). \quad (5.18)$$

Детектирование излучения из оптически темного (в поглощении) состояния  $\Phi_l$ , которое заселяется не непосредственно при поглощении фотона, а в результате связи с оптически светлым состоянием  $\Phi_s$ , может дать квантовые биения со 100%-ной амплитудной модуляцией, если одинаковы скорости релаксации состояний  $\Phi_s$  и  $\Phi_l$  ( $\gamma_s = \gamma_l$ ) или имеет место точный резонанс ( $\Delta = 0$ ); в обоих случаях

$$P_l(t) = 2a_{s+}^2 a_{s-}^2 e^{-t/\tau} (1 - \cos \Omega t). \quad (5.19)$$

При одинаковых скоростях релаксации это выражение соответствует случаю (3) в классификации А. Зивейла.

Сравнивая (5.18) и (5.8), видим, что осцилляции излучения обоих типов имеют одинаковую частоту и амплитуду, но сдвинуты по фазе на  $\pi$ . Суммарная населенность состояний  $\Phi_s$  и  $\Phi_l$

$$P_s(t) + P_l(t) = a_{s+}^2 e^{-t/\tau_+} + a_{s-}^2 e^{-t/\tau_-}$$

затухает монотонно. Однако суммарная интенсивность  $I_s(t) + I_l(t)$  может сохранять биения из-за различия радиационных времен  $\tau_{\text{рад}(s)}$  и  $\tau_{\text{рад}(l)}$ . При одинаковых радиационных временах биения имеют место, если вместо правого неравенства (5.5) выполняется более слабое условие

$$2\nu_{sl} \gg |\gamma_s - \gamma_l| \quad [76].$$

**5.6. Сводка результатов.** В пределе слабой связи существенны все пять параметров  $\gamma_s$ ,  $\gamma_l$ ,  $\rho_l^{-1}$ ,  $\nu_{sl}$  и  $\Delta$ . На них накладываются ограничения а) слабой связи  $\nu_{sl} \ll \rho_l^{-1}$ ; б) промежуточного случая — неравенство (2.13), которое принимает вид  $\gamma_s, \gamma_l \ll \rho_l^{-1}$ ; в) мгновенного возбуждения. Кроме того,  $|\Delta| \leq (1/2)\rho_l^{-1}$  по определению  $\Delta$ . Таким образом, наибольшим параметром является  $\rho_l^{-1}$ .

1) Если  $\gamma_s \ll \gamma_l$  и  $\nu_{sl} \ll \gamma_l$  либо  $\nu_{sl} \ll \Delta$  ( $\Delta$  любое), то справедливо уравнение баланса и распад светлого состояния моноэкспоненциален. Излучение из темных состояний малоинтенсивно.

2) Если  $\gamma_s, \gamma_l \ll \nu_{sl}$  и  $0 \leq |\Delta| \ll \rho_l^{-1}$ , то распад светлого и темного состояний биэкспоненциален (моноэкспоненциален при  $\gamma_s = \gamma_l$  или  $\Delta = 0$ ) с модуляцией быстрой компоненты периодическими биениями. Излучение из двух состояний одинаково интенсивно, осцилляции сдвинуты по фазе на  $\pi$ .

Рассмотренная ситуация соответствует физическому процессу перераспределения колебательной энергии  $E_{\text{кол}}$  в  $S_1$ . В пределе слабой связи, когда существенно взаимодействие лишь двух колебательных состояний, такое перераспределение приводит к периодическим биениям интенсивности флуоресценции. Для экспериментального наблюдения биений необходимо в спектре излучения разделить полосы, отвечающие переходам  $\Phi_s \rightarrow \Phi_0$  и  $\Phi_l \rightarrow \Phi_0$ ; изменение во времени интенсивности этих полос описывается соответственно формулами (5.8) и (5.18). Как отмечалось выше, биения двух типов сдвинуты по фазе на  $\pi$  и отличаются глубиной модуляции; например, в случае равных скоростей релаксации излучение из оптически темного состояния имеет 100%-ную модуляцию (см. (5.19)),

тогда как модуляция излучения из светлого состояния меньше 100% и зависит от силы связи (см. (5.9)).

При увеличении  $E_{\text{кол}}$  расстояния между колебательными уровнями уменьшаются и условие слабой связи нарушается; взаимодействие охватывает все большее число уровней и картина биений усложняется, так как их спектр включает частоты переходов между любыми парами уровней. При больших  $E_{\text{кол}}$  происходит переход к промежуточному случаю и статистическому пределу, когда внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии становится необратимым, а интенсивность флуоресценции затухает по биэкспоненциальному или моноэкспоненциальному закону в полной аналогии с электронными БП (см. раздел 7).

**6. Обсуждение экспериментальных данных для пиразина.** Для реализации описанных в разделе 4 механизмов неэкспоненциального затухания флуоресценции необходимо, чтобы электронная щель  $\Delta E$  была не слишком велика, иначе затухание будет моноэкспоненциальным из-за большой плотности состояний  $\rho_l$  в  $T_1$  вблизи потенциального минимума  $S_1$ , которая приводит к уравнению баланса (1.2) (см. раздел 2). Для многих молекул, перечисленных во введении, типичны значения  $\Delta E = 2 - 4$  тыс.  $\text{см}^{-1}$ ; в частности, у пиразина  $\Delta E = 4055 \text{см}^{-1}$ . Обсуждаемые эксперименты относятся к переходу  $O_0^0 S_1 - S_0$  (частота  $\nu_{00} = 30\,876 \text{см}^{-1}$ ) молекул пиразина, охлажденных в свободной сверхзвуковой струе до вращательной температуры  $T_{\text{вр}} \sim 30 \text{К}$  и ниже.

На рис. 3 показана типичная картина биэкспоненциального затухания флуоресценции пиразина. Медленная компонента модулирована хаотическими квантовыми биениями, форма которых изменяется при включении магнитного поля  $H$ . Фурье-анализ биений в [30] показывает, что при изменении  $H$  в интервале 0—150 Гс происходит сдвиг линий и перераспределение интенсивности между ними с тенденцией к насыщению. Эффект магнитного поля можно объяснить лишь влиянием спин-орбитального взаимодействия между  $S_1$  и  $T_1$ .

В использованном масштабе времени быстрая компонента проявляется в виде резкого максимума на начальном участке кривой затухания. Развертку этого участка можно получить на пикосекундной шкале. Трудность состоит в том, что время отклика используемых систем детектирования флуоресценции оказывается порядка  $\tau_{\text{быстр}}$ . Поэтому экспериментальную кривую аппроксимируют сверткой экспоненты с функцией отклика [31, 48], что вводит дополнительную погрешность в определение  $\tau_{\text{быстр}}$ . В [32] предложен альтернативный метод определения  $\tau_{\text{быстр}}$  (рис. 4), временное разрешение которого лимитируется лишь длительностью возбуждающего импульса.

Упомянутые эксперименты доказали существование быстрого внутримолекулярного процесса, который можно связать с расфазировкой. Однако быстрая компонента существует и при наносекундном возбуждении (рис. 5), когда расфазировки быть не может (см. раздел 6.4), в связи с чем были предложены другие механизмы быстрого распада (см. раздел 6.5).

**6.1. Влияние вращения.** У пиразина наблюдается сильная зависимость кинетики и квантового выхода флуоресценции от начально возбужденного вращательного состояния  $J^{(2)}$ . Вращательные постоянные для нулевого колебательного уровня  $S_0$  и  $S_1$  равны  $A = B = 0,2 \text{см}^{-1}$  и  $C = 0,1 \text{см}^{-1}$  [256, 77]. При вращательном охлаждении в сверхзвуковой

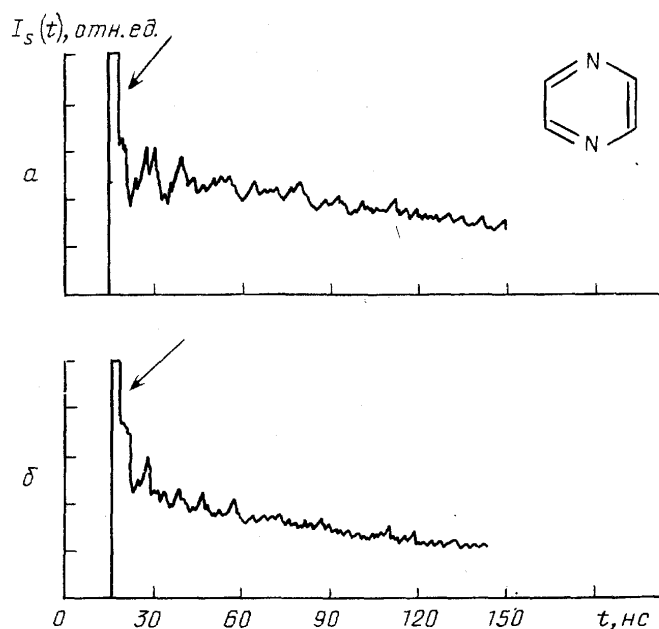


Рис. 3. Затухание интенсивности флуоресценции, испускаемой с основного колебательного уровня состояния  $S_1$  молекулы пиразина (переход  $0_0^0 S_1 \rightarrow S_0$ ,  $\nu_{00} = 30\,876\text{ см}^{-1}$ ) в свободной сверхзвуковой струе при пикосекундном возбуждении ( $\tau_{\text{имп}} = 15\text{ пс}$ ) без магнитного поля (а) и при  $H = 50\text{ Гс}$  (б). Спектральное разрешение  $\Delta\nu = 3\text{ см}^{-1}$ , время наблюдения  $\tau_{\text{наб}} = 300\text{ нс}$  [30]. Стрелками показана быстрая компонента, интенсивность которой обрезана

Рис. 4. Прямое наблюдение быстрой компоненты убывания населенности основного колебательного уровня состояния  $S_1$  методом двухфотонной ионизации при  $\tau_{\text{имп}} = 2$  и  $10\text{ пс}$ . Сплошная линия — аппроксимация экспонентой с  $\tau_{\text{быстр}} = 118 \pm 16\text{ пс}$ . Отношение амплитуд быстрой и медленной компонент зависит от эффективности ионизации, и сравнение с данными по флуоресценции требует детального знания кинетики [32]

