

УНИВЕРСАЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ И КОМБИНИРУЮЩИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Н. А. Борисевич и В. А. Толкачев

Получено соотношение между спектрами поглощения и люминесценции, возникающими при переходах из различных электронных состояний, в области их перекрытия. Соотношение выводится с учетом вклада отдельных электронных состояний в спектры при полном термодинамическом равновесии, затем осуществляется переход к частичному равновесию, когда тепловое равновесие устанавливается только по колебательным состояниям. Показано, что универсальное соотношение между спектром поглощения и суммарным спектром флуоресценции и фосфоресценции будет выполняться, если в результате быстрой внутренней конверсии между S^* - и T -состояниями до акта испускания успеет установиться тепловое равновесие.

В известных выводах универсального соотношения [1-4], как правило, рассматривается связь спектров поглощения и испускания, возникающих в результате переходов между двумя электронно-колебательными системами уровней. Обычно же спектры весьма разнообразны по природе и иногда представляют собой наложение полос, обусловленных переходами между различными электронными уровнями. Поглощение может быть обусловлено спектрально перекрывающимися переходами $S_0 - S^*$, $S_0 - T_0$ и др. В испускании могут перекрываться спектры переходов $S^* - S_0$, $T_0 - S_0$ и др. Выполнимость универсального соотношения в этих случаях неясна и требует обоснования.

Для решения поставленной задачи рассмотрим сложную молекулярную систему, находящуюся в полном термодинамическом равновесии. При различных временах релаксации системы по разным координатам выделим подсистемы с наиболее быстрой релаксацией. Времена релаксации между такими подсистемами будут значительно больше, чем внутри подсистем. Это имеет место в сложных молекулах, для которых быстрой подсистемой считается система колебательных подуровней данного электронного состояния.¹

Тепловое распределение во всей молекулярной системе ρ выразим через равновесные распределения в подсистемах ρ_i следующим образом:

$$\rho = \sum_i \theta_i \rho_i = \theta_{S_0} \rho_{S_0} + \theta_{T_0} \rho_{T_0} + \theta_{S^*} \rho_{S^*} + \theta_{T^*} \rho_{T^*} + \dots \quad (1)$$

Здесь θ_i — доля частиц всей системы, приходящаяся на i -тую подсистему и равная n_i/n ; n_i — число молекул в этом электронном состоянии из всех n . Очевидно, что

$$\sum_i \theta_i = \sum_i \frac{Z_i}{Z} e^{-\frac{E_{0,i}}{kT}} = 1, \quad (2)$$

¹ В замороженных растворах к моменту испускания не успеет установиться ориентационное равновесие со средой [5, 6]. В этом случае колебательная релаксация одного порядка величины со временем жизни молекул в электронном возбужденном состоянии и выделение колебательной системы как быстрой недопустимо.

где Z_i — статистическая сумма i -той подсистемы, $E_{0,i}$ — энергия ее нулевого уровня ($E_i = E - E_{0,i}$), а Z — статистическая сумма всей системы.

Используем метод баланса актов испускания и поглощения фотонов, применявшийся Эйнштейном. При полном термодинамическом равновесии в среде существует равновесие поглощения и испускания квантов молекулами в каждой частоте ν . Связь общих вероятностей перехода в системе с вероятностями перехода в подсистемах имеет вид

$$\rho A_\nu = \sum_i \theta_i \rho_i A_{\nu,i}, \quad (3a)$$

$$u_\nu \rho B_\nu = \sum_i u_\nu \theta_i \rho_i B_{\nu,i}, \quad (3б)$$

$$u_\nu \rho B_\nu^{\text{ст.}} = \sum_i u_\nu \theta_i \rho_i B_{\nu,i}^{\text{ст.}}. \quad (3в)$$

