

# **ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОТОНИКИ**

## **Глава 1. Фотофизические процессы**

**А.К. Чибисов. Г.В. Захарова**

Учебное пособие

ЦФ РАН

Москва 2022

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу учебного пособия "Основы молекулярной фотоники" положены лекции по фотохимии и фотофизическим процессам взаимодействия света с веществом, которые один из авторов (А.К. Чибисов) в течение ряда лет читал в вузах нашей страны, в том числе в МФТИ, МГУ, МИТХТ и научных институтах РАН для студентов, аспирантов и научных сотрудников, ведущих исследования в области физики, химии и биологии, с целью получения основных представления о теоретических основах фотофизики и фотохимии молекул. В пособии изложены основы фотоники как научной дисциплины, а также современные представления о практическом использовании фотохимических реакций.

Молекулярная фотоника базируется на знаниях основ физики (главным образом, оптики), физической химии и химической кинетики и дает необходимые сведения, для изучения физики и физической химии молекулярных и супрамолекулярных систем.

В пособии изложены:

- основы теории поглощения и излучения света
- свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии;
- основные процессы диссипации (деградации) энергии поглощенного света в молекулярных и супрамолекулярных системах;
- динамика элементарных процессов фотопереноса электронов в молекулярных системах;
- основы кинетики фотопроцессов;
- основные законы фотохимии;
- классификация и типы фотохимических реакций;
- пути и способы установления механизмов фотохимических реакций;
- специфика фотореакций в конденсированной фазе;
- окислительно-восстановительные фотохимические реакции;
- реакции фотодиссоциации;
- реакции транс-цис фотоизомеризации;
- процессы фотодеструкции, цепные фотохимические реакции, реакции синглетного кислорода.

В пособии сформулированы положения, составляющие основу фотоники, и рассмотрены подходы к изучению основных фотофизических и фотохимических процессов в молекулярных и супрамолекулярных системах.

Пособие рассчитано на студентов и аспирантов, имеющих знания в области физической и органической химии, строения вещества, основ квантовой химии, молекулярной спектроскопии и химической кинетики и состоит из двух глав.

В 1-ой главе изложены Фотофизические процессы.

Во 2-главе рассмотрены Фотохимические реакции.

## ВВЕДЕНИЕ

Термин «молекулярная фотоника» является ключевым в названии данного пособия и в настоящее время имеет достаточно широкое толкование в литературе. Это понятие было предложено известным советским ученым академиком Александром Николаевичем Терениным в связи с выходом в свет в 1967 году его известной монографии «Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений». С именем А. Н. Теренина связано создание отечественной школы фотохимии, которая внесла решающий вклад в мировую науку во второй половине 20-го века. А.Н. Теренин определил фотонику как новое фундаментальное научное направление, включающее в себя не только фотохимию, но и многочисленные физические процессы, предшествующие химическому превращению. Это процессы поглощения света, трансформации энергии электронного возбуждения в молекуле, в том числе процессы внутренней и интеркомбинационной конверсии, излучение и рассеяние света, внутримолекулярные и межмолекулярные безызлучательные переходы. Благодаря развитию экспериментальных методов исследования с временным разрешением до  $10^{-14}$  с основное внимание современной фотохимии обращено на динамику элементарного акта в фотоиндуцированном процессе.

К области фотоники относят исследование процессов генерации, управления и детектирования фотонов в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового, видимого и инфракрасного спектра, вплоть до терагерцового диапазона, где активно развиваются квантовые каскадные лазеры.

Таким образом, фотоника в более узком прикладном аспекте, по сути является аналогом электроники, использующим вместо электронов кванты электромагнитного поля - фотоны, при этом новые фотонные технологии обработки информации связывают с существенно меньшими энергозатратами и с возможностью значительной миниатюризацией информационных устройств.

Современный этап развития фотоники связан с появлением новых направлений исследования. Одним из таких направлений является *микроволновая фотоника*, которая изучает взаимодействие между оптическим сигналом и высокочастотным (больше 1 ГГц) электрическим сигналом. Эта область включает основы оптико-микроволнового взаимодействия, работу фотонных устройств при СВЧ, фотонный контроль СВЧ устройств, линий высокочастотной передачи и использование фотоники для выполнения различных функций в микроволновых схемах.

Другим важным направлением является **компьютерная фотоника**, которая объединяет современную физическую и квантовую оптику, математику и компьютерные технологии и находится на этапе активного развития, когда становится возможным реализовать новые идеи, методы и технологии обработки информации.

Важную роль на современном этапе развития фотоники играют исследования, связанные с созданием и эксплуатацией новых материалов для устройств передачи, приёма, обработки, хранения и отображения информации на основе оптических технологий. Это направление напрямую касается тех вопросов, которые являются основным предметом изложения основ фотоники молекулярных и супрамолекулярных систем.

**Молекулярная фотоника** изучает, главным образом, первичные процессы взаимодействия света с веществом, составляющие область фотофизики и фотохимии.

Основу фотофизических процессов составляют стадии поглощения света и диссипации энергии поглощенного кванта, включающие как излучательные, так и безызлучательные процессы.

К первичным фотохимическим реакциям относятся процессы образования короткоживущих реакционноспособных продуктов (частиц), превращение которых определяет направление реакции в целом и выход конечных и целевых продуктов фотореакции.

В последние годы развитие получили новые разделы фотоники, такие как **нанопотоника и биофотоника**. Тем не менее, основные принципы этих разделов остаются теми же, как и молекулярной фотоники.

Успехи, достигнутые в области молекулярной фотоники, обусловлены, с одной стороны, привлечением квантовой химии для интерпретации результатов эксперимента и, с другой стороны, связаны с достижениями в области эксперимента и, в частности, с совершенствованием компьютерной и лазерной техники.

## Глава 1. Фотофизические процессы

К фотофизическим процессам, составляющим предмет молекулярной фотоники, относятся:

- поглощение света и образование электронно-возбужденных состояний (ЭВС);
- излучательные и безызлучательные процессы потери энергии электронного возбуждения;
- миграция (между одинаковыми молекулами) и перенос (между различными молекулами) энергии электронного возбуждения.

### 1.1. Поглощение света. Образование электронно-возбужденных состояний

Свет - электромагнитное излучение, которое ведет себя как волна и как частица. В фотохимических реакциях свет можно рассматривать как реагент. Волновые свойства света проявляются в отражении и преломлении; дифракции и интерференции; зависимости показателя преломления от длины волны. Корпускулярные свойства света проявляются в фотоэффекте; излучении абсолютно черного тела; комбинационном рассеянии.

Основные характеристики света: длина волны ( $\lambda$ , нм), частота колебания световой волны ( $\nu$ ,  $\text{с}^{-1}$ ), энергия кванта света ( $E$ , кДж/моль или эВ). Ниже приведены единицы измерения энергии.

$$1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль} = 23,1 \text{ ккал/моль} = 1240 \text{ нм} = 8070 \text{ см}^{-1}$$

1 Эйнштейн - энергия 1 моля квантов  $N_0 \cdot h \cdot \nu$  ( $N_0$ - число Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{23}$ ).

Между длиной волны, частотой колебания световой волны и энергией кванта света существуют фундаментальные соотношения:

$$\lambda \cdot \nu = c_0$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c_0 / \lambda = h \cdot \omega \cdot c_0,$$

где  $c_0$  - скорость света;  $\omega = 1/\lambda$  - волновое число;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж.с (постоянная Планка).

Свет, используемый для проведения фотохимических реакций, может быть классифицирован в зависимости от длины волны как:

- 1) дальний ультрафиолет, УФ: 200 - 330 нм (вакуумный УФ:  $\lambda < 185$  нм);
- 2) ближний УФ: 330 - 380 нм;
- 3) видимый свет: 390 - 690 нм;
- 4) ближний ИК: 700 - 1100 нм.

Энергия 1 моля квантов (один Эйнштейн) находится из выражения

$$E_{1 \text{ Эйнштейн}} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{\lambda \cdot 10^{-7}} = \frac{1,2 \cdot 10^8}{\lambda} \text{ Дж,}$$

где  $\lambda$  выражена в нм.

Так, энергия одного Эйнштейна для 400 нм составляет 300 кДж/моль, тогда как энергия одного кванта для 400 нм равна  $E_{1 \text{ кванта}}^{400 \text{ нм}} = 5 \cdot 10^{-19}$  Дж.

### 1.1.1 Количественная мера поглощенного света

Установить связь между интенсивностью света, падающего на образец,  $I_{\text{пад}}$ , и интенсивностью поглощенного света,  $I_{\text{погл}}$ , можно следующим образом.

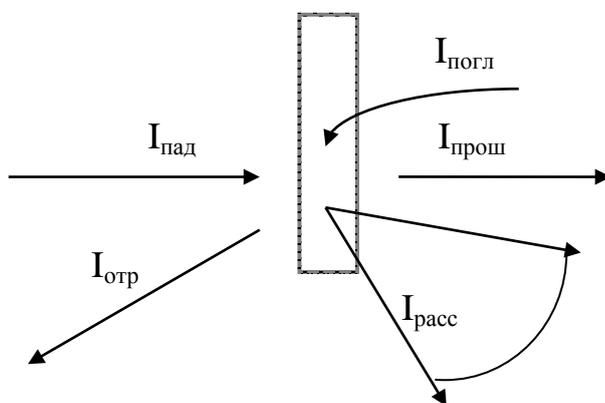


Рис. 1.1. Образец, на поверхность которого падает свет интенсивности  $I_{\text{пад}}$  с его последующим отражением  $I_{\text{отр}}$ , поглощением  $I_{\text{погл}}$ , рассеянием  $I_{\text{расс}}$  и пропусканием  $I_{\text{прош}}$ .

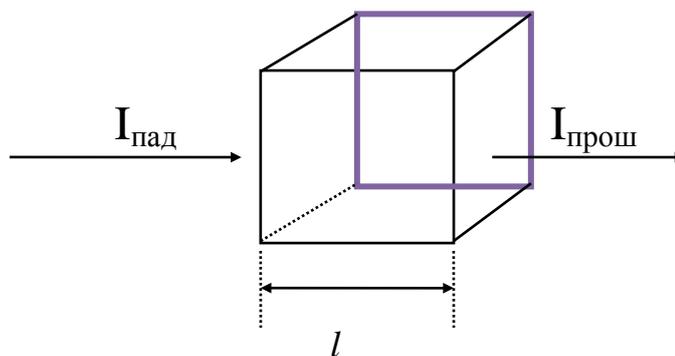
Из закона сохранения энергии следует, что

$$I_{\text{пад}} = I_{\text{отр}} + I_{\text{погл}} + I_{\text{прош}} + I_{\text{расс}}$$

где  $I_{\text{отр}}$  – интенсивность отраженного света,  $I_{\text{расс}}$  – интенсивность рассеянного света,  $I_{\text{прош}}$  – интенсивность прошедшего света,  $I_{\text{погл}}$  – интенсивность поглощенного света.

Рассмотрим случаи падения света на прозрачный и непрозрачный образцы.

Прозрачный образец. Свет падает перпендикулярно на прозрачный образец (например, истинный раствор, находящийся в кювете с толщиной поглощающего слоя  $l$ ).



Для истинных растворов можно пренебречь интенсивностью  $I_{отр}$  (4 %) и ( $I_{расс}$ ), тогда

$$I_{погл} \approx I_{пад} - I_{прош}.$$

Связь между  $I_{прош}$  и  $I_{пад}$  устанавливается законом *Бугера-Ламберта-Беера*

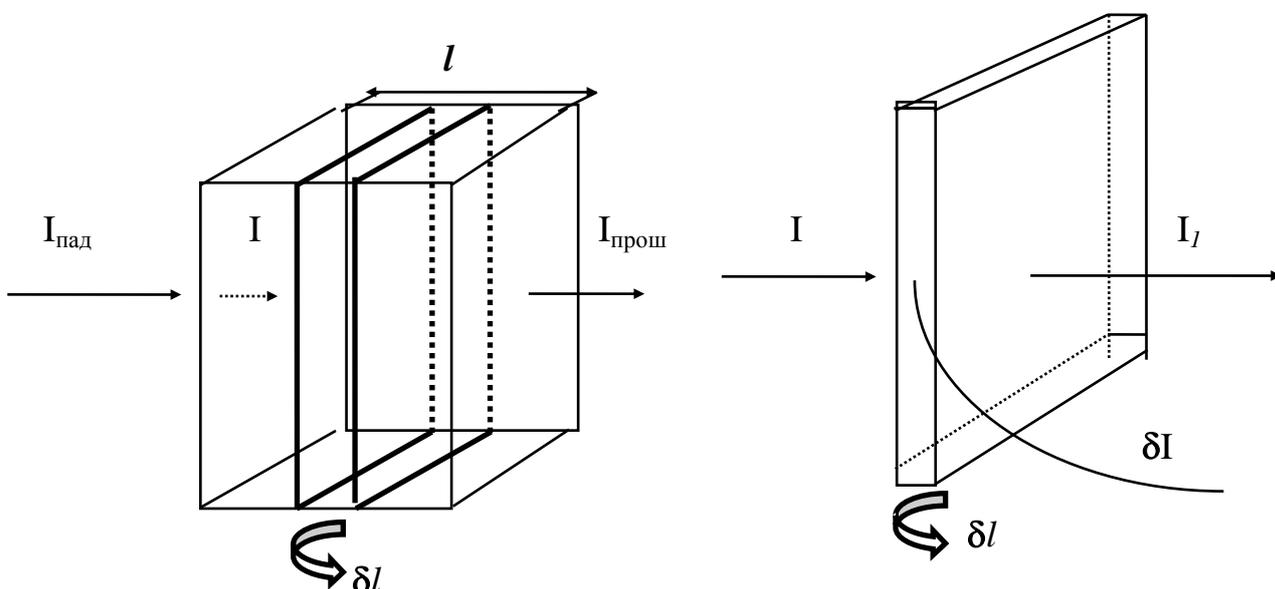


Рис. 1.2. К выводу закона *Бугера-Ламберта-Беера*.