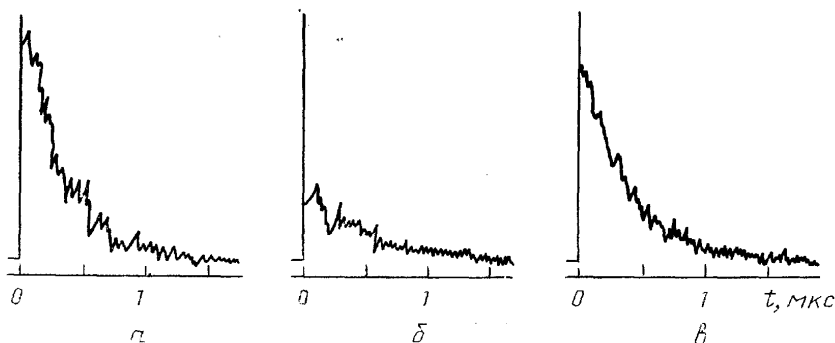
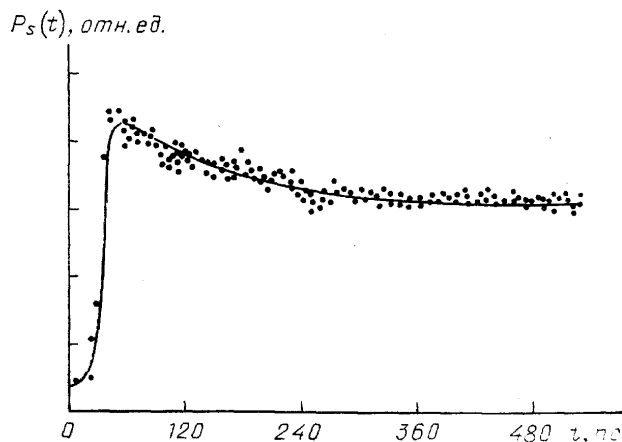


Рис. 5. Затухание флуоресценции при возбуждении вращательных состояний  $J=1$  (а),  $J=1-2$  (б, здесь имеется в виду возбуждение в минимуме между соответствующими линиями спектра) и  $J=2$  (в).  $T_{\text{вр}} = 3\text{ К}$ ;  $\tau_{\text{имп}} = 3\text{ нс}$ ;  $\Delta\nu = 0,5\text{ см}^{-1}$  [61]

струе до  $T_{вр} < 10$  К и возбуждении лазерным излучением с полной спектральной шириной  $\Delta\nu = 0,3 - 0,03$  см<sup>-1</sup> в интервале  $\pm 7$  см<sup>-1</sup> от начала полосы  $O_0^0 S_1 - S_0$  наблюдается флуоресценция из состояний  $J = 0 - 15$ , соответствующая Р- и R-переходам, а также Q-полоса [28а, б, 61] (рис. 6). Каждый переход имеет свою характерную кинетику затухания. Например, возбуждение линией Р(1) дает медленное моноэкспоненциальное затухание с хаотическими квантовыми биениями [22, 28а, 30] (рис. 7), а у Р(2), R(0) и др. появляется быстрая компонента, как на рис. 3 и 5 [22, 24, 27, 28, 32, 37, 38, 47, 48]. На рис. 5, 6 и 8 видно, что отношение амплитуд быстрой и медленной компонент сильно изменяется в зависимости от  $J$ , а также (как впервые наблюдалось в [24, 26, 42]) при смещении частоты возбуждения из максимума ровибронной линии в минимум между соседними линиями. В [40] были обнаружены изменения  $\phi$  вдоль вращательного контура, связанные с медленной компонентой.

Прямое наблюдение быстрой компоненты при возбуждении с  $\tau_{имп}$  от 60 до 2 пс дало  $\tau_{быстр} = 120$  пс [32, 38, 39, 48, 78]. В этих экспериментах когерентная ширина лазерного импульса  $\Delta\nu_{ког} = \hbar\% \Delta\omega_{ког} = \hbar/\tau_{имп}$  ( $\hbar = 1/2\pi c = 5,3$  см<sup>-1</sup> пс) изменялась от 0,1 до 3 см<sup>-1</sup> (некогерентная ширина была того же порядка или меньше) и, следовательно, возбуждалось разное число вращательных подуровней. Отсюда и из факта нечувствительности  $\tau_{быстр}$  к вращательному охлаждению [39] можно заключить, что  $\tau_{быстр}$  не зависит от  $J$ , и это подтверждается прямым наблюдением [48]. Не зависят от  $J$  также ( $\phi_{быстр} = 6 \cdot 10^{-4}$  [49, 78] и  $\tau_{медл} = 400$  нс [24, 286, 30, 37, 38, 41а, 52, 61, 78] (см. рис. 8), однако ( $\phi_{медл}$  и  $N$  обнаруживают сильную зависимость от  $J$  [4, 40, 41, 44, 49]. Для  $J = 5 - 22$  получено

$$\phi_{медл} = 0,124 (2J + 1)^{-1} \quad (6.1)$$

(рис. 9) и

$$N = \alpha (2J + 1) \quad (6.2)$$

(см. рис. 8; при  $J < 5$  эта тенденция сохраняется [50]; в [28в] найден вклад  $\sim J^2$ ). Параметр  $N$  определяют либо из второго отношения (4.16) [49, 61], и тогда из приведенных данных  $\alpha = 16$ , либо из первого, что дает  $\alpha = 0,3 - 1,3$  при пикосекундном [286, 38, 48] и  $\alpha = 0,15 - 0,3$  при наносекундном [24, 37, 52] возбуждении (см. обсуждение в конце раздела 6.4). Плавная зависимость (6.2) относится к возбуждению в максимумах ровибронных линий, тогда как в минимумах между соседними линиями (кривая на рис. 5, б)  $N$  возрастает в несколько (даже в десятки) раз [24, 42, 61], а ( $\phi_{медл}$  соответственно падает [50].

6.2. Спектры сверхвысокого разрешения. При уменьшении  $\Delta\nu$  до 200 кГц ( $6,7 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>) ровибронные компоненты спектра возбуждения распадаются на линии с остаточным доплеровским уширением 50–1 МГц ( $(1,7 - 0,034) \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>) [23, 25, 26, 60]. Они соответствуют молекулярным состояниям  $\Phi_n$ , образованным в результате синглет-триплетного смешивания нулевых состояний  $\Phi_s$  и  $\Phi_l$ . Особенно детально изучены участки спектра, прилегающие к синглетным состояниям с  $J = 0$  (рис. 10) и 1,  $K = 0$ . Соответствующие переходы Р(1) и R(0) разделены широкой щелью 25 ГГц и содержат узкие «пучки» линий, т. е. группы по 12 линий с относительной интенсивностью более 1% (и много слабых линий), заполняющих узкие интервалы шириной  $\delta_J = 3,7$  и 2,2 ГГц.



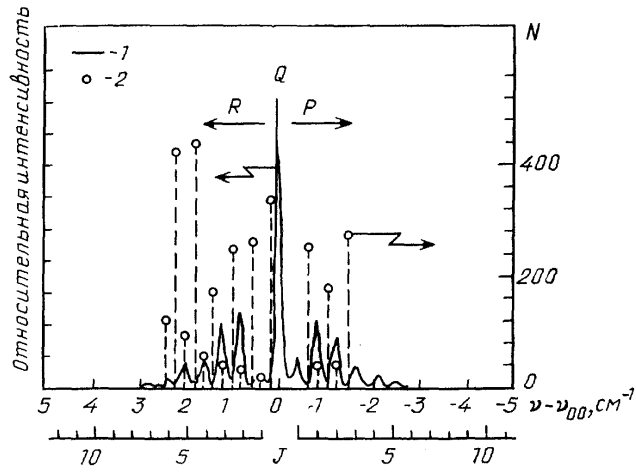


Рис. 6. Спектр возбуждения флуоресценции ( $I$ ) и значения  $N = C_{\text{быстр}} \times X C_{\text{медл}}^{-1}$  (2) (разрешение  $\Delta\nu = 0,1 \text{ см}^{-1}$ ) [61]

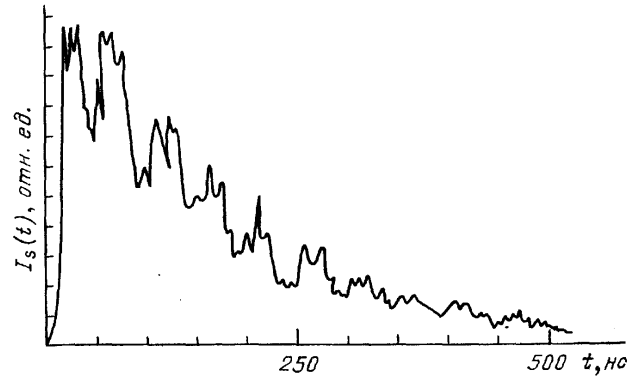


Рис. 7. Затухание флуоресценции, возбуждаемой в максимуме ровибронной компоненты Р(1) при  $\Delta\nu_{\text{нор}} = 130$  и  $300$  МГц [22, 24, 26, 60]

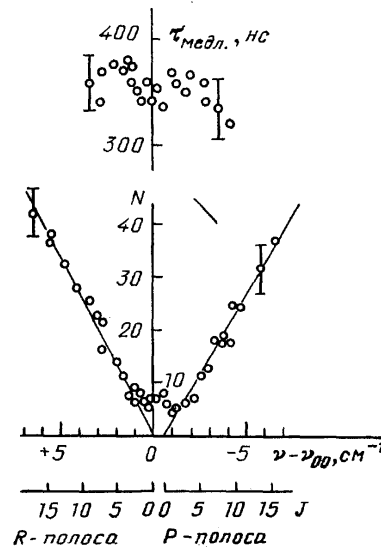


Рис. 8. Изменение  $N = C_{\text{быстр}} / C_{\text{медл}}$  и  $\tau_{\text{медл}}$  вдоль вращательного контура [26, 28]. Прямые линии — соотношения (6.2)

Таким образом, число триплетных состояний в каждой группе  $N_T = 11$ , а их плотность  $\rho_l = N_T/\delta_J = 90$  и  $150$  в согласии со значением  $100\text{сост}/\text{см}^{-1}$  [1, 38], рассчитанным по формуле Хаархофа [79] (более тонкие оценки с учетом электронного и ядерного спинов дают заметные расхождения расчетных и наблюдаемых значений  $\rho_l$  [256]). Важное наблюдение состоит

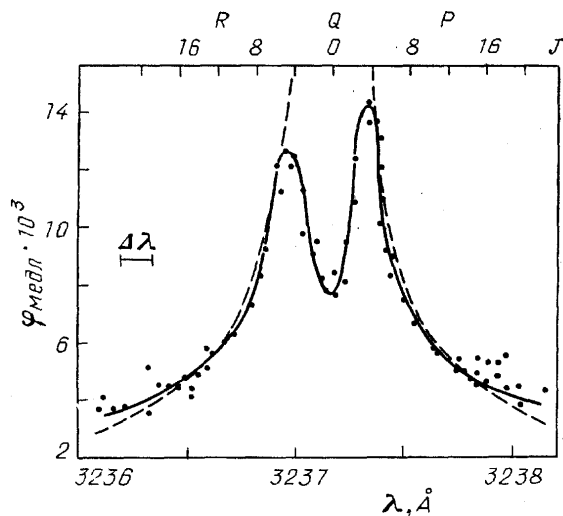


Рис. 9. ● — абсолютный квантовый выход флуоресценции.  $T_{\text{вр}} \sim 30$  К, спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,11$  Å. Вверху даны значения  $J$  для Р- и R-ветвей. Сплошная линия проведена для удобства зрительного восприятия, штриховая — эмпирическое соотношение (6.1) [49]