Здесь A_ν — суммарная вероятность спонтанного, а $u_\nu B_\nu^{\text{ст.}}$ — стимулированного испускания кванта $h\nu$ с уровня E , $u_\nu B_\nu$ — вероятность поглощения кванта $h\nu$ молекулой с энергией E , u_ν — плотность равновесного излучения. Аналогичные вероятности переходов молекулы с уровня E_i i -той подсистемы имеют индексы i . Условие баланса фотонов в среде запишется равенством

$$\sum_i \int_{E_i} \theta_i \rho_i A_{\nu,i} dE_i = u_\nu \sum_i \int_{E_i} \theta_i \rho_i (B_{\nu,i} - B_{\nu,i}^{\text{ст.}}) dE_i. \quad (4)$$

Так как для изотропного излучения

$$\frac{A_\nu}{B_\nu^{\text{ст.}}} = \frac{8\pi h \nu^3}{v^3}, \quad (5)$$

то из (4) и (5) получим

$$\frac{\sum_i \theta_i \int_{E_i} \rho_i A_{\nu,i} dE_i}{\sum_i \theta_i \int_{E_i} \rho_i B_{\nu,i} dE_i} = \frac{8\pi h \nu^3}{v^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (6)$$

Каждый интеграл в (6) определяет вероятность перехода в частоте ν для отдельной подсистемы, а θ_i — не зависящую от частоты степень вклада этих переходов в общую вероятность. Известно, что молекулярный коэффициент поглощения $\kappa_{\nu,i}$ и квантовая интенсивность испускания $W_{\nu,i}^0$, нормированная по площади к единице, определяются следующим образом:

$$\kappa_{\nu,i} = \frac{h\nu}{v} \int_{E_i} \rho_i B_{\nu,i} dE_i, \quad (7)$$

$$W_{\nu,i}^0 = \int_{E_i} \rho_i A_{\nu,i} dE_i \bigg/ \int_{\nu} \int_{E_i} \rho_i A_{\nu,i} dE_i d\nu = \tau_{0,i} \int_{E_i} \rho_i A_{\nu,i} dE_i. \quad (8)$$

Преобразуем выражение (6) с учетом (2), (7) и (8)

$$\frac{\sum_i \frac{Z_i}{\tau_{0,i}} e^{-E_{0,i}/kT} W_{\nu,i}^0}{\sum_i Z_i e^{-E_{0,i}/kT} \kappa_{\nu,i}} = \frac{8\pi \nu^2}{v^2} e^{-h\nu/kT}. \quad (9)$$

Выражение (9) представляет собой соотношение между спектрами поглощения и испускания для переходов молекул из различных электронных состояний. Оно получено в предположении полного термодинамического равновесия. Интенсивности же испускания и коэффициенты поглощения $\kappa_{\nu,i}$ относятся к подсистемам (электронным состояниям S_0, S^* ,

T_0 и т. д.) и зависят только от распределения молекул в этих подсистемах. Поэтому если в подсистеме устанавливается тепловое равновесие по степеням свободы, то независимо от наличия общего равновесия в системе $W_{\nu, i}^0$ и $\kappa_{\nu, i}$ не изменяются. Следовательно, соотношение (9) можно применять к спектрам люминесценции и поглощения, если по колебательным степеням свободы исходных электронных состояний успевает установиться тепловое равновесие.

Если подавляющий вклад в поглощение вносится переходами с основного синглетного уровня, а в испускание — с синглетного возбужденного и нижнего триплетного уровней, то выражение (9) преобразуется в следующее:

$$\frac{\frac{Z_{S^*}}{\tau_{0, S^*}} e^{-E_{0, S^*}/kT} W_{\nu, S^*}^0 + \frac{Z_{T_0}}{\tau_{0, T_0}} e^{-E_{0, T_0}/kT} W_{\nu, T_0}^0}{Z_{S_0} e^{-E_{0, S_0}/kT} \kappa_{\nu, S_0}} = \frac{8\pi\nu^2}{\nu^2} e^{-h\nu/kT} \quad (10)$$

Формула (10) может оказаться полезной при анализе спектров флуоресценции и фосфоресценции в области их перекрытия.