Для выделенного тонкого слоя  $\delta l$  величина ослабления света  $\delta I$  составляет

$$\delta I = I - I_l$$

Доля ослабления света для бесконечно малых величин  $dI$  и  $dl$  равна

$$-\frac{dI}{I} = k \cdot c \cdot dl,$$

где  $k$  - молярный коэффициент поглощения,  $c$  - концентрация раствора.

После интегрирования получаем

$$I_{прош} = I_{пад} e^{-k \cdot c \cdot l}$$

Выражение есть уравнение *Бугера-Ламберта-Беера*. На практике пользуются десятичным логарифмом, и уравнение *Бугера-Ламберта-Беера* записывается в виде

$$I_{\text{прош}} = I_{\text{пад}} 10^{-0,434 k \cdot c \cdot l}$$

или

$$I_{\text{прош}} = I_{\text{пад}} 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l},$$

где  $\varepsilon = 0,434 \cdot k$  - десятичный молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции, размерность - л.моль<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>). Величина  $\varepsilon$  зависит от длины волны, и, следовательно, интенсивность поглощённого монохроматического света равна

$$I_{\text{погл}}(\lambda) \approx I_{\text{пад}}(\lambda) (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}).$$

Наряду с коэффициентом экстинкции часто используют сечение поглощения  $\sigma(\lambda)$ , связанное с  $\varepsilon(\lambda)$  выражением

$$\sigma(\lambda) = 3,8 \cdot 10^{-21} \cdot \varepsilon(\lambda).$$

Произведение  $\varepsilon \cdot c \cdot l$  есть оптическая плотность  $A$  (absorbance). Оптическая плотность определяется как

$$A = \lg(I_{\text{пад}}/I_{\text{прош}}) = \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

и закон *Бугера-Ламберта-Беера* записывается в виде

$$I_{\text{прош}} = I_{\text{пад}} 10^{-A},$$

а интенсивность поглощенного света в виде

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}} (1 - 10^{-A}).$$

Частные случаи

1)  $A \gg 1$

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}},$$

т.е. весь падающий свет поглощается веществом.

2)  $A \ll 1$

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}} \cdot 2,3 \cdot A,$$

падающий свет частично поглощается веществом.

Выражение для закона *Бугера-Ламберта-Беера* в дифференциальной форме может быть также получено с использованием сечения поглощения. В этом случае

$$-dI = \sigma n I dx$$

здесь  $I$  - интенсивность света ( $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ ),  $\sigma$  - сечение поглощения света ( $\text{см}^{-2}$ ),  $x$  - длина оптического пути ( $\text{см}$ ),  $n$  - концентрация поглощающих свет молекул ( $\text{см}^{-3}$ ).

В интегральной форме интенсивность света, прошедшего в поглощающей среде путь  $x$ , представляется в виде:

$$I(x) = I_0 e^{-\sigma n x}$$

Для системы, состоящей из  $n$ -слоев с оптической плотностью  $A_n$  каждый, имеем

$$I_{\text{прош}} = I_{\text{пад}} 10^{-\sum A_n}$$

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\sum A_n})$$

Интенсивность поглощенного монохроматического света молекулами 2-х сортов  $I_{\text{погл}}^{(A_1)}$  и  $I_{\text{погл}}^{(A_2)}$  с оптической плотностью  $A_1$  и  $A_2$ , находящихся в общем объеме, дается выражениями

$$I_{\text{погл}}^{(1)} = I_{\text{пад}} [1 - 10^{-(A_1 + A_2)}] [A_1 / (A_1 + A_2)]$$

$$I_{\text{погл}}^{(2)} = I_{\text{пад}} [1 - 10^{-(A_1 + A_2)}] [A_2 / (A_1 + A_2)]$$

Поглощение полихроматического света молекулами 2-х сортов с оптической плотностью  $A_1(\lambda)$  и  $A_2(\lambda)$  в интервале  $\lambda_1 - \lambda_2$  дается выражениями

$$I_{\text{погл}}^{(1)} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\text{пад}}(\lambda) \cdot [1 - 10^{-(A_1(\lambda) + A_2(\lambda))}] \cdot [A_1(\lambda) / (A_1(\lambda) + A_2(\lambda))] d\lambda$$

$$I_{\text{погл}}^{(2)} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\text{пад}}(\lambda) \cdot [1 - 10^{-(A_1(\lambda) + A_2(\lambda))}] \cdot [A_2(\lambda) / (A_1(\lambda) + A_2(\lambda))] d\lambda$$

Область интегрирования  $\lambda_1 - \lambda_2$  определяется областью перекрытия спектра излучения источника света и спектров поглощения веществ 1 и 2 (рис. 1.3).

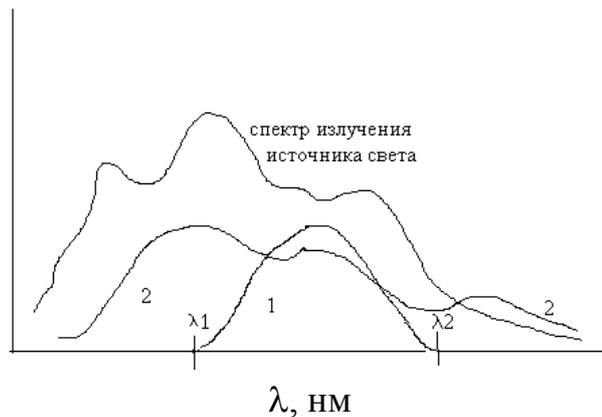
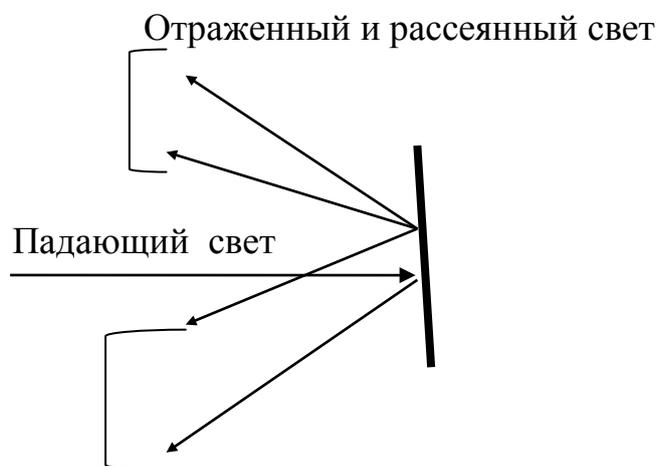


Рис. 1.3. Спектры поглощения веществ 1 и 2. Спектр излучения источника света.

Непрозрачный образец. Свет падает перпендикулярно на непрозрачный образец, например, краситель, нанесенный на подложку.



В этом случае  $I_{\text{пад}} = I_{\text{отр}} + I_{\text{погл}}$  и  $I_{\text{прош}} = 0$ .

Величину  $I_{\text{отр}}$  измеряют с помощью светометрического шара (интегральная сфера, рис. 1.4) и  $I_{\text{погл}} = I_{\text{пад}} - I_{\text{отр}}$ .

В этом случае закон *Бугера-Ламбета-Беера* не применим, т.к. неизвестна толщина поглощающего слоя.

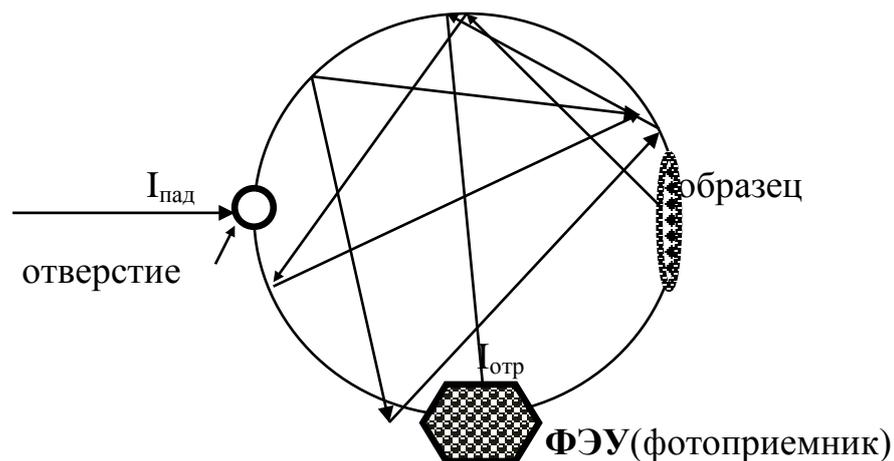


Рис. 1.4. Схема светомерного шара для определения поглощения непрозрачных, рассеивающих слоев.

Для рассеивающих непрозрачных сред используется выражение, полученное Кубелкой-Мунком в виде

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{k}{s}$$

где  $F(R_\infty)$  – функция Кубелки-Мунка,  $R_\infty = \Phi_{\text{образец}}/\Phi_{\text{стандарт}}$  - относительное диффузное отражение слоя, отнесенное к непоглощающему слою стандарта ( $\text{MgO}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ),  $k$  и  $s$  - коэффициент поглощения и коэффициент рассеяния соответственно.

В современных спектрофотометрах измерения спектров поглощения светорассеивающих образцов производится с использованием имеющейся стандартной программы обработки экспериментальных данных.

### 1.1.2. Основы теории поглощения света

Молекула может находиться в различных энергетических состояниях  $E_1, E_2, E_3$  и т.д. Устойчивому состоянию соответствует минимальная энергия,  $E_1$ . Переход из состояния с  $E_1$  в состояния с  $E_2, E_3$  и т.д. происходит при подведении энергии  $\Delta E$ . Состояния с  $E_2, E_3$  и т.д. являются возбужденными и неустойчивыми.

В общем случае поведение молекулы описывается волновой функцией  $\psi$ , которая в приближении Борна-Оппенгеймера и при пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием имеет вид

$$\Psi = \Psi_0 \chi s,$$

где  $\Psi_0$  - электронная волновая функция, описывающая электронную конфигурацию,  $\chi$  - колебательно-вращательная волновая функция, описывающая колебательные и вращательные состояния молекулы как целое,  $s$  - спиновая волновая функция, описывающая спиновую конфигурацию.

В результате подведения к молекуле энергии в виде кванта света энергия молекулы возрастает на величину  $\Delta E$ , которая состоит из электронной  $\Delta E_{\text{элект}}$ , колебательной  $\Delta E_{\text{кол}}$  и вращательной  $\Delta E_{\text{вращ}}$  составляющих

$$\Delta E = \Delta E_{\text{элект}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}}$$

Обычно  $\Delta E_{\text{вращ}} \ll \Delta E_{\text{кол}}$ , тогда как  $\Delta E_{\text{кол}} \leq \Delta E_{\text{элект}}$ .

Если молекула может находиться в определенных энергетических состояниях  $E_1, E_2$  и т.п., то условием поглощения света является

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c_0 / \lambda$$

Экспериментально значение  $\Delta E$  находят из положения максимума электронного спектра поглощения, который представляет собой зависимость  $A(\lambda)$  или  $\epsilon(\lambda)$ . На рис. 1.5. представлен электронный спектр поглощения ацетона.

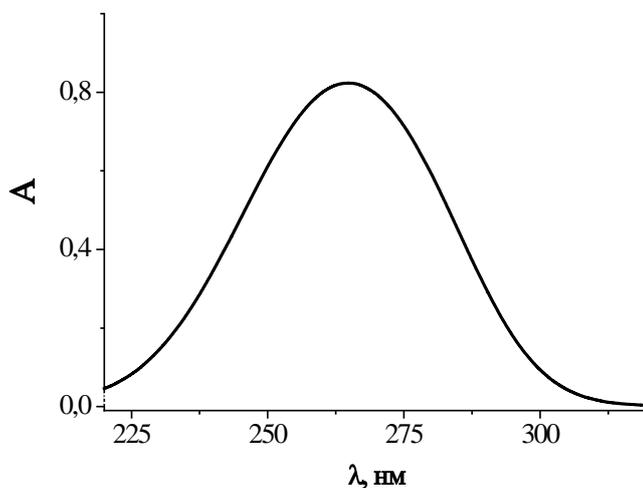


Рис. 1.5. Электронный спектр поглощения ацетона.

Доля поглощенного света ( $1-10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$ ) зависит от оптической характеристики молекулы поглощающего свет вещества ( $\varepsilon$ ), концентрации вещества ( $c$ ), толщины поглощающего слоя ( $l$ ). Важно знать величину  $\varepsilon$ , которую находят из графика линейной зависимости  $A$  от концентрации  $c$  вещества в соответствии с выражением

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Максимальные значения  $\varepsilon$  обычно не превышают  $(3-5) \cdot 10^5$  л моль<sup>-1</sup>см<sup>1</sup>. В Таблице 1 приведены значения  $\varepsilon$  для ряда соединений.