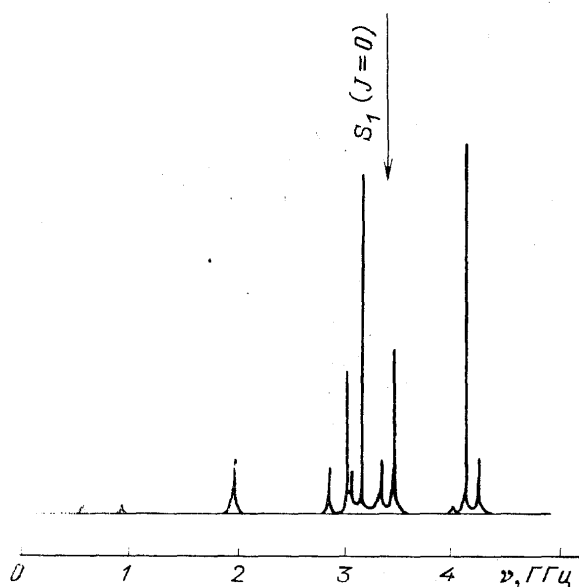


Рис. 10. Спектр возбуждения флуоресценции, измеренный в области ровибронной компоненты Р(1) с разрешением 10 МГц,  $T_{\text{вр}} = 3$  К,  $\tau_{\text{имп}} = 40$  нс [23, 25, 26]. Начало отсчета  $\nu$  выбрано произвольно. Видны 12 линий, соответствующие точным молекулярным состояниям с энергиями  $E_n$ , которые возникают в результате взаимодействия одного светлого синглетного состояния (его положение указано стрелкой) с 11 темными триплетными состояниями; интенсивности линий пропорциональны квадратам амплитуд  $a_{sn}^2$

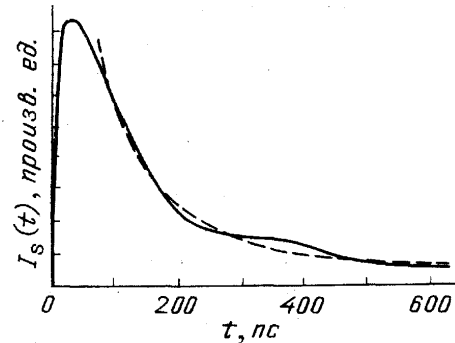
в том, что  $N_T$  не зависит от  $J$  по крайней мере до  $J = 4$  [26]; однако неправильно усматривают здесь противоречие с (6.2), так как  $N_T \neq N$  (см. п. 2 в следующем разделе).

Были также измерены [25] времена жизни  $\tau_{\text{набл}(n)} = 200 - 560$  нс и интенсивности этих линий, по которым восстановлены интенсивности поглощения и путем решения обратной задачи методом [80a] определены параметры нулевого гамильтониана, т. е. положения нулевых уровней  $E_s$  и  $E_b$ , их скорости распада (3.1)  $2\gamma_s = 5$  МГц и  $2\gamma_l = 0,6 - 5$  МГц матричные элементы  $S_1 - T_1$  взаимодействия  $\nu_{sl} = 70 - 460$  МГц

( $0,0023 - 0,015 \text{ см}^{-1}$ ). Малая величина  $\nu_{sl}$  объясняется слабым перекрытием колебательных волновых функций в силу малого смещения и деформации потенциальных поверхностей  $S_1$  и  $T_1$  друг относительно друга [806]. Радиационное время затухания было рассчитано по интегральному поглощению  $S_1 \leftarrow S_0$  [26, 81]:  $\tau_{\text{рад}}(s) 210 - 450 \text{ нс}$  ( $2\gamma_{\text{рад}}(s) \equiv 1/2\pi\tau_{\text{рад}}(s) = 0,35 - 0,76 \text{ МГц}$ ). Основным релаксационным процессом, дающим вклад в  $\gamma_s$  и  $\gamma_l$ , является БП в  $S_0$  [46]; как видно из приведенных цифр,  $\gamma_{\text{рад}}(s) \sim \gamma_{\text{БП}}(s) \sim \gamma_{\text{БП}}(l)$ .

**6.3. Механизм сильной  $S_0 - T_1$ -связи в промежуточном случае.** Из экспериментальных данных следует, что  $\gamma_s \sim \gamma_l 10^{-5} \text{ см}^{-1} \ll \rho_l^{-1} \approx 100^{-2} \text{ см}^{-1}$ ; поэтому реализуется случай малого уширения I (см. разделы 2 и 3), в котором необходимо различать пределы сильной и слабой связи (см. рис. 2). Данные [25] показывают, что два самых сильных триплетных состояния имеют  $\nu_{sl} = 0,015 \text{ см}^{-1} \geq \rho_l^{-1}$ , тогда как для остальных  $\nu_{sl} \ll \rho_l^{-1}$ . Таким образом, строго говоря, здесь нет предела сильной или слабой связи и следует использовать численные методы [106, 73, 82, 83], дополнительно учитывая уширение нулевых уровней [84]. Восстановление кинетики затухания по спектрам молекулярные

Рис. 11. Расчетная кривая затухания флуоресценции при возбуждении в Q-полосе с некогерентным заселением синглетных состояний с разными  $J$ , каждое из которых взаимодействует со своим «пучком» триплетных состояний, формируя молекулярный спектр типа приведенного на рис. 10. Пунктир — экспонента с  $\tau_{\text{быстр}} = 100 \text{ нс}$  [26, 43]



состояний дает разнообразное поведение, в том числе нерегулярные биения [23, 31] и быструю компоненту [26, 31, 43]. Пример такой реконструкции распада при возбуждении в Q-полосе приведен на рис. 11 (соответствующий спектр молекулярных состояний точно неизвестен, поэтому была использована простая модель, основанная на известных спектрах типа приведенного на рис. 10).

До открытия спектров молекулярных состояний, следуя [1], данные по пиразину и другим молекулам обсуждались, как правило, на основе механизма сильной связи из раздела 4 (см., однако, раздел 6.5), и здесь мы проведем аналогичный анализ. Обоснованием может служить то, что для  $J > 1$  наблюдается быстрая компонента с характеристиками, приведенными в разделе 6.1, и что для  $J > 4$  можно ожидать возрастания плотности колебательно-вращательных состояний  $\rho_l \sim 2J + 1$  из-за нарушения правил отбора по  $K$  для  $S_1 - T_1$ -связи у слабо асимметрического волчка (у пиразина  $A - B \approx 0,015 \text{ см}^{-1}$  [38, 52]) и наступления вследствие этого предела сильной связи. Отметим следующие корреляции между теорией и экспериментом.

1) Из (4.8) по известным  $\phi_{\text{быстр}}$  и  $\tau_{\text{быстр}}$  находим  $\tau_{\text{рад}}(s) = 200 \text{ нс}$  в согласии со значением, рассчитанным по поглощению.

2) Учитывая, что  $k_s \approx 1/\tau_{\text{быстр}}$  не зависит от  $J$ , из (4.1) получаем  $N \sim \rho_l \sim 2J + 1$  в согласии с (6.1). В свою очередь,  $k_s$  не зависит от  $N$

(стало быть, и от  $J$ ), так как в (2.9)  $v_{sl}$  есть чисто электронный матричный элемент спин-орбитального взаимодействия  $V_{co}$ , распределенный между  $N$  колебательно-вращательными состояниями триплета, и из сохранения нормировки  $v_{sl} = V_{co}/N^{1/2}$ .

Параметр (4.1) связан с  $N_T$  соотношением

$$N = \frac{\pi \hbar N_T}{\delta_J \tau_{\text{быстр}}} . \quad (6.3)$$

Подставляя сюда экспериментальные данные (если  $\delta_J$  выражено в Гц, то  $\hbar = 1/2\pi$ ), получаем  $N = (1-2) N_T$ . Поскольку  $N_T$  и  $\tau_{\text{быстр}}$  не зависят от  $J$ , наблюдаемую зависимость (6.2) можно связать с уменьшением  $\delta_J$ , однако природа сужения пучков триплетных состояний неясна.

Отличие  $N$  от  $N_T$  означает, что *кроме самых сильных триплетных состояний имеются и другие, которые тоже участвуют в распределении силы осциллятора и начальной населенности светлого состояния.*

3) Из  $\gamma_s \sim \gamma_l$  и  $N \gg 1$  следует, что выполняются соотношения (4.2) и (4.10); последнее объясняет, почему  $\tau_{\text{медл}}$  не зависит от  $J$  [52]. В [50] принимается, следуя [71], что  $\tau_{\text{медл}} \sim N$  и растет с  $J$ , но так было бы в случае, обратном (4.2).

4) При дейтерировании  $\rho_l$  должно возрасти, а  $v_{sl}^2$ , пропорциональное фактору Франка — Кондона, уменьшится из-за уменьшения колебательных частот. Это подтверждается экспериментом [31], где наблюдалось уменьшение  $\tau_{\text{быстр}}$  в 1,5 раза (обратный эффект дейтерирования [66, 67]) и увеличение  $N$  в 4 раза в пиразине-d<sub>4</sub>. Расчет по формулам (2.9) и (4.1) дает уменьшение  $v_{sl}^2$  в 1,8 раза и увеличение  $\rho_l$  в 2,7 раза, что согласуется с расчетом  $\rho_l$  в [31]. Для  $v_{sl}$  получается среднее значение 167 МГц [31] в согласии с данными раздела 6.2.

5) Внешнее магнитное поле ослабляет правило отбора для  $V_{co}$  увеличивая в 3 раза (по числу спиновых подуровней) плотность триплетных состояний, взаимодействующих с синглетным. Это приводит к возрастанию  $N$  в 3 раза в полях до 150 Гс [30, 52, 60] (рис. 12), а  $\tau_{\text{быстр}}$  и  $\tau_{\text{медл}}$  не изменяются по той же причине, что и в п. 2) и 3).

6) Фурье-спектры наблюдаемых нерегулярных квантовых биений медленной компоненты [22, 26, 29, 30] имеют пики на частотах, совпадающих с расстояниями между линиями в спектрах сверхвысокого разрешения (рис. 13). Это подтверждает то, что биения связаны с когерентным возбуждением молекулярных состояний, и тем самым свидетельствует в пользу предела сильной связи, так как при слабой связи возможны лишь периодические квантовые биения (раздел 5.2).

7) Отклонения от экспоненциальности и квантовые биения деполаризации флуоресценции связываются с расфазировкой когерентно возбужденных молекулярных состояний [52, 54, 55].

8) Если биения и быстрая компонента обусловлены когерентным возбуждением многих молекулярных состояний  $\Phi_n$ , то эти эффекты должны исчезать при возбуждении отдельного состояния (см. раздел 4.5). Это подтверждается экспериментом (см. рис. 14).