Пренебрегая ролью триплетного состояния, т. е. вторым слагаемым числителя, из (10) можно получить известное универсальное соотношение [1-4]. Учитывая, что $\tau_{0, S^*} = \tau/\gamma$, где γ — квантовый выход флуоресценции, а τ — время жизни возбужденного состояния, придем к выражению, полученному одним из авторов [7].

Иногда в молекуле осуществляется двусторонняя безызлучательная конверсия между S^* - и T_0 -состояниями. При вероятности этого процесса, значительно большей общей вероятности перехода в основное состояние S^* - и T_0 -состояния будут находиться в тепловом равновесии между собой. Их следует рассматривать как единую подсистему и можно заменить сумму

$$\frac{Z_{S^*}}{\tau_{0, S^*}} e^{-E_{0, S^*}/kT} W_{\nu, S^*}^0 + \frac{Z_{T_0}}{\tau_{0, T_0}} e^{-E_{0, T_0}/kT} W_{\nu, T_0}^0 \quad (11)$$

на член

$$\frac{Z_{S^*T_0}}{\tau_{0, S^*T_0}} e^{-E_{0, T_0}/kT} W_{\nu, S^*T_0}^0 \quad (12)$$

где $Z_{S^*T_0}$ — статистическая сумма объединенной подсистемы, τ_{0, S^*T_0} — обратная величина интегральной вероятности спонтанного испускания по синглетному и триплетному каналам, $W_{\nu, S^*T_0}^0$ — квантовая интенсивность люминесценции в частоте ν суммарного спектра, нормированного по площади к единице. В этом случае универсальное соотношение будет выполняться, несмотря на переналожение спектров люминесценции с S^* - и T_0 -уровней, а суммарный спектр следует рассматривать как единый. Если между группой подсистем успевает установиться тепловое равновесие, то эти подсистемы можно объединить в одну и перейти в (9) от суммы по этим подсистемам к одному слагаемому, соответствующему объединенной подсистеме. В этом случае будет выполняться универсальное соотношение между суммарным спектром люминесценции и спектром поглощения.

В парах антрахинона и бензофенона имеет место быстрая двусторонняя безызлучательная конверсия между S^* - и T_0 -состояниями и универсальное соотношение выполняется для спектров поглощения и α -фосфоресценции [8].

Из рассмотренного выше следует, в частности, что выполнение универсального соотношения между спектрами люминесценции и поглощения не указывает на их обусловленность переходами между одной и той же парой электронных уровней ($S_0 \rightleftharpoons S^*$ или $S_0 \rightleftharpoons T_0$ и т. д.).

При выводе соотношения (9) использовались вероятности переходов для данной частоты с отдельных стационарных (колебательно равновесных) исходных электронных состояний во все возможные конечные. Поэтому в настоящей работе не было необходимости в рассмотрении различий между франк-кондоновскими и стационарными состояниями. В работе [9]

приведено универсальное соотношение между спектрами флуоресценции и поглощения ($\bar{S}_0 \rightleftharpoons S^*$) для так называемой четырехуровневой схемы, иллюстрирующей эти различия.

Литература

- [1] Б. И. Степанов. ДАН СССР, 112, 839, 1957; Л. П. Казаченко, Б. И. Степанов. Опт. и спектр., 2, 339, 1957.
- [2] Б. С. Непорент. ДАН СССР, 119, 682, 1958; Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1372, 1958.
- [3] E. H. Kennard. Phys. Rev., 11, 29, 1918; 28, 672, 1926.
- [4] E. Merrit. Phys. Rev., 28, 684, 1926.
- [5] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, В. И. Студенов, А. В. Алтайская. Опт. и спектр., 27, 349, 1969; 28, 897, 1970.
- [6] Л. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикулик. Ж. прикл. спектр., 12, 471, 1970.
- [7] Н. А. Борисевич. ДАН СССР, 166, 313, 1966.
- [8] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. ДАН СССР, 175, 852, 1967.
- [9] Б. С. Непорент. Сб. «Молекулярная фотоника», 18. Изд. «Наука», Л., 1970.

Поступило в Редакцию 11 июня 1974 г.