Таблица 1

Значения десятичного молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon$  в максимуме длинноволновой полосы поглощения

Соединение	$\varepsilon$ , л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	Соединение	$\varepsilon$ , л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>
Бензол	$2 \cdot 10^2$	Акридин	$1,2 \cdot 10^4$
Фенол	$2 \cdot 10^3$	Бифенил	$1,6 \cdot 10^4$
Карбазол	$4,2 \cdot 10^3$	Акридиновый	$3 \cdot 10^4$
1-Нафтол	$5,4 \cdot 10^3$	оранжевый	$9 \cdot 10^4$
Флуорен	$9 \cdot 10^3$	Эозин	$1,1 \cdot 10^5$
Антрацен	$1 \cdot 10^3$	Родамин В	

Поглощение света в видимой и УФ - областях спектра обусловлено переходом электрона из основного (невозбужденного) состояния в электронно-возбужденное состояние. В первом приближении можно пренебречь учетом колебаний атомов в молекуле. На рис.1.6 приведено относительное расположение энергетических уровней молекулы в основном  $S_0$  и электронно-возбужденном состояниях  $S_1, S_2, T_1, T_2$  (здесь состояния  $S_3, \dots, S_n$  и  $T_3, \dots, T_n$  опущены для простоты). Состояния  $S_n$  и  $T_n$  являются синглетно-возбужденными и триплетными (возбужденными), имеющими мультиплетность, равную единице и трем, соответственно.

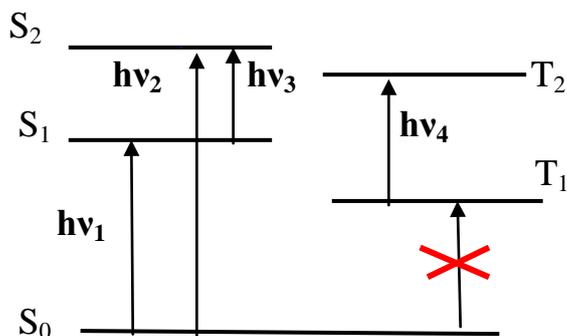


Рис. 1.6. Относительное расположение уровней энергии в молекуле и переходы между ними.

Поглощение кванта света обусловлено  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow S_2$  переходами. При высоких интенсивностях света возможно эффективное заселение  $S_1$  - уровня, что приводит к поглощению в результате  $S_1 \rightarrow S_2$  перехода. В отличие от  $S_0 - S_1$  спин-разрешенных переходов переход  $S_0 \rightarrow T_1$  является спин-запрещенным, однако, в случае заселения  $T_1$  уровня при триплет-триплетном переносе энергии имеет место  $T_1 \rightarrow T_2$  переход, обуславливающий поглощение света молекулами в триплетном состоянии. В общем случае необходимо принимать во внимание колебания атомов, образующих молекулу. На рис.1.7 приведены в качестве примера типы колебаний атомов в молекуле бензола.

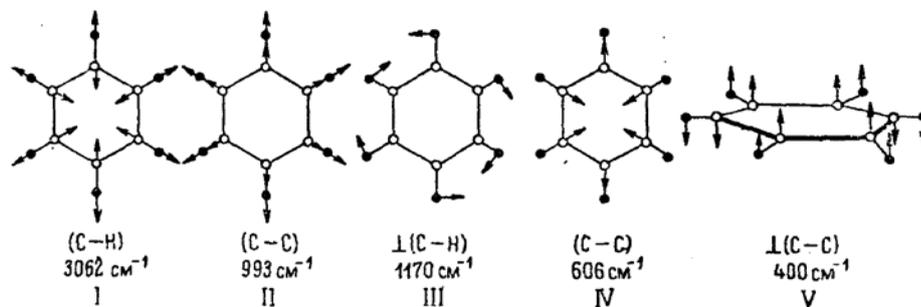


Рис. 1.7. Типы колебаний атомов в молекуле бензола.

В случае малых амплитуд колебаний их рассматривают в приближении гармонического осциллятора (рис. 1.8). Поглощение кванта света обусловлено электронно-колебательными переходами между состояниями одной мультиплетности. Значение длин волн (частот) поглощения света находят экспериментально, измеряя спектр поглощения вещества.

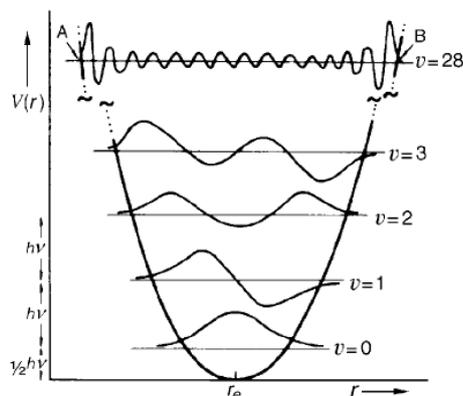


Рис. 1.8. Зависимость потенциальной энергии  $V(r)$  от межъядерного расстояния  $r$  для гармонического осциллятора, где  $\nu$  – колебательное квантовое число.

На рис. 1.9 приведен электронно-колебательный (вибронный) спектр поглощения хлорофилла "а", состоящий из 2-х групп полос, расположенных при 350-450 нм и 630-700 нм, соответственно. Каждая группа полос обусловлена электронными переходами  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow S_2$ , соответственно, и, в свою очередь, состоит из серии второстепенных полос, обусловленных колебательными переходами.

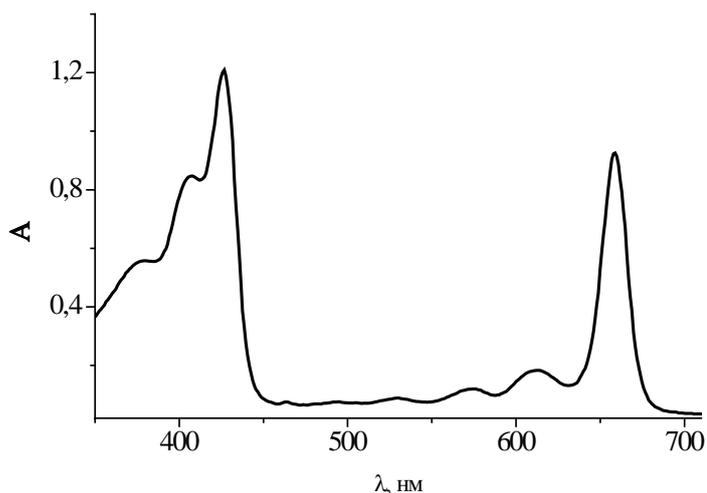


Рис. 1.9. Вибронный спектр поглощения хлорофилла "а" в этаноле.

На рис. 1.10 представлены уровни энергии и электронно-колебательные переходы в молекуле хлорофилла для  $S_0 \rightarrow S_1$  перехода, полученные из вибронного спектра поглощения хлорофилла "а".

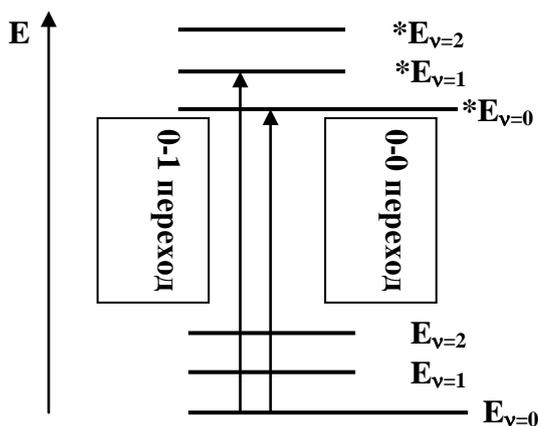


Рис. 1.10. Уровни энергии и электронно-колебательные переходы в молекуле хлорофилла.  $E$  – энергия основного состояния,  $E^*$  – энергия синглетно-возбужденного состояния,  $\nu$  – колебательное квантовое число.

При рассмотрении электронно-колебательных переходов необходимо принимать во внимание интенсивность полос поглощения, как следствие принципа Франка-Кондона.

### ***Принцип Франка-Кондона (принцип вертикального перехода)***

Поглощение света в УФ и видимой областях спектра есть результат перехода электрона из основного в электронно-колебательное возбужденное состояние. Переход электрона в силу его малой массы по сравнению со значительно большей массой ядер происходит за время существенно меньшее, чем колебания ядер. Так, время перехода электрона из основного в возбужденное состояние при поглощении света с  $\lambda = 300$  нм составляет  $1 \cdot 10^{-15}$  с. Валентное колебание С-Н связи в молекуле углеводорода происходит за время  $1 \cdot 10^{-14}$  с. Для более тяжелых атомов, например, С-С, время еще меньше. Следовательно, за время перехода электрона (вертикальный переход) ядра практически не изменяют свою конфигурацию, оставаясь постоянной. В электронно-возбужденном состоянии кривая потенциальной энергии может отличаться по форме и по положению минимума от кривой для основного состояния, как показано на рис. 1.11. Максимальная интенсивность поглощения имеет место для наибольшего перекрытия колебательных волновых функций в основном и электронно-возбужденном состояниях. На рис.1.11а наибольшее перекрытие имеет место для  $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 0$  перехода. Кривая потенциальной энергии, представленная на рис. рис.1.11б, смещена в сторону большего межъядерного расстояния R. В этом случае наибольшее перекрытие колебательных функций имеет место для  $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 1$  перехода. Квадрат величины перекрытия колебательных функций есть фактор Франка-Кондона. Максимальное значение  $\mathcal{E}$  соответствует наиболее вероятному электронно-колебательному переходу. Ниже рассмотрены электронные переходы, имеющие место при поглощении света для случая гармонического осциллятора.

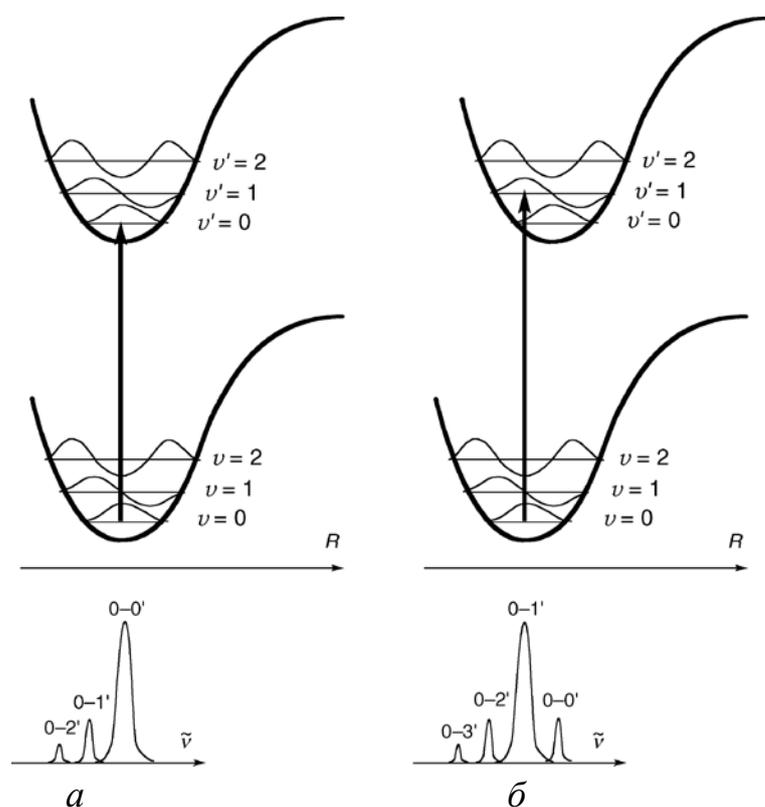


Рис. 1.11. Кривые потенциальной энергии в основном (нижняя кривая) и электронно-возбужденном (верхняя кривая) состояниях.  $\nu$  – колебательное квантовое число. Интенсивности полос поглощения, отвечающих 0-0' и 0-1' переходам для *a* и *б* соответственно.

### ***Типы орбиталей в молекулах***

В результате подведения к молекуле энергии в виде кванта света возрастает ее электронная, колебательная и вращательная энергии. Значения электронной энергии молекулы определяются значением энергии электронов. Расчет энергии электронов проводится в результате решения уравнения Шредингера, представляя волновую функцию  $\Psi$  (молекулярная орбиталь, МО) в виде линейной комбинации атомных орбиталей АО ( $\phi$ ).

### Связывающие и разрыхляющие МО

$$\Psi_{\text{связ}} = a \phi_a + b \phi_b$$

$$\Psi_{\text{разр}} = a \phi_a - b \phi_b$$

где  $\phi_a$  и  $\phi_b$  - АО электронов 2-х атомов, участвующих в образовании связи.

$$E(\Psi_{\text{связ}}) < (E(\phi_a) + E(\phi_b)); \quad E(\Psi_{\text{разр}}) > (E(\phi_a) + E(\phi_b))$$

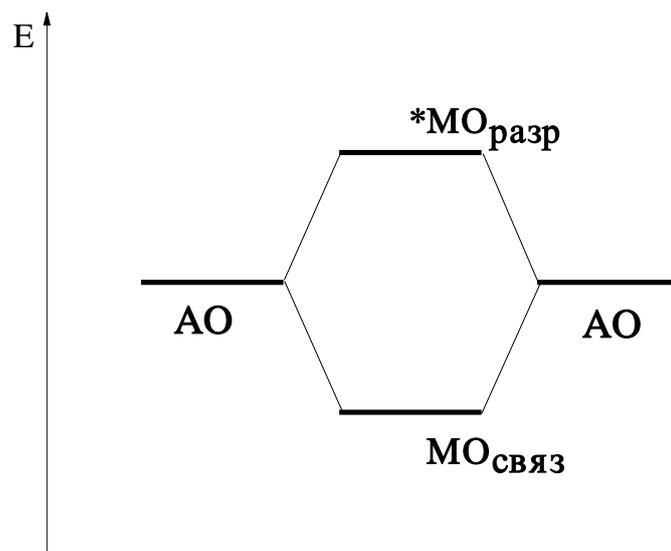


Рис. 1.12. Относительное расположение уровней энергии атомных АО и молекулярных разрыхляющей  $^*MO_{\text{разр}}$  и связывающей  $MO_{\text{связ}}$  орбиталей.