9) Зависимость квантового выхода от давления  $\phi(p)$  в газовой фазе не подчиняется закону Штерна — Фольмера. Это следует из (4.8), (4.10) и (4.14), где нужно положить  $\tau_{KP(l)}^{-1} = k_p p$  ( $\tau_{KP(s)}^{-1} = 0$  для нулевого колебательного уровня в  $S_1$ ). Действительно, ( $\phi_{\text{быстр}}$  не зависит от  $p$ , так как расфазировка быстрее КР при  $p < 100$  торр, а для  $\phi_{\text{медл}}(p) = \phi(p) - \phi_{\text{быстр}}$  получается соотношение  $\phi_{\text{медл}}(0)/\phi_{\text{медл}}(p) = 1 + Ap$ , где

$A = \tau_{\text{БП}(l)} k_p$  (оно сводится к закону Штерна – Фольмера при  $\phi_{\text{быстр}} = 0$ ). Эксперимент [1] подтверждает эту зависимость и дает  $A = 10,5 \text{ торр}^{-1}$ . Приведенное в разделе 6.1 значение  $\tau_{\text{медл}}$  относится к  $\rho = 0$ , поэтому можно положить  $\tau_{\text{БП}(l)} = \tau_{\text{медл}} (\rho = 0) = 400 \text{ нс}$ , и тогда  $k_p = 2,6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ торр}^{-1}$ , что в 2 раза больше газокинетического значения [1]. Вероятно, эта цифра должна была бы быть еще выше, так как

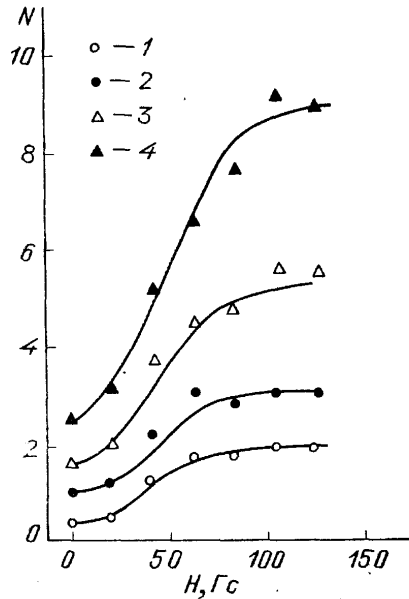


Рис. 12. Зависимость  $N = C_{\text{быстр}} \times C_{\text{медл}}^{-1}$  от магнитного поля для разных ровибронных уровней:  $J = 1$  (1), 3 (2), 5 (3) и 7 (4) [52] ( $\Delta\nu \sim 0,06 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{имп}} \sim 7 \text{ нс}$ )

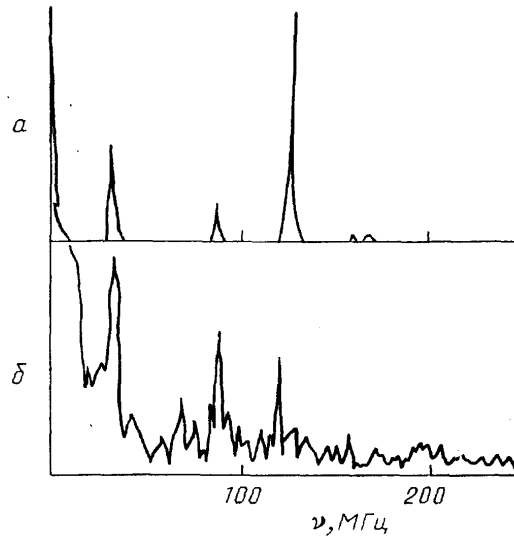


Рис. 13. Фурье-образы интенсивности флуоресценции  $I_s(t)$  из начально приготовленного состояния  $S_1 (J=0)$ .  $a - I_s(t)$  рассчитана в [26, 50] по формулам (1.1) и (2.1) с учетом конечной ширины лазерного импульса; значения  $E_n$  и  $a_{sn}^2$  взяты из спектра молекулярных состояний на рис. 10,  $b -$  фурье-образ экспериментальной кривой  $I_s(t)$  из рис. 7. Видно совпадение нескольких разностных частот  $E_n - E_{n'}$  в двух спектрах. При возбуждении пикосекундным лазером с когерентной шириной 60 ГГц [30] аналогичное сравнение дает совпадение 12 частот в области до 1,5 ГГц

для тушения флуоресценции молекуле достаточно потерять очень маленькую энергию (порядка  $\delta_j$ ), чтобы уйти из зоны сильно взаимодействующих триплетных состояний.

При  $p \gg 20 \text{ торр}$   $\phi_{\text{медл}}$  мало и наблюдается только быстрая компонента [1, 4, 78]. Подчеркнем, что при  $p \gg 100 \text{ торр}$  происходит переход от ПС к СП, так как  $2\gamma_l \approx k_p p / 2\pi \gg 400 \text{ МГц}$ , что превышает средние расстояния между уровнями (см. раздел 6.2). Поэтому быстрая компонента, наблюдаемая при пикосекундном возбуждении в пределе высоких давлений, есть обычный статистический распад, а не расфазировка. При наносекундном возбуждении кинетика распада модифицируется согласно (1.3) и (1.9).

10) В согласии с (4.8) и (4.15) наблюдаемый квантовый выход мал [49, 50].

11) Расчеты в модели асимметрического волчка [61] показали, что в промежутках между сильными линиями поглощения при малых  $J$  име-

ется слабое поглощение на переходах с большими  $J$ , чем и объясняется (ввиду (6.1)) наблюдаемое в [24, 42, 50, 61] возрастание  $N$ .

**6.4. Природа быстрой компоненты.** Принципиально важным является вопрос о модификации быстрого распада при увеличении  $\tau_{\text{имп}}$  до значений  $\geq \tau_{\text{быстр}}$ . Во многих работах, начиная с [1], принято считать, что даже при наносекундном возбуждении быстрая компонента

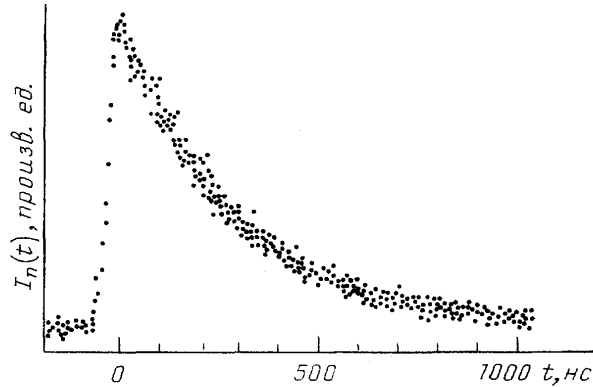


Рис. 14. Типичная картина моноэкспоненциального затухания флуоресценции из изолированных молекулярных состояний  $\Phi_n$ , возбуждаемых узкополосным лазером с  $\Delta\nu_{\text{ког}}=25$  МГц и  $\tau_{\text{имп}}=40$  нс в области перехода Р(1) [25а, 26, 60]. Спектр этих состояний приведен на рис. 10. Изображенная здесь функция  $I_n(t)$  соответствует самой сильной линии на рис. 10 с  $\tau_{\text{набл}(n)}=280$  нс. Сравнение с рис. 7 показывает, что биения исчезают, когда  $\Delta\nu_{\text{ког}}$  становится меньше расстояний между уровнями  $E_n$

в (4.12) обусловлена расфазировкой и что ее распад модифицируется согласно формулам (1.3) и (1.9), которые при экспоненциальной форме возбуждающего импульса дают  $I_{\text{быстр}}(t) = \xi \tau_{\text{рад}(s)}^{-1} \exp(\xi t \tau_{\text{быстр}}^{-1})$ , где  $\zeta = \tau_{\text{быстр}}/\tau_{\text{имп}}$  [61] (изменение амплитуды и скорости затухания при неизменном квантовом выходе (1.7)). Однако эти формулы применимы лишь в СП, когда справедливо уравнение баланса (1.2), а в случае расфазировки они не работают (см. раздел 3). На самом деле возрастание  $\tau_{\text{имп}}$  до значений  $\geq \tau_{\text{быстр}}$  должно приводить к исчезновению расфазировки. Действительно, так как  $\Delta\omega_{\text{ког}}$  становится меньше ширины полосы  $N$  взаимодействующих состояний (она порядка  $k_s$  или  $\delta_j$ ), начальное возбуждение захватывает лишь часть из них, и вместо расфазировки появляются квантовые биения; когда же  $\Delta\omega_{\text{ког}}$  становится меньше расстояний между уровнями, остается одна медленная компонента в чистом виде (см. п. 8 в разделе 6.3). В [47] при увеличении  $\tau_{\text{имп}}$  от 21 до 70 пс быстрая компонента становится сильно неэкспоненциальной (хотя результаты этой работы частично пересмотрены в [48]), а при наносекундном возбуждении [1] она просто повторяет форму возбуждающего импульса. Отсюда следует сделать вывод [49, 60], что *быстрая компонента распада, наблюдаемая при наносекундном возбуждении, не связана с расфазировкой и не является чисто молекулярным свойством*; она зависит от свойств возбуждающего излучения и может быть обусловлена не только расфазировкой, но и иными процессами. Мы уже видели в п. 9) в разделе 6.3, что в пределе больших давлений она не связана с расфазировкой даже при пикосекундном возбуждении (но при этом является молекулярным свойством); другие примеры будут приведены в следующем разделе.

Учитывая этот вывод, необходимо пересмотреть результаты проведенного выше сравнения теории с экспериментом. Несомненно, что независимо от природы быстрой компоненты (и даже от самого ее присутствия) *медленная компонента всегда является чисто молекулярным свойством*, так как выполнено (1.5), а ее параметры  $C_{\text{медл}}$ ,  $\tau_{\text{медл}}$  и  $\Phi_{\text{медл}}$  связаны с молекулярными параметрами соотношениями из раздела 4. В частности,  $C_{\text{медл}} \sim \Phi_{\text{медл}} \sim 1/N$  и  $N$  дается формулой (4.1). Поэтому все приведенные выше соображения, касающиеся зависимости этих параметров от вращения, давления, магнитного поля и дейтерирования, остаются в силе, а под  $k_s$  в п. 2) раздела 6.3 нужно понимать формально определенный параметр (2.9), не связывая его с  $\tau_{\text{быстр}}$ . С другой стороны, параметры быстрой компоненты при наносекундном возбуждении теряют тот смысл, который им приписывался в разделе 4, и теперь это просто неизвестные константы, зависящие от способа возбуждения и детектирования [50]. Тогда (4.16) определяет не  $N$  из (4.1), а новый параметр  $N' = \xi' N$ , где  $\xi'$  зависит от условий возбуждения (и не равен  $\xi$ ). Важно, однако, что параметры быстрой компоненты не зависят от вращения, давления и магнитного поля. Поэтому, например, на основании измеренной зависимости  $N'$  от  $J$  можно утверждать, что для  $N$  справедлива эмпирическая формула (6.1), в которой  $\alpha$  зависит от условий возбуждения. Этим объясняется большой разброс значений  $\alpha$  в разных экспериментах.

Резюмируя, еще раз подчеркнем, что отношение  $C_{\text{быстр}}/C_{\text{медл}}$  не есть число сильно связанных состояний, а его зависимость от вращения и других факторов отражает поведение медленной компоненты, если эти факторы не влияют на быструю [60]. Поэтому на первый взгляд снимается вопрос о «пропавших состояниях» [59], поднимавшийся в связи с тем, что в спектрах сверхвысокого разрешения оказалось намного меньше состояний, чем предсказывалось отношением  $C_{\text{быстр}}/C_{\text{медл}}$ . Однако он вновь возникает в связи с тем, что  $N > N_T$  (см. п. 2 в разделе 6.3).