Из s АО получают  $\sigma$  МО ( $\sigma_{\text{связ}}$  и  $\sigma_{\text{разр}}^*$ ), а из p АО получают  $\pi$  МО ( $\pi_{\text{связ}}$  и  $\pi_{\text{разр}}^*$ ).

Кроме того, существует несвязывающая орбиталь (n), которая образуется из p АО, расположенной высоко по энергии, и не принимает участие в образовании химической связи из-за недостаточного (слабого) перекрытия орбиталей.

## **Расположение орбиталей по энергии и заполнение орбиталей электронами (принцип Паули)**

Согласно принципу Паули на одной орбитали может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами

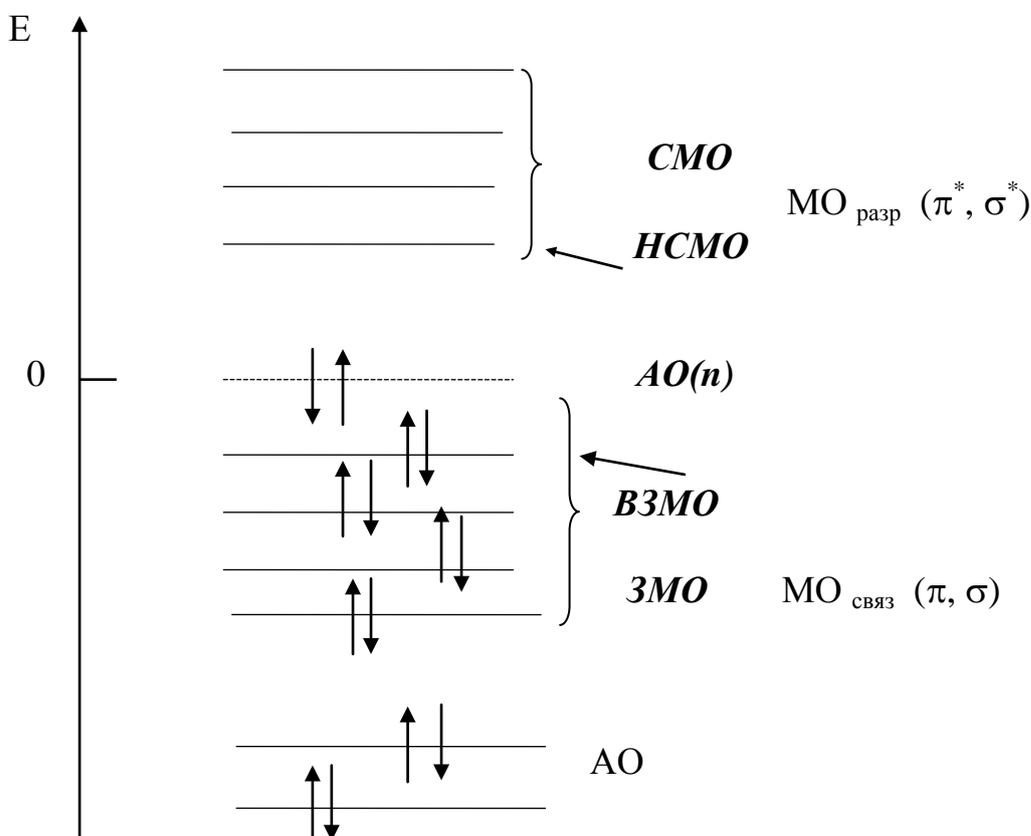


Рис. 1.13. Относительное расположение АО и МО орбиталей.

**СМО** – свободная (незанятая) молекулярная орбиталь

**НСМО** - низшая свободная молекулярная орбиталь

**ЗМО** - заполненная (занятая) молекулярная орбиталь

**ВЗМО** – высшая заполненная молекулярная орбиталь

### **Типы переходов**

При подведении к молекуле энергии в виде кванта света электрон переходит с  $MO_{\text{связ}}$  на  $MO_{\text{разр}}$ . Под действием света возможны следующие типы переходов.

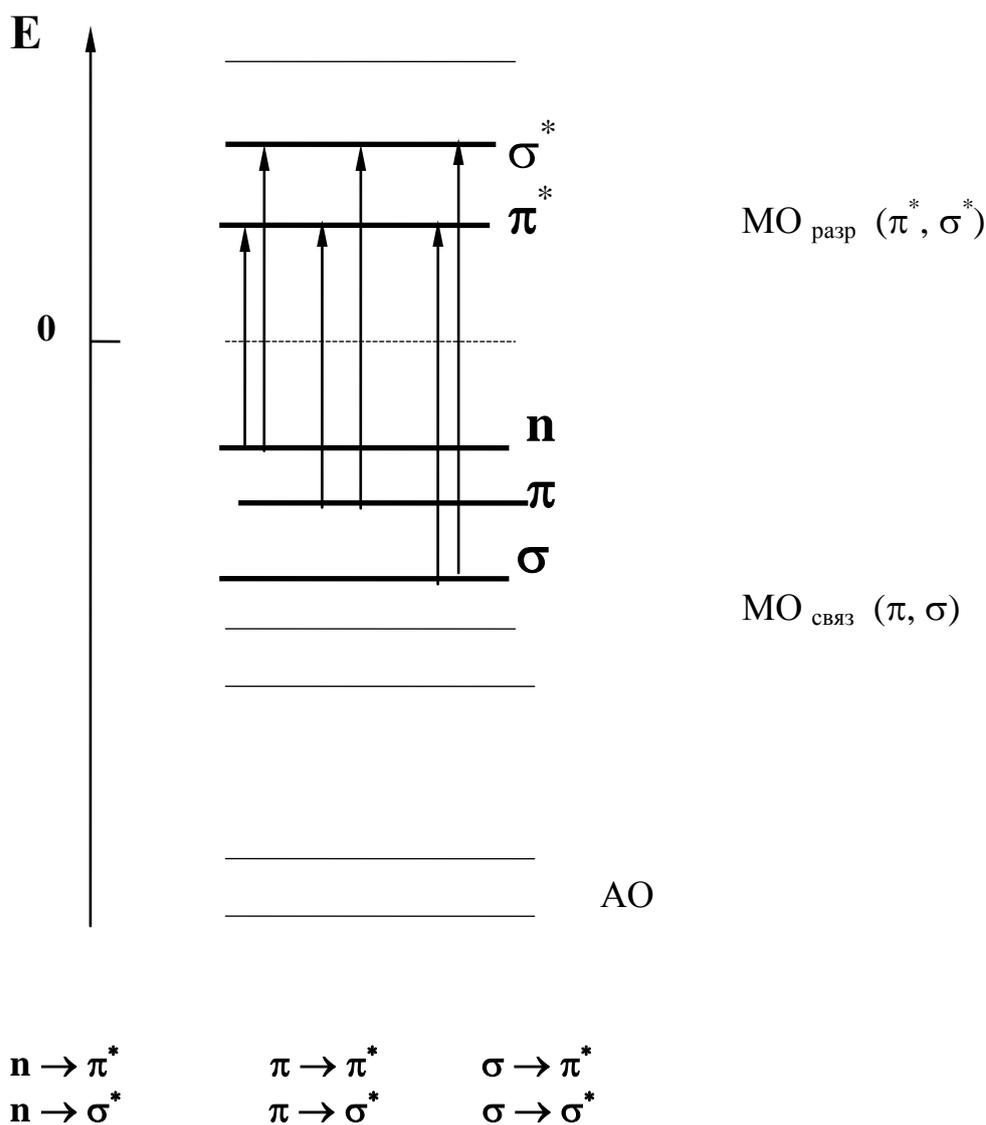


Рис. 1.14. Типы электронных переходов.

Квантово-механической характеристикой вероятности электронных переходов является сила осциллятора  $f$ , которая для дипольно-разрешенных переходов, являющихся наиболее интенсивными, дается выражением

$$f = \frac{8\pi^2 m \nu}{3\hbar e^2} |\langle \Psi_1 | \mathbf{M} | \Psi_2 \rangle|^2$$

Здесь  $\mathbf{M}$  - оператор дипольного момента перехода,  $\Psi_1$  - и  $\Psi_2$  - электронные волновые функции начального и конечного состояний. Сила осциллятора может быть выражена через экспериментально определяемый коэффициент экстинкции, а также через разность энергий между возбужденным и основным состояниями

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu$$

$$f = |\mathbf{M}|^2 / \Delta E,$$

где  $\Delta E$  – разность энергий между возбужденным и основным состояниями.

Молекула может не иметь дипольного момента в основном и в возбужденном состояниях, но дипольный момент перехода при этом должен быть отличен от нуля. Примером являются молекулы большинства ароматических углеводородов.

В случае возбуждения синглетных состояний для разрешенных в дипольном приближении переходов величина коэффициента экстинкции составляет  $\sim 10^5$  л.моль<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>, а значение силы осциллятора  $\sim 1$ . К этому случаю относятся переходы  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^*$  большинства ароматических (гетероароматических) молекул.

Степенью разрешенности перехода является величина коэффициента экстинкции, которая равна  $\varepsilon \approx 0.1 - 10$  (л моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) для запрещенного перехода и  $\varepsilon \approx 10^3 - 10^4$  (л моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) для разрешенного перехода. Электронные переходы между состояниями с различной мультиплетностью становятся возможными только при учете спин-орбитального взаимодействия. Это взаимодействие приводит к тому, что у триплетных состояний появляется примесь синглетных состояний. Это делает возможным переходы между основным и триплетными состояниями. Поскольку в молекулах, не содержащих тяжелых атомов, спин-орбитальное взаимодействие незначительно (менее  $\sim 100$  см<sup>-1</sup>) по сравнению с энергетическими интервалами между электронными состояниями, то вероятность синглет-триплетных переходов крайне мала.

### ***Основные правила отбора***

#### ***1. Дипольный переход***

При переходе молекулы из основного в электронно-возбужденное состояние происходит перераспределение электронной плотности. Поэтому вероятны только те переходы, которые вызывают изменение распределения электронной плотности.

#### ***2. Спиновой отбор***

Разрешены переходы между состояниями одинаковой мультиплетности

#### ***3. Отбор по перекрыванию орбиталей***

Орбитали  $n$  и  $\pi^*$  слабо перекрываются в отличие от  $\pi$  и  $\pi^*$ , и в этой связи интенсивность  $n \rightarrow \pi^*$  перехода много меньше, чем  $n \rightarrow \pi^*$  перехода. При

этом значения коэффициентов экстинкции составляют  $\epsilon \approx (0.1 - 10) \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для запрещенных переходов и  $\epsilon \approx (10^3 - 10^4) \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для разрешенных переходов. Измерение спектров поглощения позволяет установить тип электронного перехода. На рис. 1.15 приведены спектры поглощения *n*-бензохинона в воде, обусловленные  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами.

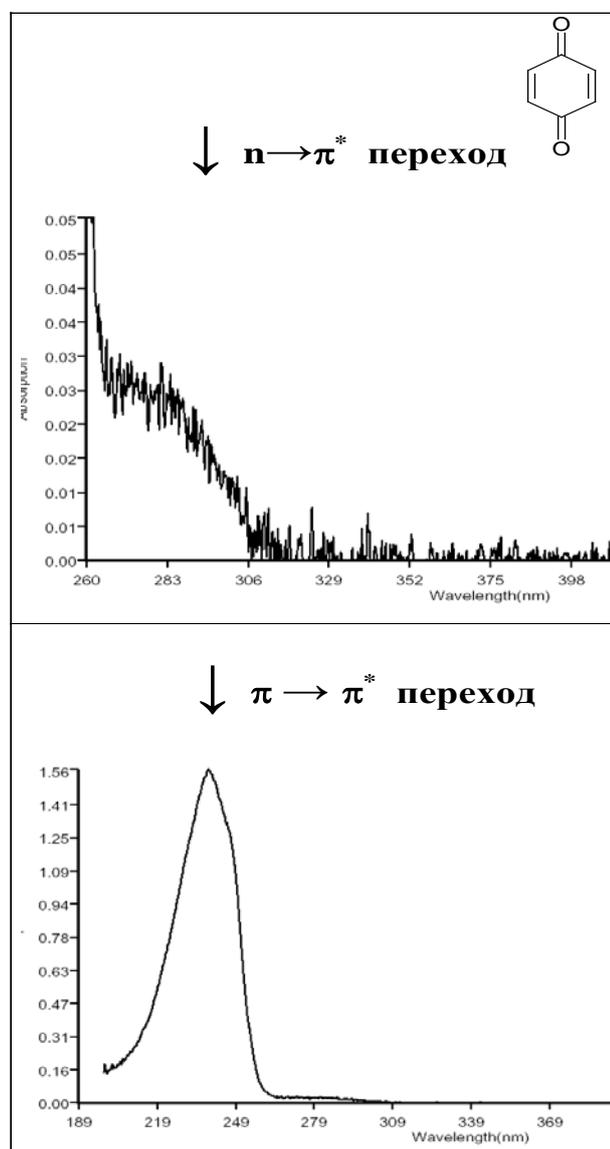


Рис. 1.15. Спектр поглощения *n*-бензохинона в воде.

### Хромофоры

В молекуле можно выделить связь, в которой электроны 2-х атомов участвуют в переходе в результате поглощения света. Хромофорами называют группы атомов в молекуле, ответственных за поглощение света и являющихся характерными для определенных соединений. В качестве примера приведен ряд хромофоров, обуславливающих поглощение в различных областях спектра.

Chromophore	System	$\lambda$ max (nm)				
		200	250	300	350	400
acetylide (alkyne)	-C≡C-	▨				
sulfone	-SO <sub>2</sub>	■				
oxime	>C=NOH	▨				
azido	>C=N-	▨				
alkene	>C=C<	▨				
ketone	>C=O	▨		□		
thioketone	>C=S		▨			
ester	-COOR		□			
aldehyde	-CHO		▨	□		

□  $\epsilon_{\max} = \leq 50$

▨  $\epsilon_{\max} = 6,000$

▨  $\epsilon_{\max} = 1,000$

▨  $\epsilon_{\max} = 8,000$

■  $\epsilon_{\max}$  is variable

▨  $\epsilon_{\max} = 5,000$

▨  $\epsilon_{\max}$  is high

Chromophore	System	$\lambda$ max (nm)				
		200	250	300	350	400
carboxyl	-COOH	▨				
sulfoxide	>S-O	▨				
nitro	-NO <sub>2</sub>	■				
nitrite	-ONO		▨		□	
azo	-N=N-				□	
nitroso	-N=O			▨		
nitrate	-ONO <sub>2</sub>			□		
acyclic conjugated	-(C=C) <sub>2</sub> -		▨			
conjugated	-(C=C) <sub>3</sub> -			▨		

□  $\epsilon_{\max} = 3-25$

▨  $\epsilon_{\max} = 1,000-2,000$

▨  $\epsilon_{\max} = 50-70$

▨  $\epsilon_{\max} = 21,000$

■  $\epsilon_{\max}$  is high

▨  $\epsilon_{\max} = 100$

▨  $\epsilon_{\max} = 35,000$

### ***Влияние растворителей на электронные спектры поглощения***

Отличие электронных спектров поглощения молекул в растворе и в газовой фазе заключаются в следующем:

1. Электронно-возбужденное состояние обладает в общем большей поляризуемостью, чем основное состояние и поэтому больше стабилизируется растворителем, что приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения.
2. Вследствие взаимодействия молекул с растворителем запреты некоторых переходов снимаются и их интенсивность увеличивается.
3. С увеличением полярности полоса  $n-\pi^*$  перехода смещается в синюю область (голубой сдвиг), тогда как полоса  $\pi-\pi^*$  перехода - в красную область (красный сдвиг).

Знание спектра поглощения позволяет

- 1) Установить диапазон длин волн света, в котором происходит поглощение, правильно выбрать источник света и светофильтры для выделения необходимого спектрального интервала.
- 2) Определить интенсивность полосы поглощения ( $\epsilon$ ) и установить тип электронного перехода.
- 3) Сделать вывод о подчиняемости (или отклонении) закону *Бугера-Ламберта-Бееера* и, следовательно, решить вопрос о состоянии молекул в растворе (агрегация, другие равновесия).
- 4) Найти интенсивность поглощенного света  $I_{\text{погл}}$ , зная интенсивность падающего света  $I_{\text{пад}}$  и значение оптической плотности  $A$ .

## **1.2. Процессы диссипации (деградации) энергии электронно-возбужденных состояний**

После поглощения молекулой света энергия кванта расходуется как для проведения фотохимических реакций, так и безвозвратно теряется в результате совокупности излучательных и безызлучательных процессов.

### **1.2.1. Излучательные переходы: флуоресценция и фосфоресценция**

**Флуоресценция** - излучение света в результате перехода между состояниями одной мультиплетности (чаще всего  $S_1 \rightarrow S_0$ ) (рис. 1.16).

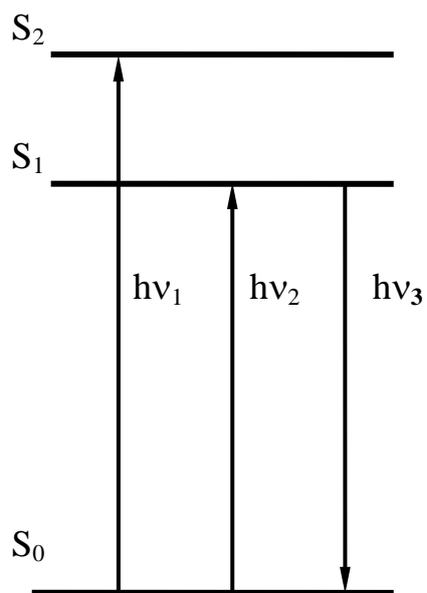


Рис. 1.16. Диаграмма энергетических уровней, демонстрирующая переходы, обусловленные поглощением  $h\nu_1$  и  $h\nu_2$  и флуоресценцией  $h\nu_3$ .

***Параметры, характеризующие флуоресценцию:***

1. Спектр флуоресценции
2. Квантовый выход
3. Время жизни

**Спектр флуоресценции** – зависимость интенсивности флуоресценции  $I_{\text{фл}}$  от длины волны.

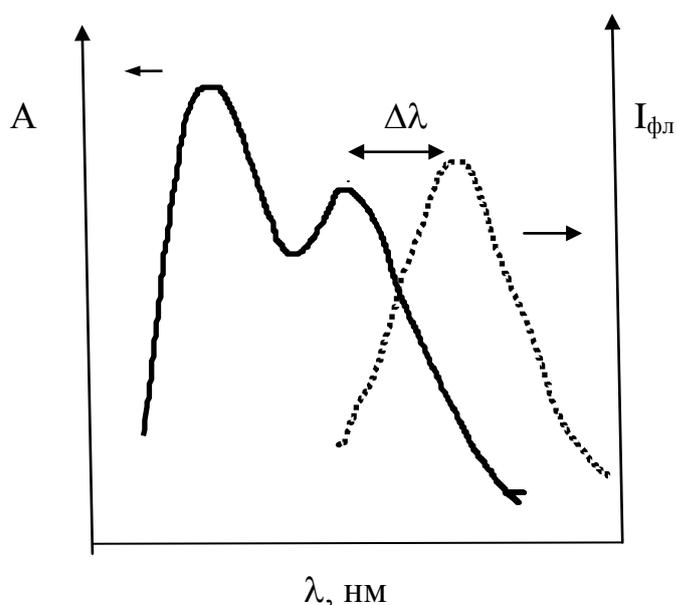


Рис. 1.17. Упрощенный спектр флуоресценции.

На рис. 1.17 представлен упрощенный спектр флуоресценции, т.к. в нем отсутствует колебательная структура. Спектр флуоресценции состоит только

из одной полосы в отличие от 2-х полосного спектра поглощения. Разность  $\Delta\lambda$  между положениями максимумов в спектре поглощения и флуоресценции есть Стоксов сдвиг. В реальном спектре флуоресценции присутствует колебательная структура. На рис.1.18 приведен спектр флуоресценции хлорофилла с учетом колебательной структуры.

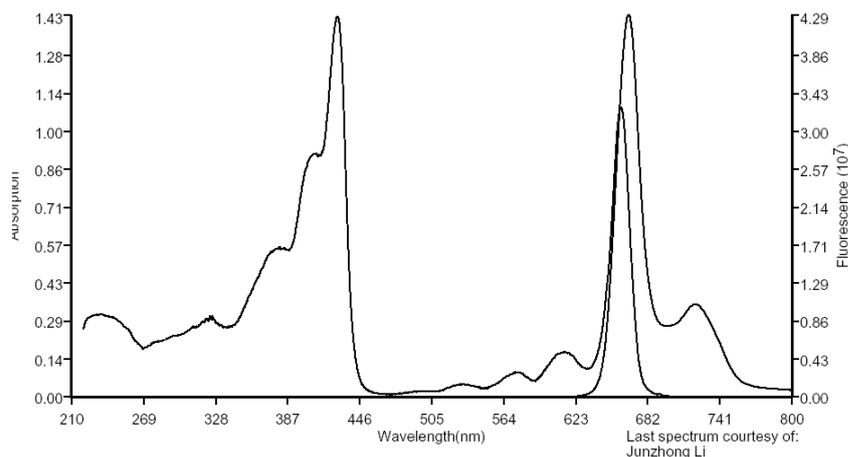


Рис. 1.18. Спектры поглощения и флуоресценции хлорофилла "а", демонстрирующие наличие колебательной структуры.

### *Происхождение спектра флуоресценции многоатомной молекулы*

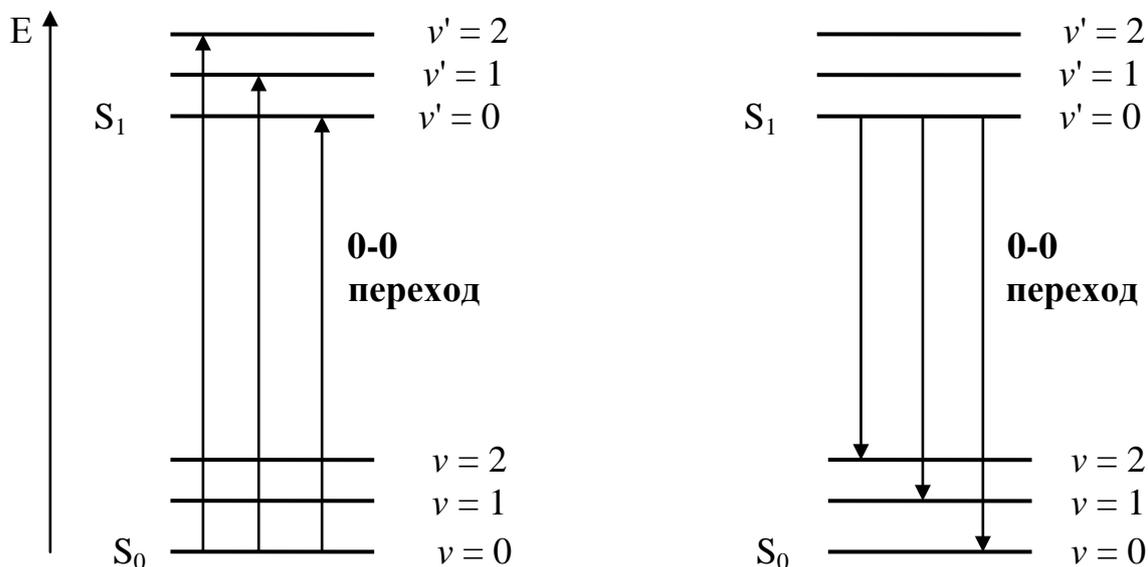


Рис. 1.19. В левой части рис. 1.19 вертикальными линиями указаны вибронные переходы из основного  $S_0$  состояния в колебательно-возбуждённое синглетное  $S_1$  состояние в результате поглощения света. В правой части рис. 1.19 вертикальными линиями указаны излучательные переходы в результате флуоресценции из нижнего колебательно-возбужденного состояния  $S_1$  в основное состояние  $S_0$ .

Характеристиками спектра флуоресценции являются:

- а) Обычно наличие колебательной структуры.
- б) Наличие Стоксова сдвига (10 - 50 нм).
- в) Наличие зеркальной симметрии по отношению к спектру поглощения (правило Левшина).

Часто 0-0 переходы в поглощении и испускании не совпадают. Причина состоит в отличии сольватации молекулы в основном и возбужденном состояниях (рис. 1.20).

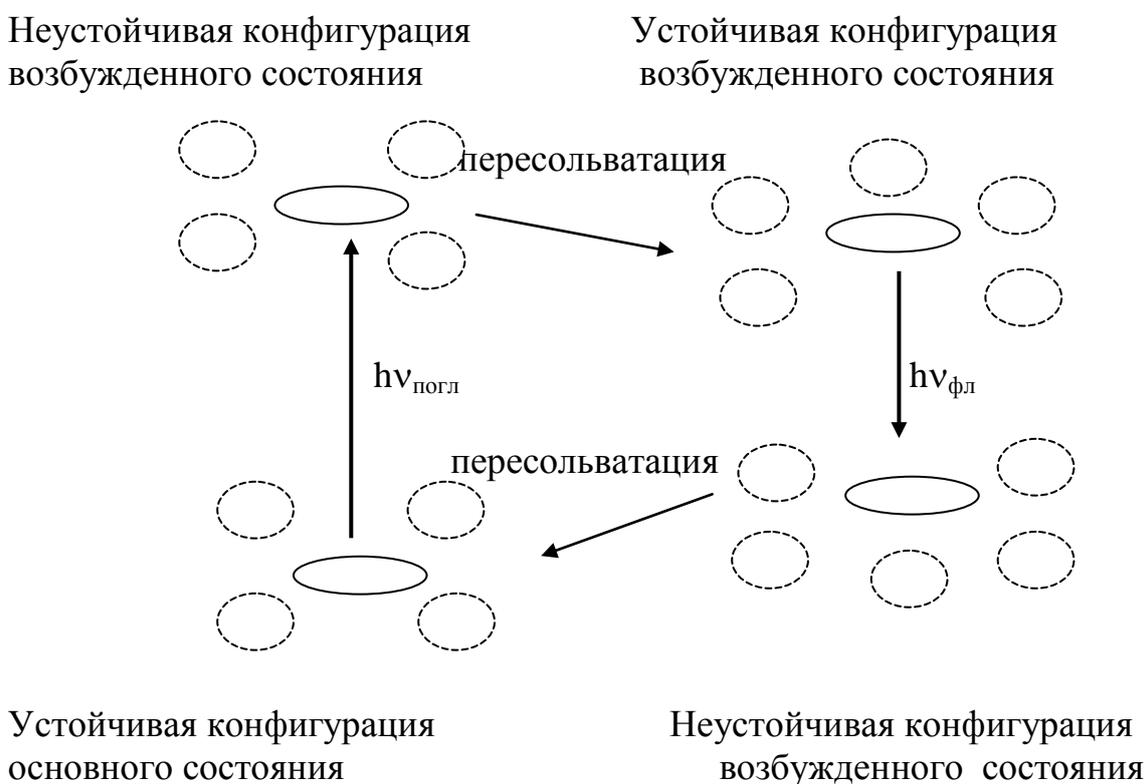


Рис. 1.20. Изменение сольватного окружения в процессе поглощения и флуоресценции.