6.5. Другие механизмы быстрого распада. Было высказано предположение, что быстрая компонента связана с нерезонансным (рэлеевским или рамановским) рассеянием света (НРС) [24]. Основным аргументом был факт возрастания  $N$  при возбуждении в промежутках между ровибронными линиями, где у симметрического волчка вообще не должно было бы быть свечения, так как нет подходящих состояний; эксперименты [50, 61] подтвердили существование такого эффекта, но он получил объяснение в рамках теории сильной связи (см. п. 11) в разделе 6.3). Тем не менее это не лишает смысла предположение о НРС, которое также не противоречит несомненно доказанному прямой регистрацией факту существования внутримолекулярного процесса расфазировки для некоторых ровибронных уровней (см. раздел 6.1), так как для каждого уровня может доминировать свой механизм быстрого распада.

Теория НРС развита в работах [26, 42, 45, 46]. Основная идея сводится к следующему. Если возбуждающий лазер настроен в резонанс с однородно уширенным молекулярным переходом  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_s$  и выполнено (1.5), то излучение медленно затухает по закону (1.6) с малым квантовым выходом. При удалении от резонанса появляется НРС с малой длительностью  $\sim \tau_{\text{имп}}$  амплитуда которого падает с увеличением отстройки, но «эффективность» (т. е. специально определенный квантовый выход) возрастает, и кинетика свечения в целом может выглядеть биэкспоненциальной. Численные расчеты [84—86] показывают, что при больших отстрой-

ках и  $\Delta\omega_{\text{кол}}$  амплитуда НРС достаточно велика для выделения быстрой компоненты на фоне медленной.

Был также предложен механизм колебательной конверсии (vibrational crossing) [49, 50, 59], суть которого в следующем. При возбуждении изолированного молекулярного состояния  $\Phi_n$  свечение затухает экспоненциально. Однако при  $J \geq 1$  каждая ровибронная линия в параллельной полосе ЛЗС = 0 неоднородно уширена за счет переходов с разными  $K$ , имеющих малые энергетические зазоры ( $\sim 10^{-4} K^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; в [25 б, 29] удалось разложить полосу Р(2) и некоторые другие на  $K$ -компоненты). Поэтому наблюдаемая кинетика обусловлена наложением обычных статистических распадов с разными характерными временами  $\tau_{\text{набл (s)}} \approx \tau_i$  из (4.10) [51]. Далее предполагается, что основную роль в тушении триплетных состояний играет «параллельное» (пропорциональное  $K$ ) кориолисово взаимодействие (КВ), приводящее к переходам между колебательными подуровнями  $T_1$  (т. е. первое слагаемое в (4.10) отлично от нуля и для изолированной молекулы). Тогда  $\tau_i^{-1} = a + bK^2$  [87, 88] и возникает асимметрия между состояниями  $K = 0$  и  $K \neq 0$ , особенно если  $a \ll b$ . В модели колебательной конверсии быстрая компонента связывается с распадом состояний с  $K \neq 0$ , а медленная — состояниями с  $K = 0$  (см. также 137)]. Исключение представляют состояния  $J = 0$  и 1, возбуждаемые линиями Р(1) и R(0), так как здесь в силу правил отбора приготавливается лишь  $K = 0^{(2)}$  и быстрая компонента должна отсутствовать, что и наблюдается.

Расчет [87] показывает, что в статистическом пределе влияние КВ на интеркомбинационную конверсию мало, однако были получены экспериментальные данные о влиянии КВ на перераспределение колебательной энергии в  $S_1$  и внутреннюю конверсию  $S_1 \rightarrow S_0$ . Например, в бензоле в области «канала 3» ( $E_{\text{кол}}$  в  $S_1 \leq 3$  тыс.  $\text{см}^{-1}$ ) из ровибронных спектров возбуждения исчезают линии с  $K \neq 0$  [89]. Температурное перераспределение интенсивности в спектре флуоресценции антрацена также связывают с КВ [90а]. Влияние КВ на колебательное перераспределение в  $S_1$  обнаружено в [90б]. В [26, 44] показано, что распределение интенсивности в наблюдаемых ровибронных спектрах возбуждения пиразина можно объяснить вкладом КВ между  $S_0$  и  $S_1$ , причем  $a \sim b$ ; другие примеры приведены в [50]. Исследование вращательных эффектов в БП  $T_1 \rightarrow S_0$  [91] и спектров фосфоресценции пиразина при прямом возбуждении  $S_0 \rightarrow T_1$  [92] пока не дало указаний на влияние КВ вблизи потенциального минимума  $T_1$  однако такое влияние вблизи минимума  $S_1$  безусловно возможно, и оно наблюдалось в пиримидине [93]. Критическим пунктом этой теории является условие  $a \ll b$ , поскольку для него не видно физических оснований («параллельное» и «перпендикулярное» КВ, вообще говоря, одного порядка), а при  $a \sim b$  невозможно объяснить большую величину отношения  $\tau_{\text{медл}}/\tau_{\text{быстр}} \approx 3000$ . В спектрах сверхвысокого разрешения [25б] интенсивности линий  $K \neq 0$  больше, чем  $K = 0$ , что противоречит предположению о доминировании параллельного КВ. Возможно, однако, что КВ ответственно за наблюдаемое уменьшение квантового выхода с ростом  $J$  [25в].

**7. Биения и биэкспоненциальное затухание в антраcene.** Другим интересным объектом приложения теории являются молекулы, флуоресценция которых затухает неэкспоненциально, хотя щель  $\Delta E_{S_1T_1}$  велика и влияние триплетного состояния  $T_1$  может проявляться лишь в дополнительном уширении колебательных подуровней  $S_1$  в условиях примени-



мости уравнения баланса (1.2). У этих молекул причиной неэкспоненциальности распада является селективное взаимодействие между колебательными подуровнями синглетного состояния  $S_1$  [35, 36] (рис. 15).

Первым и наиболее изученным представителем этого класса является антрацен ( $\Delta E_{S_1T_1} \approx 13$  тыс.  $\text{см}^{-1}$ ), у которого А. Зивейл [с сотрудниками [35] обнаружили квантовые биения и биэкспоненциальное затухание флуоресценции при быстром возбуждении подуровней  $S_1$ , отвечающих одному-двум квантам оптически активных колебаний, в интервале  $E_{\text{кол}} \leq 2$  тыс.  $\text{см}^{-1}$ . Специальные исследования показали, что эти эффекты не

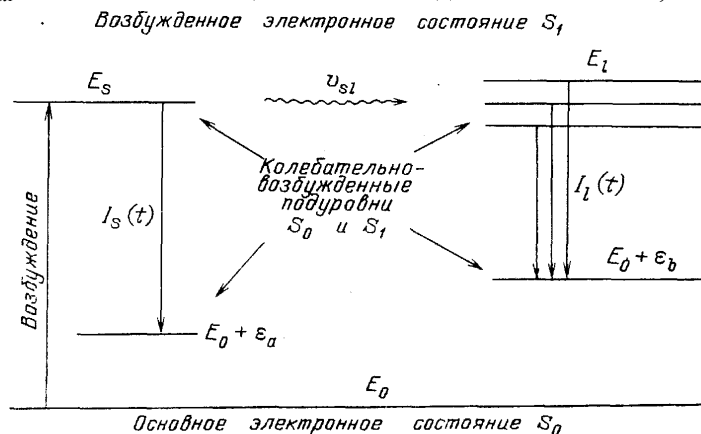


Рис. 15. Схема уровней и переходов в антрацене.  $E_s$  и  $E_1$  — подуровни  $S_1$ , отвечающие колебательной энергии  $E_{\text{кол}}$ ;  $E_0 + \varepsilon_a$  и  $E_0 + \varepsilon_b$  — колебательные подуровни основного состояния;  $I_s(t)$  и  $\sum I_1(t)$  — интенсивности флуоресценции в полосах соответственно типа  $a$  и типа  $b$ ;  $\nu_{s1}$  — ангармоническое взаимодействие

связаны с влиянием триплетного состояния (например, частоты и амплитуды квантовых биений не зависят от магнитного поля), а обусловлены ангармоническим взаимодействием данного светлого уровня  $E_s$  с  $N$  темными уровнями  $E_1$ , принадлежащими тому же электронному состоянию  $S_1$ .

Деление состояний на светлые и темные в поглощении в данном случае обусловлено тем, что нормальные колебания имеют разные факторы Франка — Кондона. В излучении же все состояния становятся светлыми, но по той же причине соответствующие переходы лежат в разных спектральных интервалах, так как они заканчиваются в соответствии с принципом Франка — Кондона на разных подуровнях основного состояния. Поэтому имеются полосы типа  $a$  (переходы из начально приготовленного состояния  $\Phi_s$ ) и типа  $b$  (переходы из состояний  $\Phi_i$ ).

На рис. 16 приведены кривые затухания флуоресценции антрацена в полосах типа «а» при возбуждении разных начальных состояний. При малом значении  $E_{\text{кол}}$  нет темных состояний  $\Phi_i$ , которые бы эффективно взаимодействовали с  $\Phi_s$  (т. е.  $N = 0$ ), и поэтому начальное состояние распадается по экспоненциальному закону (кривая 1). При увеличении  $E_{\text{кол}}$  появляется одно или несколько таких состояний ( $N \geq 1$ ) и интенсивность начинает осциллировать (кривая 2), а при больших  $E_{\text{кол}}$  число взаимодействующих состояний велико ( $N \gg 1$ ) и распад становится биэкспоненциальным (кривая 3) (характеристики биэкспоненциальной кривой 3:  $\tau_{\text{быстр}} = 22$  пс,  $\tau_{\text{медл}} = 6,4$  нс,  $C_{\text{быстр}}/C_{\text{медл}} = 17$ ; на рисунке это отношение меньше, так как кривая 3 есть свертка истинной кривой затуха-

ния и функции отклика детектирующей системы с постоянной времени 80 пс) [356].