В результате поглощения света молекула переходит из устойчивой конфигурации основного состояния в неустойчивую конфигурацию возбужденного состояния с последующей пересольватацией возбужденного состояния и переходом в устойчивую конфигурацию возбужденного состояния. Последующий процесс включает флуоресценцию и переход в основное состояние с устойчивой конфигурацией.

**Квантовый выход** - отношение скорости испускания к скорости поглощения света. Пусть  $n_{\text{погл}}$  - число квантов света, поглощенных за время  $t$ ,  $n_{\text{фл}}$  - число квантов света, испущенных за время  $t$ , тогда квантовый выход флуоресценции  $\varphi_{\text{фл}}$  есть

$$\varphi_{\text{фл}} = \frac{\frac{dn_{\text{фл}}}{dt}}{\frac{dn_{\text{погл}}}{dt}}$$

где  $\frac{dn_{\text{фл}}}{dt}$  - скорость испускания света в виде флуоресценции,  $\frac{dn_{\text{погл}}}{dt}$  - скорость поглощения света. После интегрирования

$$\varphi_{\text{фл}} = \frac{\int_0^t \frac{dn_{\text{фл}}}{dt} dt}{\int_0^t \frac{dn_{\text{погл}}}{dt} dt} = \frac{n_{\text{фл}}}{n_{\text{погл}}}$$

Таким образом,  $\varphi_{\text{фл}}$  - отношение числа квантов, испущенных в виде флуоресценции, к числу поглощенных квантов за одно и то же время.

**Связь между интенсивностью флуоресценции и коэффициентом экстинкции.** Поскольку  $\varphi_{\text{фл}}$  есть отношение интенсивности флуоресценции,  $I_{\text{фл}}$  (скорость испускания света) к интенсивности поглощенного света,  $I_{\text{погл}}$  (скорость поглощения свет), то

$$I_{\text{фл}} = \varphi_{\text{фл}} \cdot I_{\text{погл}} = \varphi_{\text{фл}} \cdot I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}).$$

Для разбавленных растворов ( $A \ll 1$ )

$$I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) \approx 2,3 \cdot I_{\text{пад}} \varepsilon \cdot c \cdot l$$

и

$$I_{\text{фл}} \approx 2,3 \cdot \varphi_{\text{фл}} \cdot I_{\text{пад}} \varepsilon \cdot c \cdot l.$$

Таким образом, интенсивность флуоресценции для разбавленных растворов пропорциональна интенсивности падающего света, квантовому выходу флуоресценции, концентрации флуоресцирующих молекул и коэффициенту экстинкции. Для  $n \rightarrow \pi^*$  перехода значение  $\varepsilon$  существенно меньше, чем для  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода. Следовательно, при прочих равных условиях  $I_{\text{фл}}$  при возбуждении в  $n, \pi^*$  полосе будет значительно меньше, чем при возбуждении в  $\pi, \pi^*$  полосе при условии, что значения  $\varphi_{\text{фл}}$  для  $\pi \rightarrow \pi^*$  и для  $n \rightarrow \pi^*$  переходов одинаковы.

Квантовый выход  $\varphi_{фл}$  изменяется в пределах

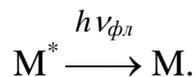
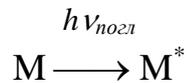
$$1 \geq \varphi_{фл} \geq 0$$

Причина в необходимости измерения  $\varphi_{фл}$  состоит в частности в том, что, если  $\varphi_{фл} = 1$ , то вся энергия поглощенного света расходуется только путем флуоресценции, и эффективность фотохимической реакции стремится к нулю.

**Время жизни.** Часто говорят "время жизни флуоресценции" - это принятый жаргон. Правильно сказать "время жизни молекул в синглетно-возбужденном состоянии", или "длительность свечения в виде флуоресценции", или "время затухания флуоресценции". Экспериментально установлено, что интенсивность флуоресценции уменьшается (затухает) по экспоненциальному закону.

$$I_{фл}^t = I_{фл}^0 \cdot \exp^{-k_{фл} \cdot t},$$

где  $k_{фл}$  - константа скорости затухания флуоресценции ( $c^{-1}$ ) - число актов испускания в единицу времени. Вывод вышеприведенного уравнения состоит в следующем. Пусть дезактивация возбужденной молекулы  $M^*$  происходит только за счет флуоресценции согласно уравнениям



Выражение для скорости затухания флуоресценции имеет следующий вид для случая импульсного возбуждения флуоресценции ( $\tau_{имп} \ll \tau_{фл}$ )

$$-d[M^*]/dt = k_{фл} \cdot [M^*],$$

откуда

$$[M^*] = [M^*]_0 \cdot \exp(-k_{фл} \cdot t).$$

Интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна концентрации возбужденных молекул  $[M^*]$

$$I_{фл}^t = \alpha \cdot [M^*],$$

где  $\alpha$  - коэффициент пропорциональности. По определению  $k_{фл} = 1/\tau_{фл}$  (время затухания флуоресценции), и, следовательно,

$$I_{\text{t}}^{\text{фл}} = I_0^{\text{фл}} \cdot \exp(-t/\tau_{\text{фл}}),$$

откуда

$$\ln (I_0^{\text{фл}}/I_{\text{t}}^{\text{фл}}) = t/\tau_{\text{фл}}$$

Время  $\tau_{\text{фл}} = (1/k_{\text{фл}})$  определяется как время, за которое интенсивность флуоресценции уменьшается в "е" раз (2,7).

Экспоненциальный характер затухания флуоресценции отражает Больцмановское распределение возбужденных молекул.

### ***Влияние структуры флуорофора на флуоресценцию***

Наличие тяжелых атомов (с большой атомной массой) приводит к падению квантового выход флуоресценции в результате спин-орбитального взаимодействия (эффект тяжелого атома), приводящего к усилению синглет-триплетного перехода и, соответственно, ослаблению флуоресценции.

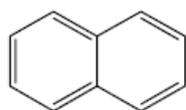
Таблица 1

Эффект тяжелого атома на примере нафталина

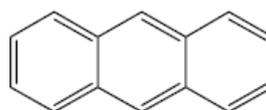
<b>Соединение</b>	$\varphi_{\text{фл}}$	$k_{\text{СТ}}/\text{с}^{-1}$
нафталин	0.55	$1.6 \times 10^6$
1-фторнафталин	0.84	$5.7 \times 10^5$
1-хлорнафталин	0.058	$4.9 \times 10^7$
1-бромнафталин	0.016	$1.9 \times 10^9$
1-иоднафталин	<0.0005	$>6 \times 10^9$

$\varphi_{\text{фл}}$  – квантовый выход флуоресценции,  $k_{\text{СТ}}$  – константа скорости интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние,

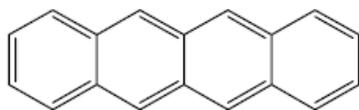
Наличие ароматических ядер. С увеличением сопряжения имеет место рост квантового выход флуоресценции и длинноволновое смещение максимума спектра флуоресценции.



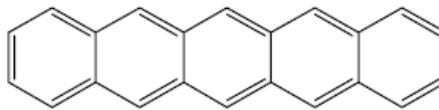
naphthalene



anthracene



naphthacene



pentacene

Таблица 2

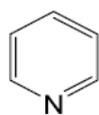
Квантовые выходы и время жизни ароматических углеводородов

Вещество	Растворитель	$\varphi_{fl}$	$\tau_s$ (нс)
бензол	этанол (293 К)	0,04	31
	ЕРА* (77 К)		
нафталин	этанол (293 К)	0,21	2,7
	циклогексан (293 К)	0,19	96
	ЕРА (77 К)		
антрацен	этанол (293 К)	0,27	5,1
	циклогексан (293 К)	0,30	5,24
	ЕРА (77 К)		
перилен	н-гексан	0,98	
	циклогексан (293 К)	0,78	6
Перен	этанол (293 К)	0,65	410
	ЕРА (77 К)	0,65	450

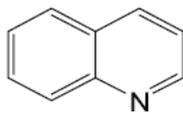
\*ЕРА – эфир-пентан-этанол

Наличие электроно-донорных заместителей -ОН, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>. В целом эти группы способствуют увеличению коэффициента экстинкции и сдвигу максимума спектров поглощения и флуоресценции.

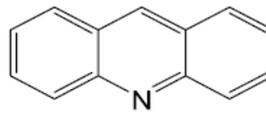
Наличие электроно-акцепторных заместителей. Карбонильные и нитросоединения. Многие ароматические альдегиды и кетоны имеют низко лежащий  $n, \pi^*$  - уровень, что демонстрирует низкий квантовый уровень флуоресценции. Основным путем дезактивации является переход в T-состояние. Для гетероциклических соединений, содержащих гетероциклический атом/атомы азота имеют низко расположенный  $n, \pi^*$  - уровень и низкий выход флуоресценции в углеводородах.



pyridine

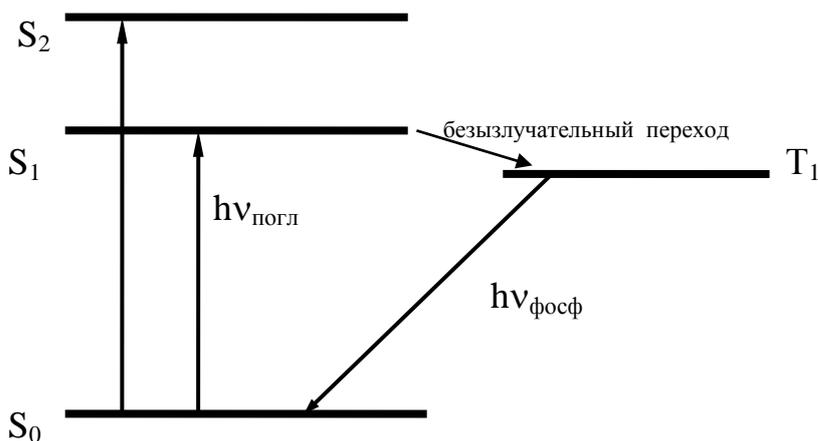


quinoline



acridine

**Фосфоресценция** - излучение света в результате перехода между состояниями различной мультиплетности (чаще всего  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фосф}}$ )



Характеристики фосфоресценции:

1. Спектр фосфоресценции.
2. Квантовый выход.
3. Время жизни.

### Происхождение спектра фосфоресценции

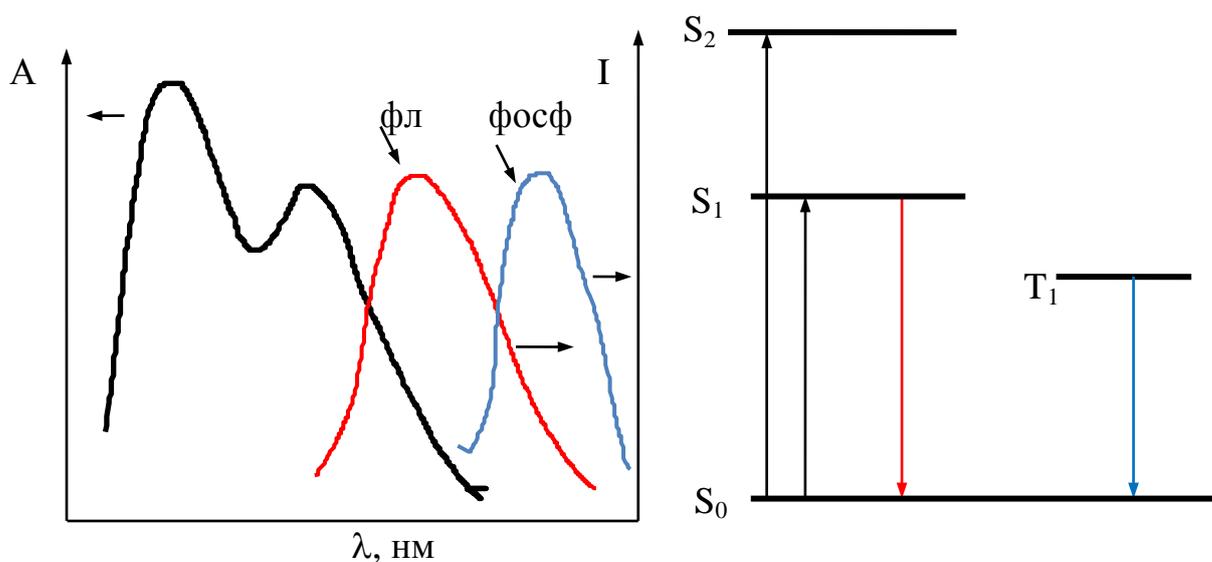


Рис. 1.21. Упрощённые (без учета колебательной структуры) спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценций.

**Спектр флуоресценции** - зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны (рис. 21).

Длинноволновое смещение максимума флуоресценции - результат синглет-триплетного расщепления.

**Квантовый выход** - отношение скорости испускания к скорости поглощения.

Пусть  $n_{\text{погл}}$  - число квантов света, поглощенных за время  $t$ ;  $n_{\text{фосф}}$  - число квантов света, испущенных за время  $t$ . Тогда квантовый выход флуоресценции  $\varphi_{\text{фосф}}$  есть

$$\varphi_{\text{фосф}} = \frac{\frac{dn_{\text{фосф}}}{dt}}{\frac{dn_{\text{погл}}}{dt}},$$

где  $\frac{dn_{\text{фосф}}}{dt}$  - скорость испускания света,  $\frac{dn_{\text{погл}}}{dt}$  - скорость поглощения света. После интегрирования

$$\varphi_{\text{фосф}} = \frac{\int_0^t \frac{dn_{\text{фосф}}}{dt} dt}{\int_0^t \frac{dn_{\text{погл}}}{dt} dt} = \frac{n_{\text{фосф}}}{n_{\text{погл}}},$$

$\varphi_{\text{фосф}}$  - отношение числа квантов, испущенных в виде флуоресценции, к числу поглощенных квантов за то же время.