Интерпретация этих результатов вполне очевидна. При малых значениях  $E_{\text{кол}}$  имеет место предел слабой связи. Так как  $\Phi_s$  и  $\Phi_l$  принадлежат одному электронному состоянию, их полуширины примерно одинаковы, и в случае  $N = 1$  интенсивность осциллирует согласно (5.9) и (5.10). При  $N > 1$  осцилляции носят квазипериодический характер и можно установить определенные соотношения между частотами и между фазами соответствующих фурье-компонент, которые проверяются экспериментально [35]. Значения  $\nu_{sb}$  оцененные из наблюдаемых периодов

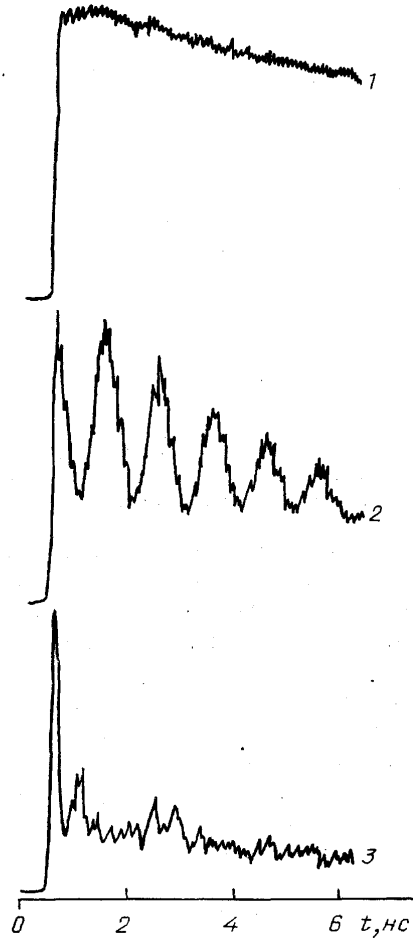


Рис. 16. Затухание флуоресценции антрацена в полосах типа  $a$  ( $\epsilon_a = 390 \text{ см}^{-1}$ ) при возбуждении состояний с  $E_{\text{кол}} = 766 \text{ см}^{-1}$  (1),  $1420 \text{ см}^{-1}$  (2) и  $1792 \text{ см}^{-1}$  (3);  $T_{\text{вр}} = 3-5 \text{ К}$ ,  $\tau_{\text{имп}} = 15 \text{ пс}$ ,  $\Delta\nu = 2 \text{ см}^{-1}$ ; время затухания кривой 1 равно 18 нс; осцилляции на кривой 2 имеют частоту 1 ГГц [356]

осцилляции, лежат в пределах  $0,01-0,1 \text{ см}^{-1}$ . При  $N \gg 1$  происходит переход к пределу сильной связи из-за уменьшения расстояний между уровнями  $E^{\wedge}$  и появляется быстрая компонента, обусловленная расфазировкой.

Как указывалось в разделе 5.5, в случае  $N = 1$  биения интенсивности в полосах типа  $a$  и  $\epsilon$  должны быть в противофазе. Это демонстрируется кривыми 1 и 2 на рис. 17. Более детальный анализ кривых 1-3 (в частности, учет высокочастотных осцилляции, которые видны на рисунке) показывает, что фактически здесь проявляется взаимодействие четырех-пяти уровней [356].

На основании результатов экспериментов можно составить следующую картину процессов перераспределения колебательной энергии в первом возбужденном синглетном состоянии антрацена. Уровни с  $E_{\text{кол}} \leq 1200 \text{ см}^{-1}$  являются изолированными и за время жизни не претерпевают никаких изменений. При  $E_{\text{кол}} = 1300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  каждый уровень взаимодействует с небольшим ( $N = 2\text{--}10$ ) числом других уровней, что приводит к ООЭ между ними с характерными частотами  $\sim 1\text{--}10 \text{ ГГц}$ .

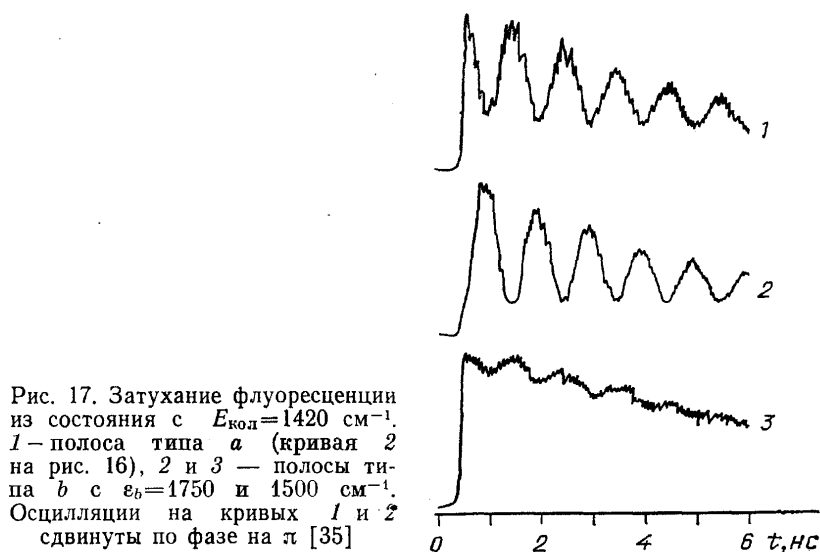


Рис. 17. Затухание флуоресценции из состояния с  $E_{\text{кол}} = 1420 \text{ см}^{-1}$ . 1 — полоса типа *a* (кривая 2 на рис. 16), 2 и 3 — полосы типа *b* с  $\epsilon_b = 1750$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$ . Осцилляции на кривых 1 и 2 сдвинуты по фазе на  $\pi$  [35]

При  $E_{\text{кол}} \approx 1800 \text{ см}^{-1}$  число взаимодействующих уровней велико и процесс становится необратимым, сохраняя, однако, черты квантового поведения на быстрой стадии (расфазировка на временах  $\sim 20 \text{ пс}$ ). Наконец, при  $E_{\text{кол}} \gg 1800 \text{ см}^{-1}$  медленная компонента исчезает, а быстрая превращается в обычный статистический распад с тем же характерным временем  $20 \text{ пс}$ , т. е. происходит переход к полностью необратимому кинетическому процессу внутримолекулярной КР, вызванный слиянием уровней (случай II в разделе 2) аналогично тому, как это происходит при увеличении ширины уровней с ростом давления в газовой фазе (см. п. 9 в разделе 6.3).

Изменения в характере внутримолекулярной динамики с ростом  $E_{\text{кол}}$  можно связать с возрастанием плотности колебательных состояний. Из рис. 18 видно, что при  $\rho_l < 10 \text{ сост/см}^{-1}$  релаксация отсутствует; ООЭ наступает в интервале  $\rho_l = 25\text{--}40$ , а КР при  $\rho_l \approx 120 \text{ сост/см}^{-1}$ .

Результаты этих экспериментов продемонстрировали высокую селективность ангармонических взаимодействий. Например, при  $E_{\text{кол}} = 1380 \text{ см}^{-1}$  имеется 3 сильно связанных колебательных состояния в интервале  $8,4 \text{ ГГц}$ , тогда как полное число состояний в этом интервале при  $\rho_l = 25 \text{ сост/см}^{-1}$  как минимум в 2 раза больше.

В заключение упомянем об очень интересных наблюдениях влияния вращения на описанные эффекты и поляризационные исследования в антраcene и других молекулах [35, 36] (отметим, что вращение не влияет на интеркомбинационную конверсию  $S_1\text{—}T_1$ , как это было доказано экспериментально в случае нафталина [94]).

**8. Заключение.** Экспериментальное открытие предсказанного теорией промежуточного случая больших молекул, включая пределы сильной и слабой связи, является значительным событием в молекулярной спектроскопии, так как оно вносит радикальные изменения в наши представления о природе молекулярной флуоресценции и безызлучательных переходов. В самом деле, традиционное понимание этих процессов в изолированных частицах базировалось на предположении, что в процессе возбуждения мы приготавливаем люминесцентное состояние, которое затем распадается либо только радиационно (атомы и малые молекулы), либо радиационно и безызлучательно (большие молекулы) со скоростью, равной сумме скоростей этих процессов (статистический предел). В качестве обоснования статистического предела в больших молекулах принималось, что

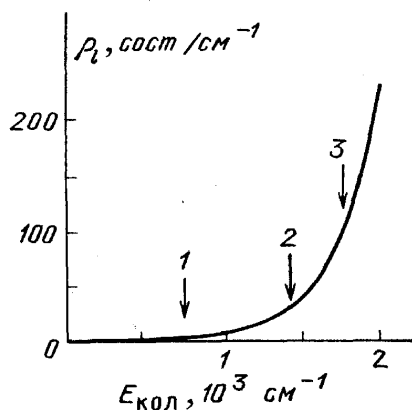


Рис. 18. Плотность колебательных состояний антрацена, найденная путем прямого подсчета числа состояний [356]. 1 — область отсутствия внутримолекулярного перераспределения энергии (характерное время релаксации  $\tau > 18$  нс), 2 — ООЭ с  $\tau \sim 200$  пс, 3 — внутримолекулярная КР с  $\tau \sim 20$  пс

в силу быстрого роста плотности состояний с колебательной энергией уровни быстро теряют свою индивидуальность, сливаясь в так называемый квазиконтинуум [34], в котором невозможно проявление эффектов когерентности и вращения.

На самом деле оказывается, что внутримолекулярные взаимодействия (например, спин-орбитальное взаимодействие между состояниями  $S_1$  и  $T_1$  в пиразине и ангармоническое взаимодействие колебательных подуровней  $S_1$  в антраcene) обладают высокой селективностью: в силу определенных запретов каждое светлое состояние эффективно взаимодействует лишь с небольшой частью изоэнергетичных темных состояний. Благодаря этому формируется относительно редкий спектр активных состояний, что и позволяет наблюдать явления, связанные с промежуточным случаем.

В промежуточном случае в пределе сильной синглет-триплетной связи начально приготовленным является смешанное состояние (если отвлечься от быстрой расфазировки), и потому в пиразине нет БП  $S_1 \rightarrow T_1$  в обычном смысле, хотя квантовый выход флуоресценции мал, а квантовый выход образования триплетов близок к единице [1] (можно, конечно, считать расфазировку безызлучательным переходом  $S_1 \rightarrow T_1$ , но и тогда эта не есть БП в обычном смысле, так как расфазировка зависит от условий возбуждения, а ее скорость не складывается со скоростью радиационного затухания). При добавлении буферного газа начинается релаксация в основное колебательное состояние  $T_1$  и медленная компонента флуоресценции, связанная с распадом смешанных состояний, исчезает; одновременно происходит переход от промежуточного случая к статистическому пределу, так как столкновительные ширины становятся больше расстояний между уровнями, а начально приготовленным становится чистое состояние  $S_1$ . Таким образом, в плотных парах остается лишь быстрая компонен-

та, распад которой определяется обычным БП  $S_1 \rightarrow T_1$ . Аналогичный переход от промежуточного случая к статистическому пределу для внутримолекулярной колебательной релаксации в  $S_1$  наблюдается в антрацене с ростом колебательной энергии.

Ярким проявлением индивидуальности состояний являются вращательные эффекты. Теоретически и экспериментально было известно, что в статистическом пределе влияние вращения на скорость интеркомбинационной конверсии ничтожно; в промежуточном же случае, как показал эксперимент, кинетика флуоресценции зависит от вращательного состояния. Например, в данном колебательном состоянии пиразина у разных вращательных подуровней наблюдается моно- и биэкспоненциальное затухание с меняющимися квантовыми выходами и длительностями, а также квантовые биения. Не будет большой неожиданностью, если окажется, что в этой системе реализуются все мыслимые механизмы затухания флуоресценции. Однако само происхождение зависимости квантового выхода и числа сильно связанных состояний от вращательных квантовых чисел остается до конца не выясненным. Важной задачей является установление в каждом случае механизма быстрого распада и исследование вклада кориолисова взаимодействия в затухание медленной компоненты флуоресценции.

Я благодарен В. Л. Ермолаеву, А. А. Макарову, Р. А. Маркусу, А. А. Пурецкому, Е. Б. Свешниковой, Г. С. Тэйлору и П. М. Фелкеру за обсуждение работы. Выражаю также признательность А. Амираву, А. Х. Зивейлу, Я. Коммандеру, В. Л. Меертсу, Н. Ота, Д. В. Претту и И. Хаасу за отписки статей, существенно облегчившие написание этого обзора.

#### ПРИМЕЧАНИЯ

<sup>1</sup> При использовании других определений нужно внести соответствующие изменения в формулы (4.7) и (4.12).

<sup>2</sup> Обычно вращательные числа в  $S_1$  и  $S_0$  обозначают соответственно через  $J$ ,  $K'$ ,  $J''$  и  $K''$ , а переходы  $S_1(J) \leftrightarrow S_0(J'')$  — через  $P(J'')$  при  $J = J'' - 1$  и  $R(J'')$  при  $J = J'' + 1$ . Для параллельных полос справедливо правило отбора  $K' = K''$ , поэтому линии  $P(1)$  и  $R(0)$  выделены в том смысле, что они содержат лишь по одной  $K$ -компоненте ( $K' = K'' = 0$ ), тогда как все остальные линии в  $P$ - и  $R$ -полосах являются наложением некогерентных переходов с участием разных  $K$ -компонент, а  $Q$ -полоса есть наложение переходов с разными  $J$  ( $= J''$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Frad A., Lahmani F., Tramer A., Tric C. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 1419. Lahmani F., Tramer A., Tric C. // *Ibidem*. P. 4431.
2. Knight A. E. W., Parmenter C. S. // *Chem. Phys.* 1976. V. 15. P. 85; *J. Luminescence*. 1976. V. 12/13. P. 151.
3. Uchida K., Yamazaki I., Baba H. // *Chem. Phys. Lett.* 1976. V. 38. P. 133; *Chem. Phys.* 1978. V. 35. P. 91.
4. Yamazaki I., Fujita M., Baba H. // *Ibidem*. 1981. V. 57. P. 431.
5. Spears K. G., El-Manguch M. // *Ibidem*. 1977. V. 24. P. 65.
6. Reinessius H., Weyssenhoff H. von. // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 52. P. 34.
7. Ohta N., Baba H. // *Ibidem*. 1981. V. 84. P. 308; 1984. V. 106. P. 382; V. 112. P. 212; *Chem. Phys.* 1983. V. 82. P. 41.  
Ohta N. // *Laser Chem.* 1989. V. 10. P. 109.
8. a) McDonald J. R., Brus L. E. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 3895.  
6) Soep B., Tramer A. // *Chem. Phys.* 1975. V. 7. P. 52.
9. a) Van der Werf R. P., Zeuenhuijzen D., Kommandeur J. // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 27. P. 325.  
6) Van der Werf R. P., Kommandeur J. // *Chem. Phys.* 1976. V. 16. P. 125.

10. a) Chaiken J., Benson T., Gurnick M., McDonald J. D.//Chem. Phys. Lett. **1979** V. 61. P. 195.  
6) Chaiken J., Gurnick M., McDonald J. D.//J. Chem. Phys. **1981**. V. 74 P 106 117
- [11] Van der Werf R. Schutten E., Kommandeur J.//Chem. Phys. **1975**. V. 11. P. 281; **1976**. V. 16. P. 151.
12. Coveleskie R. A., Yardley J. T.//Ibidem. **1975**. V. 9. P. 275; **1976**. V. 13. P. 441.
13. Ohta N., Baba H.//J. Phys. Chem. **1986**. V. 90. P. 2654.
14. a) Greenblatt G. D., Ruhman S., Haas Y.//Chem. Phys. Lett. **1984**. V. 112. P. 200.  
Anner O., Zuckermann H., Haas Y.//J. Phys. Chem. **1985**. V. 89. P. 1336.  
6) Zuckermann H., Schmitz B., Haas Y.//Chem. Phys. Lett. **1988**. V. 151. P. 323; J. Phys. Chem. **1989**. V. 93. P. 4083.
15. Werkhoven C. J., Deinum T., Langelaar J. et al.//Chem. Phys. Lett. **1971**. V. 11. P. 478.  
Zevenhuijzen D., van der Werf R.//Chem. Phys. **1977**. V. 26. P. 279.  
Scherer N. F., Shepanski J. F., Zewail A. H.//S. Chem. Phys. 1984. V. 81 P. 2181.  
Jacobson B. A., Guest J. A., Novak F. A., Rice S. A.//Ibidem. **1987**. V. 87. P. 269.  
Ohta N., Baba H., Marconi G.//Chem. Phys. Lett. **1987**. V. 133. P. 222.  
Ohta N., Sekiguchi O., Baba H.I.//J. Phys. Chem. **1987**. V. 91. P. 2076.
16. Stafast H., Bitto H., Huber J.R.//J. Chem. Phys. **1983**. V. 79. P. 3660.  
Bitto H., Stafast H., Russegger P., Huber J. R.//Chem. Phys. **1984**. V. 84. P. 249.  
Muhlbach J., Huber J. R.//J. Chem. Phys. **1986**. V. 85 P. 4411.
17. a) Dubs M., Muhlbach J., Bitto H. et al.//Ibidem. **1985**. V. 83. P. 3755.  
Dubs M., Muhlbach J. Huber J.R.//Ibidem. **1986**. V. 85. P. 1288.  
Dubs M., Schmidt P., Huber J.R.//Ibidem. P. 6335.  
6) Bitto H., Derler S., Huber J.R.//Chem. Phys. Lett. **1989**. V. 162. p. 291.  
b) Jorner J., Levine R.D., Rice S.A.//Adv. Chem. Phys. **1988**. V. 70(1). P. 1.
18. Tinti D. S., Baskin J.S., Zewail A.H.//Chem. Phys. Lett. **1989**. V. 155. P. 243.
19. Maier J.P., Ochsner M., Thommen F.//Faraday Disc. Chem. Soc. **1983**. No. 75. P. 77.  
Braitbart O., Castellucci E., Dujardin G., Leach S.//J. Phys. Chem. **1985**. V. 89. P. 3252
20. Watanabe H., Tsuchiya S., Koda S.// Farad. Disc. Chem. Soc. **1983**. No 75. P. 365.
- [21] a) Brucat P. J., Zare R. N.//J. Chem. Phys. V. 78. P. 100; **1984**. V. 81. P. 2562.  
Zhao X. Z., Lu T. X., Cui Z. F.//Chem. Phys. Lett, **1989**. V. 162. P.140.  
6) Loge G. W., Tise J. J., Wampler F. B.//S. Chem. Phys. **1986**. V. 84. p. 3624.
22. Van der Meer B. J., Jonkman H. T., ter Horst G. M., Kommandeur J.//Ibidem. **1982**. V. 76. P. 2099.
23. Van der Meer B. J., Jonkman H. T., Kommandeur J. et al.//Chem. Phys. Lett. **1982**. V. 92. P. 565.  
Van der Meer B.J., Jonkman H. T., Kommandeur J.//Laser Chem. **1983**. V. 2. P. 77.
24. Kommandeur J., van der Meer B. J., Jonkman H.T.//Intramolecular Dynamics/Eds. J. Jortner, B. Pullmann.—Dordrecht, Holland: D. Reidel, **1982**—P. 259.
25. a) Van Herpen W. M., Drabe K. E., Meerts W. L.//Chem. Phys. Lett. **1988**. V. 145. P. 305.  
Van Herpen W. M., Meers W. L., Drabe K. E., Kommandeur J.//J. Chem. Phys. **1987**. V. 86. P. 4396.  
Van Herpen W. M., Uijt de Haag P. A. M., Meerts W.L.//Ibidem. **1988**. V. 89. P. 3939.  
6) Siebrand W., Meerts W. L., Pratt D.W.//Ibidem. **1989**. V. 90. P. 1313.  
b) Meerts W. L., van Herpen W. M.//J. Mcl. Structure. 1988. V. 173. P. 201.
26. Drabe K. E., Kommandeur J.//Excited States/Eds. E. C. Lim, K. K. Innes.—New York: Academic Press, 1988. V. 7. P. 107.
27. Saigusa H., Jameson A. K., Lim E. C.//J. Chem. Phys. **1983**. V. 79. P. 5228.
28. a) Okajima S., Saigusa H., Lim E. C.//Ibidem. **1982**. V. 76. P. 2096.  
6) Saigusa H., Lim E. C.//Ibidem. **1983**. V. 78. P. 91; Chem. Phys. Lett. 1982. V. 88.P. 455.  
b) Terazima M., Lim E. C.//Ibidem. **1986**. V. 127. P. 330.
29. Wang P.-N., Lim E. C., Siebrand W.//Ibidem. **1989**. V. 159. P. 7.  
Felker P. M., Lambert W. R., Zewail A.H.//Ibidem. **1982**. V. 89. P. 309.
- [31] Felker P. M., Zewail A. H.//Ibidem. 1986. V. 128. P. 221.
32. Knee J. L., Doany F. E., Zewail A. H.//J. Chem. Phys. **1985**. V. 82. P. 1042.
33. Ohta N., Fujita M., Baba H.//Chem. Phys. Lett. **1987**. V. 135. P. 330.  
Ohta N.//Ibidem. **1988**. V. 151. P. 93.
34. Scherer G. J., Chen Y., Redington R. L. et al.//J. Chem. Phys. **1986**. V. 85. P. 6315.
35. a) Lambert W. R., Felker P. M., Zewail A.H.//Ibidem. 1981. V. 75. P. 5958; 1984. V. 81. P. 2209, 2217.  
Felker P. M., Zewail A. H.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 102. P. 113; Phys. Rev.