Квантовый выход  $\varphi_{\text{фосф}}$  изменяется в пределах

$$1 \geq \varphi_{\text{фосф}} \geq 0$$

Причина необходимости измерения  $\varphi_{\text{фосф}}$  :

если  $\varphi_{\text{фосф}} = 1$ , то вся энергия поглощенного света расходуется только путем флуоресценции, и эффективность фотохимической реакции  $\Rightarrow 0$ .

Связь между интенсивностью флуоресценции и коэффициентом экстинкции устанавливается следующим образом. Поскольку  $\varphi_{\text{фосф}}$  есть отношение скорости испускания света в виде флуоресценции, т.е. интенсивности,  $I_{\text{фосф}}$ , к скорости поглощения света, т.е. интенсивности поглощенного света,  $I_{\text{погл}}$ , то

$$I_{\text{фосф}} = \varphi_{\text{фосф}} \cdot I_{\text{погл}} = \varphi_{\text{фосф}} \cdot I_{\text{пад}} \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}).$$

Для разбавленных растворов ( $A \ll 1$ )

$$I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) = 2,3 \cdot I_{\text{пад}} \varepsilon \cdot c \cdot l$$

и

$$I_{\text{фосф}} = 2,3 \cdot I_{\text{пад}} \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l.$$

**Время жизни.** Часто говорят "время жизни флуоресценции" - это принятый жаргон. Правильно сказать "время жизни молекул в триплетном состоянии" или "длительность свечения в виде флуоресценции" или "время затухания флуоресценции".

Экспериментально установлено (импульсное возбуждение, длительность импульса  $10^{-12}$  с), что интенсивность флуоресценции уменьшается по экспоненциальному закону

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-k_{\text{фосф}} \cdot t),$$

где  $k_{\text{фосф}}$  - константа скорости флуоресценции ( $\text{с}^{-1}$ ) - число актов испускания в ед. времени. По определению  $k_{\text{фосф}} = 1/\tau_{\text{фосф}}$  (время затухания флуоресценции), и следовательно,

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-t/\tau_{\text{фосф}}),$$

откуда

$$\ln(I_0/I_t) = t/\tau_{\text{фосф}}$$

Время  $\tau_{\text{фосф}}$  определяется как время, за которое интенсивность флуоресценции уменьшается в "е" раз (2,7)

Таблица 3

#### Эффект тяжелого атома на примере нафталина (77К)

Соединение	$k_{\text{СТ}}, \text{с}^{-1}$	$\varphi_{\text{фосф}}$	$\tau_{\text{T}}, \text{с}$
Нафталин	$1.6 \times 10^6$	0,051	2,3
1-фторнафталин	$5.7 \times 10^5$	0,056	1,5
1-хлорнафталин	$4.9 \times 10^7$	0,30	0,29
1-бромнафталин	$1.9 \times 10^9$	0,27	0,02
1-иоднафталин	$>6 \times 10^9$	0,38	0,002

где  $\varphi_{\text{фосф}}$  - квантовый выход флуоресценции,  $k_{\text{СТ}}$  - константа скорости интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние,  $\tau_{\text{T}}$  - время жизни в триплетном состоянии при.

### Замедленная флуоресценция

Замедленная флуоресценция - флуоресценция, наблюдаемая после прекращения возбуждения. Различают два типа замедленной флуоресценции - тип E и тип P .

Тип E (эозин) – термически активированная флуоресценция наблюдается в результате испускания света при переходе из состояния  $S_1$  в  $S_0$ . Состояние  $S_1$  заселяется в результате термического интеркомбинационного перехода  $T_1 \rightarrow S_1$  с константой скорости  $k_{TS}$ .

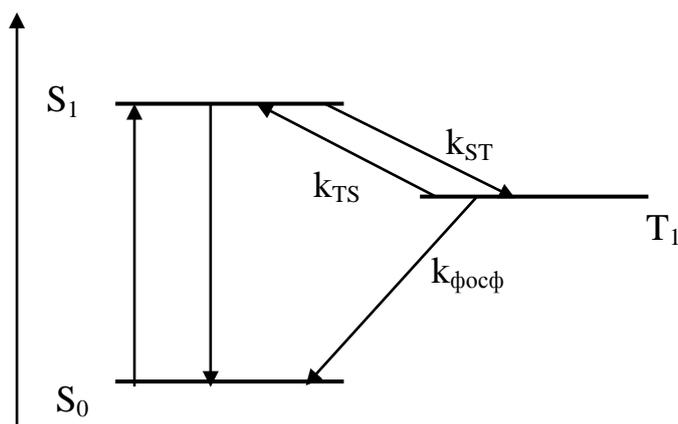
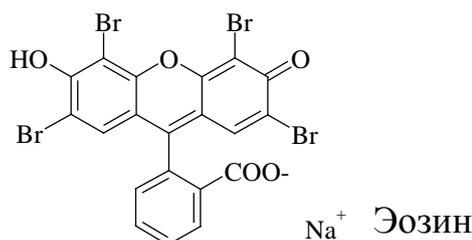


Рис. 1. 22. Трех-уровневая схема переходов между состояниями  $S_0$ ,  $S_1$  и  $T_1$  с константами скоростей фосфоресценции ( $k_{\text{фосф}}$ ), интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightarrow T_1$  ( $k_{ST}$ ) и  $T_1 \rightarrow S_1$  ( $k_{TS}$ ).

Между константами  $k_{TS}$  и  $k_{ST}$  существует соотношение

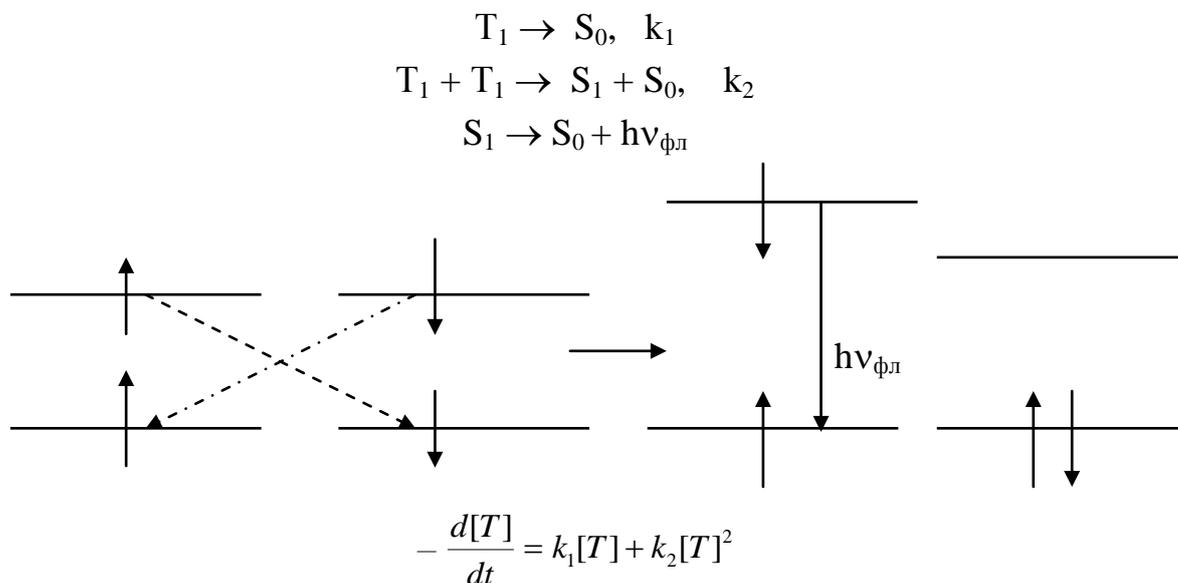
$$k_{TS} = k_{ST} \cdot \exp(-\Delta E_{ST}/R \cdot T),$$

где  $\Delta E_{ST}$  - синглет-триплетное расщепление ( $E_{S1} - E_{T1}$ ).

Соотношение между интенсивностями замедленной флуоресценции и фосфоресценции дается выражением

$$I_{\text{з.фл}}/I_{\text{фосф}} = \varphi_{\text{фл}} \cdot k_{TS}.$$

Тип Р (пирен) - аннигиляционная флуоресценция, наблюдаемая для пирена, возникающая в результате аннигиляции молекул пирена в триплетном состоянии



При использовании стационарных источников фотовозбуждения концентрация триплетов низка и  $k_1[T] > k_2[T]^2$ . В этом случае  $[T] = [T]_0 \exp(-k_1[T])$ . Тип Р экспериментально определяется по кинетике исчезновения Т-Т - поглощения. Люминесцентные измерения отражают только член  $k_2[T]^2$ . Поскольку  $I_{\text{з,фл}} \sim [T]^2 = [T]_0^2 \exp(-2k_1[T])$ , то время затухания Т-Т - поглощения будет в 2 раза больше, чем времена затухания флуоресценции.

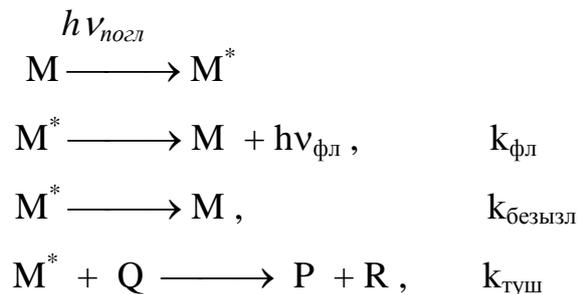
### ***Тушение возбужденных состояний. Уравнение Штерна-Фольмера***

В присутствии посторонних молекул (тушителей) часто происходит падение интенсивности флуоресценции/фосфоресценции и сокращение времени жизни возбужденного состояния молекулы. Такой процесс называется тушением синглетно-возбужденных/триплетных состояний. Возможно тушение под действием молекул-тушителей того же сорта (самотушение или концентрационное тушение).

Анализ процесса тушения позволяет найти константу скорости тушения и часто сделать вывод о процессе, лежащем в основе тушения (перенос электрона или др. реакции). Количественная связь между наблюдаемым падением интенсивности флуоресценции/фосфоресценции (сокращением времени жизни возбужденного состояния) под действием молекул-тушителей

константой скорости тушения  $k_{\text{туш}}$  устанавливается уравнением Штерна-Фольмера.

Ниже приведена схема процессов, описывающих тушение флуоресценции.



Используя принцип стационарных концентраций, получаем

а) Без тушителя:

$$I_{\text{погл}}^M = [M^*] \cdot (k_{\text{фл}} + k_{\text{безызл}})$$

б) В присутствии тушителя:

$$I_{\text{погл}}^M = [M^*]^{\checkmark} (k_{\text{фл}} + k_{\text{безызл}} + k_{\text{туш}} \cdot [Q])$$

Откуда

$$\frac{[M^*]}{[M^*]^{\checkmark}} = \frac{(k_{\text{фл}} + k_{\text{безызл}} + k_{\text{туш}} \cdot [Q])}{(k_{\text{фл}} + k_{\text{безызл}})} = 1 + \frac{k_{\text{туш}} \cdot [Q]}{(k_{\text{фл}} + k_{\text{безызл}})}$$

Поскольку

$$I_{\text{фл}}^0 = \alpha \cdot [M^*]$$

$$I_{\text{фл}} = \alpha \cdot [M^*]^{\checkmark}$$

и

$$\tau_S^* = 1 / (k_{\text{фл}} + k_{\text{безызл}})$$

$$\tau_S^{*\checkmark} = 1 / (k_{\text{фл}} + k_{\text{безызл}} + k_{\text{туш}} \cdot [Q]),$$

то

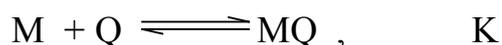
$$\frac{I_{\text{фл}}^0}{I_{\text{фл}}} = \frac{\tau_S^*}{\tau_S^{*\checkmark}} = 1 + k_{\text{туш}} \cdot \tau_S^* \cdot [Q] \quad (1)$$

Уравнение (1) (Штерна-Фольмера) позволяет найти  $k_{\text{туш}}$ .

Т.о. тушение флуоресценции сопровождается сокращением времени жизни синглетного возбужденного состояния (тушение 1-го рода, или динамическое тушение). Аналогично получаем сходные зависимости для тушения фосфоресценции.

Тушение 2-го рода.

Пусть флуоресцирующие молекулы М образуют в невозбужденном состоянии с молекулой-добавкой Q нефлуоресцирующие комплексы MQ



Легко видеть, что

$$[M] + [MQ] = [M]_0$$

$$K = \frac{[MQ]}{[M] \cdot [Q]} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M] \cdot [Q]},$$

откуда

$$[M] \cdot (1 + K \cdot [Q]) = [M]_0$$

и

$$[M] = \frac{[M]_0}{(1 + K \cdot [Q])}$$

Вводится условие, что спектры поглощения М и MQ совпадают, и значения  $\epsilon_M$  и  $\epsilon_{MQ}$  равны. В этом случае

$$I_{\text{погл}}^M = I_{\text{погл}}^{MQ}$$

Поскольку

$$I_{\text{фл}}^0 = \alpha \cdot [M^*]$$

$$I_{\text{фл}} = \alpha \cdot [M^*] \checkmark$$

то

$$\frac{I_{\text{фл}}^0}{I_{\text{фл}}} = 1 + K \cdot [Q] \quad (2)$$

и при этом  $\tau_S^*$  остается неизменным.