- Lett. 1984. V. 53. P. 501; J. Chem. Phys. 1985. V. 82. p. 2961, 2975, 2994; **1987**. V. 86. P. 2460.
- 6) *Felker P. M., Zewail A.H.*//Adv. Chem. Phys. **1988**. V. 70(1). P. 265.
36. *Baskin J.S., Dantus M., Zewail A. H.*//Chem. Phys. Lett. **1986**. V. 130. P. 473.  
*Baskin J. S., Felker P. M., Zewail A. H.*//S. Chem. Phys. **1987**. V. 86. P. 2483.  
*Baskin J. S., Rose T. S., Zewail A. H.*//Ibidem. **1988**. V. 88. P. 1458.
37. *Ter Horst G., Pratt D. W., Kommandeur J.*//Ibidem **1981**. V. 74. P. 3616.
38. *McDonald D.B., Fleming G. R., Rice S.A.*//Chem. Phys. **1981**. V. 60. P. 335.
39. *Jameson A.K., Okajima S., Lim E. C.*//J. Chem. Phys. **1981**. V. 75. P. 480.
40. *Baba H., Fujii M., Uchida K.*//Chem. Phys. Lett. **1980**. V. 73. P. 425.
- [41] a) *Baba H., Ohta N., Sekiguchi O. et al.*//J. Phys. Chem. **1983**. V. 87. P. 943.  
b) *Sekiguchi O., Ohta N., Baba H.*//Chem. Phys. Lett. **1984**. V. 106. P. 387.
42. *Jonkman H. T., Drabe K. E., Kommandeur J.*//Ibidem, **1985**. V. 116. P. 357.
43. *De Lange P.J., Drabe K.E., Kommandeur J.*//J. Chem. Phys. **1986**. V. 84. P. 538.
44. *De Lange P. J., van der Meer B. J., Drabe K. E., Kommandeur J.*//Ibidem. **1987**. V. 86. P. 4004.
45. *De Lange P.J., Drabe K. E., Kommandeur J.*//Ibidem, **1988**. V. 88. P. 588.  
*De Lange P. J., Kommandeur J.*//Large Finite Systems/Eds. J. Jortner et al. — Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1987.-P. 1.
46. *Uijt de Haag P. A. M., Meerts W. L.*//Chem. Phys. **1989**. V. 135. P. 139.
47. *Smith D. D., Rice S. A., Siruve W.*//Faraday Disc. Chem. Soc. **1983**. No. 75. P. 173.
48. *Lorincz A., Smith D. D., Novak F. et al.*//J. Chem. Phys. **1985**. V. 82. P. 1067.  
*Novak F., Kosloff R., Tannor D. J. et al.*//Ibidem. P. 1073.
49. *Amirav A., Jortner J.*//Ibidem. **1986**. V. 84. P. 1500.
50. *Amirau A.*//Chem. Phys. **1988**. V. 126. P. 327, 365.  
*Amirav A., Oreg Y.*//Ibidem. P. 343.
- [51] *Bartels D. M., Spears K. G.*//J. Phys. Chem. **1982**. V. 86. P. 5180.
52. *Matsumoto Y., Spongier L.H., Pratt D. W.*//Laser Chem. 1983. V. 2. P. 91; Chem. Phys. Lett. **1983**. V. 95. P. 343; V. 98. P. 333; J. Chem. Phys. **1984**. V. 80. P. 5539.
53. *Matsumoto Y., Pratt D.W.*//Ibidem. V. 81. P. 573.
54. *Terazima M., Lim E. C.*//Ibidem. **1987**. V. 86. P. 4471.
55. *Ohta N., Sekiguchi O., Takemura T.*//Bull. Chem. Sec. Japan. **1989**. V. 62 P. 2711.  
*Ohta N., Sekiguchi O., Baba H.*//J. Chem. Phys. **1985**. V. 82. P. 1609; **1988**. V. 88. P. 68; Chem. Phys. Lett. 1986. V. 126. P. 124.  
*Wang P.-N., Lim E. C.*//Ibidem. **1987**. V. 142. P. 389.
56. *Ohta N., Baba H.*//Ibidem. **1988**. V. 146. P. 410.  
*Ohta N., Takemura T., Fujita M., Baba H.*//J. Chem. Phys. **1988**. V. 88. P. 4197.  
*Ohta N., Takemura T., Baba H.*//J. Phys. Chem. **1988**. V. 92. p. 5554.  
*Ohta N., Takemura T.*//J. Chem. Phys. **1989**. V. 91. P. 4477.
57. *Auouris P., Gelbart W. M., El-Sayed M. A.*//Chem. Rev. **1977**. V. 77. p. 793.
58. *Zewail A.H.*//Faraday Disc. Chem. Soc. **1983**. No. 75. P. 315; Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem. **1985**. Bd 89. S. 264.  
*Bloembergen N., Zewail A. H.*//J. Phys. Chem. **1984**. V. 88. P. 5459.
59. *Amirav A.*//Chem. Phys. **1986**. V. 108. P. 403; J. Chem. Phys. **1988**. V. 88. P. 2840;  
J. Phys. Chem. **1988**. V. 92. P. 3725.
60. *Kommandeur J.*//Adv. Chem. Phys. **1988**. V. 70(1). P. 133.  
*Kommandeur J., Majewski W.A., Meerts W.L., Pratt D. W.*//Annual Rev. Phys. Chem. **1987**. V. 38. P. 433.
- [61] *Sekiguchi O., Ohta N., Baba N.*//Laser Chem. **1987**. V. 7. P. 213.
62. *Wise F. W., Rosker M.J., Tang C. L.*//J. Chem. Phys. **1987**. V. 86. P. 2827.  
*Борисович Н. А., Крюков И. В., Крюков П. Г. и др.*//ДАН СССР. **1989**. Т. 308. С. 350.
63. *Bowman R. M., Dantus M., Zewail A.H.*//Chem. Phys. Lett. **1989**. V. 161. P. 297.  
*Rosker M. J., Rose T. S., Zewail A.H.*//Ibidem. **1988**. V. 146. P. 175.  
*Scherer N. F., Knee J. L., Smith D. D., Zewail A. H.*//J. Phys. Chem. **1985**. V. 89. P. 5141.  
*Dantus M., Rosker M.J., Zewail A. H.*//J. Chem. Phys. **1987**. V. 87. P. 2395; **1988**. V. 89. P. 6128.  
*Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H.*//Ibidem. V. 88. P. 6672.  
*Rosker M.J., Dantus M., Zewail A.H.*//Ibidem. V. 89. P. 6113; Science. **1988**. V. 241. P.1200.  
*Zewail A.H.*//Ibidem. V. 242. P. 1645.
64. *Lorincz A., Nouak F.A., Rice S. A.*//Chem. Phys. Lett. **1984**. V. 111. P. 322.  
*Fujimura Y., Akiyama T., Nakajima T. et al.*//J. Chem. Phys. **1986**. V. 84. P. 2112.  
*Lin S. H., Fain B., Hamer N., Yeh C. Y.*//Chem. Phys. Lett. **1989**. V. 162. P. 73.  
*Файнберг Б. Д.*//Опт. и спектр. **1988**. Т. 65. С. 1223.  
*Мазуренко Ю. Т., Смирнов В.А.*//Опт. и спектр. **1988**. Т. 64. С. 713.

65. *Haroche S.*//High-Resolution Laser Spectroscopy/Ed. K. Shimoda.—Berlin a. o.: Springer-Verlag, 1976.- P. 253.- (Topics in Applied Physics. V. 13).  
*Александров Е. Б., Калитиевский Н. И., Чайка М.П.*//УФН. 1979. Т. 129. С. 155.
66. *Freed K.F.*//Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases/Ed. F.K. Fong.-Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1976.-P. 23.- (Topics in Applied Physics. V. 15).
67. *Медведев Э. С., Ошеров В. И.* Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах.— М.: Наука, 1983.
68. *Пурецкий А.А., Тяхт В.В.*//УФН. 1989. Т. 157. С. 51.
69. *Tric C.*//Chem. Phys. Lett. 1973. V. 21. P. 83.
70. *Freed K.F., Jortner J.*//J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2916.  
*Freed K.F., Nitzan A.*//Ibidem. 1980. V. 73. P. 4765.
- [71] *Bixon M., Jortner J.*//Ibidem. 1969. V. 50. p. 3284, 4061.
72. *Jortner J., Berry R.S.*//Ibidem. 1968. V. 48. P. 2757.  
*Jortner J., Mukamel S.*//The World of Quantum Chemistry/Eds. R. Daudel, B. Pullmann.— Boston: D. Reidel, 1974.- P. 145.- Proceedings of the First International Congress on Quantum Chemistry; Molecular Energy Transfer/Eds. R. Levine, J. Jortner.—New York: Wiley, 1976.—P. 178.  
*Jortner J., Kommandear J.*//Chem. Phys. 1978. V. 28. P. 273.
73. *Langhoff C. A., Robinson G. W.*//Mol. Phys. 1973. V. 26. P. 249.  
*Robinson G. W., Langhoff C.A.*//Chem. Phys. 1974. V. 5. P. 1.
74. *Delory J. M., Tric C.*//Ibidem. V. 3. P. 54.
75. *Должигов Ю. С., Летохов В. С., Макаров А. А. и др.*//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 1982.
76. *Sobolewsky A.*//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 139. P. 528.
77. *Innes K.K., Kalantar A. H., Khan A.Y., Durnick T.J.*//J. Mol. Spectr. 1972. V. 43. P. 477.
78. *Yamazaki I., Muraо T., Yoshihara K.*//Ibidem. Phys. Lett. 1982. V. 87. P. 384.
79. *Haarhoff P. C.*//Mol. Phys. 1963. V. 7. P. 101.
80. а) *Lavorance W. D., Knight A.E. W.*//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 917.  
б) *Tomer J. L., Holtzclaw K. W., Pratt D. W., Spongier L. H.*//J. Chem. Phys. 1988.V. 88. P. 1528.
- [81] *Innes K.K., Byrne J. P., Ross I. G.*//J. Mol. Spectr. 1967. V. 22. P. 125.  
*Nakamura K.*//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 3138.
82. *Gelbart W. M., Heller D. F., Elert M. L.*//Chem. Phys. 1975. V. 7. P. 116.
83. *Nadler W., Marcus R.A.*//J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 6982.  
*Nomura Y., Fujimura Y., Kono H.*//Ibidem. 1988. V. 88. P. 1501.  
*Kommandeur J., Meerts W. L., Engel Y. M., Levine R. D.*//Ibidem. P. 6810.
84. *Sue J., Mukamel S.*//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 107. P. 398.
85. *Berg J.O., Langhoff C. A., Robinson G.W.*//Ibidem. 1974. V. 29. P. 305.
86. *Wang S. L., Lim E. C., Siebrand W.*//J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 6816.
87. *Novak F. A., Rice S. A., Morse M. D., Freed K. F.*//Radiationless Transitions/Ed. S. H. Lin— New York: Academic Press, 1980.—P. 135.  
*Novak F. A., Rice S. A.*//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 4680; 1980. V. 73. P. 858.
88. *Riedle E., Neusser H.J., Schlag E. W., Lin S. H.*//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 198.
89. *Riedle E., Neusser H.J., Schlag E.W.*//Ibidem. 1982. V. 86. P. 4847; Faraday Disc, Chem. Soc. 1983. No. 75. P. 387.  
*Riedle E., Neusser H.J.*//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4686.  
*Riedle E., Stepp H., Neusser H. J.*//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. P. 452.  
*Schubert U., Riedle E., Neusser H. J.*//S. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5326; 1989. V. 90. P. 5994.  
*Schubert U., Riedle E., Schlag E. W.*//Ibidem. 1986. V. 84. P. 6182.
90. а) *Демчук Ю. С., Винокуров С. Л., Мирумянц С. О.*//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 552.  
б) *Forch B. E., Lim E. C.*//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. P. 593.  
*Parmenter C.S.*//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 1735.
- [91] *Dietz T. G., Dulkan M. A., Puiu A.C., Smalley R.E.*//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 4026.  
*Smalley R. E.*//Ibidem. P. 3504. 92.
92. *Penner A., Amirav A.*//Ibidem. 1988. V. 92. P. 5079.  
*Penner A., Or eg, Y., Villa E. et al.*//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 150. P. 243.  
*Holtzclaw K. W., Spongler L. H., Pratt D. W.*//Ibidem. 1989. V. 161. P. 347.  
*Fujita M., Ohta N. et al.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 1787. 93.
93. *Konings J. A., Majewsky W. A. et al.*//J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 1813. 94.
94. *Ohia N., Baba. H.* //Ibidem. 1982. V. 76. P. 1654.

Статья поступила 22.11.89 г.,  
после переработки 8.08.90 г.