Этот случай тушения флуоресценции называется тушением 2-го рода, или статическим тушением.

В общем случае тушения 1-го и 2-го рода выражения для падения интенсивности флуоресценции и сокращения времени жизни имеют вид (3) и (4)

$$\frac{\Gamma_{\text{фл}}^0}{I_{\text{фл}}} = (1 + K \cdot [Q])(1 + k_{\text{туш}} \cdot \tau_S^* \cdot [Q]) \quad (3)$$

$$\frac{\tau_S^*}{\tau_S^{*\checkmark}} = 1 + k_{\text{туш}} \cdot \tau_S^* \cdot [Q] \quad (4)$$

Выражение (3) может быть преобразовано к виду (5)

$$\frac{\Gamma_{\text{фл}}^0}{I_{\text{фл}}} = 1 + (K + k_{\text{туш}} \cdot \tau_S^*)[Q] + K \cdot k_{\text{туш}} \cdot \tau_S^* \cdot [Q]^2 \quad (5)$$

При выполнении условия

$$(K + k_{\text{туш}} \cdot \tau_S^*) \gg K \cdot k_{\text{туш}} \cdot \tau_S^* \cdot [Q]$$

выражение (5) запишется в виде (6)

$$\frac{\Gamma_{\text{фл}}^0}{I_{\text{фл}}} = 1 + (K + k_{\text{туш}} \cdot \tau_S^*) \cdot [Q] \quad (6)$$

Значения  $(K + k_{\text{туш}} \cdot \tau_S^*)$  находят из тангенса угла ( $\alpha$ ) наклона прямой в координатах  $\Gamma_{\text{фл}}^0 / I_{\text{фл}}$  и  $[Q]$ .

### 1.2.2. Безызлучательные процессы дезактивации электронно-возбуждённых состояний

После поглощения кванта света возбуждённая молекула теряет свою энергию не только в результате излучательных процессов, но и путем безызлучательных переходов, которые включают внутреннюю и интеркомбинационную конверсии. **Внутренняя конверсия** (ВК) - безызлучательный переход между состояниями одной мультиплетности ( $S_n \rightarrow S_1, S_1 \rightarrow S_0; T_n \rightarrow T_1$ )

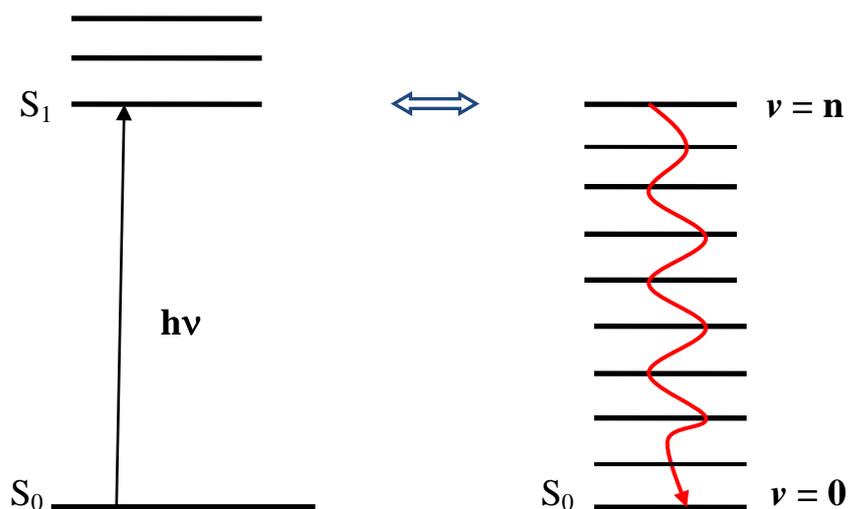


Рис. 1.23. Схема процесса внутренней конверсии.

Процесс внутренней конверсии (рис. 1.23) включает изоэнергетический переход  $S_1 (v = 0) \rightarrow S_0 (v = n)$  - горячее состояние, за которым следует процесс колебательной релаксации  $S_0 (v = n) \rightarrow S_0 (v = 0)$  - остывание.

Происхождение внутренней конверсии представлено на рис. 1.24.

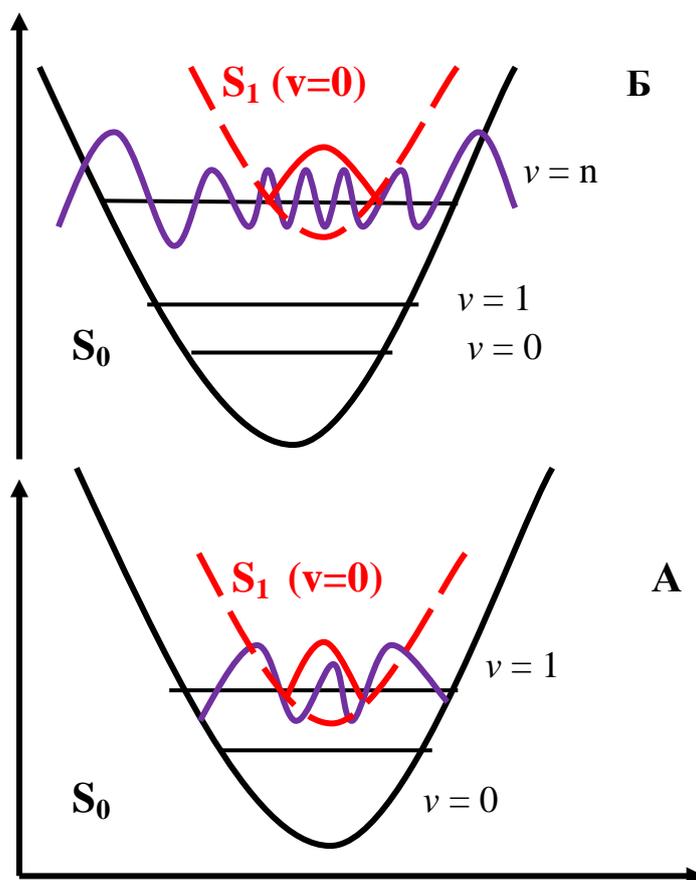


Рис. 1.24. Вид **колебательных** волновых функций.

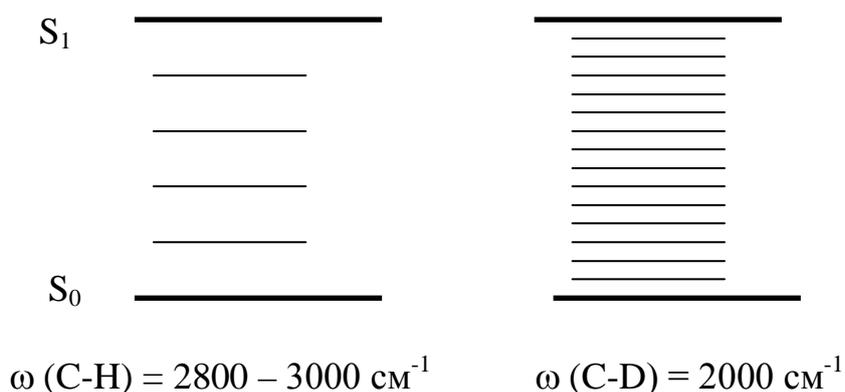
Перекрытие колебательных волновых функций для **A** будет сильнее, чем для **B**. Константа скорости  $k_{\text{вк}}$  внутренней конверсии пропорциональна произведению величины перекрытия колебательных волновых функций

$$k_{\text{вк}} \sim (\langle \rho \chi_{1i} | \chi_{2j} \rangle)^2$$

- колебательный интеграл перекрытия (фактор Франка-Кондона). Следовательно, процесс внутренней конверсии для **A** протекает быстрее и эффективнее, чем для **B**.

**Правило энергетического интервала:** чем меньше разность энергий  $S_1$  и  $S_0$  состояний, тем быстрее внутренняя конверсия, т.к. перекрытие колебательных волновых функций в  $S_1$  и  $S_0$  будет сильнее.

### Эффект дейтерирования



Перекрытие колебательных волновых функций для C-H будет лучше, чем для C-D.

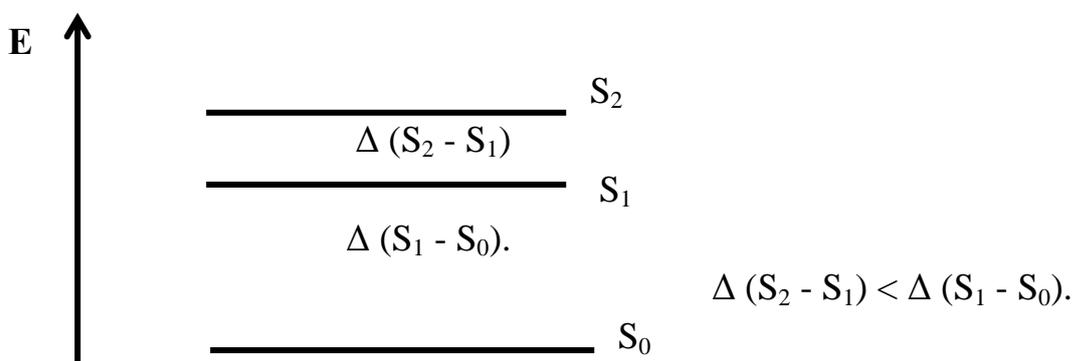
**Правило Вавилова** - спектр флуоресценции не зависит от длины волны возбуждения. Это значит, что флуоресценция происходит только из  $S_1^*$  - состояния. Безызлучательный переход  $S_2 \rightarrow S_1$  происходит очень эффективно и подавляет возможную флуоресценцию из  $S_2 \rightarrow S_0$ . Исключение - Азулен, где расстояние (по энергии) между  $S_2$  и  $S_1$  больше, чем для других известных соединений.

### Факторы, ограничивающие скорость безызлучательных переходов:

1. Спиновый запрет.
2. Величина энергетического интервала.

Для большинства молекул органических соединений, имеющих  $S_1$  и  $S_2$  возбужденные состояния, флуоресценция имеет место в результате  $S_1 \rightarrow S_0$

перехода. Переходы  $S_2 \rightarrow S_1$  являются безызлучательными. Это является следствием того, что  $\Delta(S_2 - S_1) < \Delta(S_1 - S_0)$



Исключение составляет Азулен, для которого  $\Delta(S_2 - S_1) > \Delta(S_1 - S_0)$ .

Важно отметить, что процесс безызлучательной конверсии имеет место тогда, когда молекулы флуорофора окружены молекулами среды, служащими акцепторами колебательной энергии. В противном случае (процесс протекает в вакууме) переходы между колебательными уровнями являются радиационными.

***Интеркомбинационная конверсия. Триpletное состояние.  
Мультиплетность***

Для большинства молекул органических веществ основное состояние – синглетное. Определим мультиплетность  $M$  как  $2S + 1$ . Для  $S = 0$  (суммарный спин)  $M = 1$ , тогда как для  $S = 1$  мультиплетность  $M = 3$  (триpletное состояние). При поглощении света возможно образование как синглетно-возбужденного  $S_1$ , так и триpletного  $T_1$  состояний. Т.о. в молекулах имеется одно основное состояние  $S_0$  и два различающихся по мультиплетности возбужденных состояния  $S_1$  и  $T_1$ . Вообще говоря, возбужденных состояний существует несколько  $S_1, T_1, S_2, T_2 \dots S_n, T_n$ .

*Интеркомбинационной конверсией* называется безызлучательный переход между состояниями различной мультиплетности,  $S$  и  $T$ .

На рис. 1.25 приведена упрощенная (3-х уровневая) схема фотопроцессов, где  $k_{ST}$  и  $k_{TS}$  константы скорости переходов  $S^* \rightarrow T_1$  и  $T_1 \rightarrow S_0$ , соответственно.

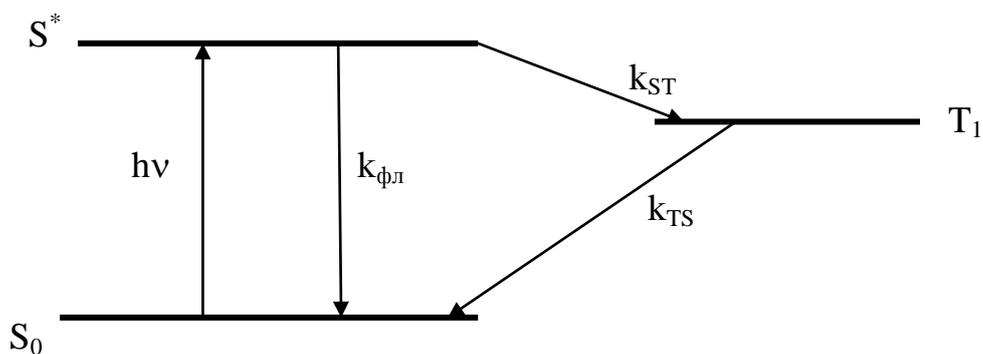


Рис. 1.25. Упрощенная (3-х уровневая) схема фотопроцессов.

Квантовый выход интеркомбинационной конверсии определяется как

$$\varphi_{ST} = k_{ST} / (k_{\text{фл}} + k_{ST})$$

$$0 \leq \varphi_{ST} \leq 1.$$

В триплетном состоянии молекулы проявляют способность к поглощению света (триплет-триплетное поглощение). Триплет-триплет поглощение обусловлено переходами между нижним  $T_1$  состоянием и последующими  $T_2$  и  $T_3$  состояниями (рис. 1.26)

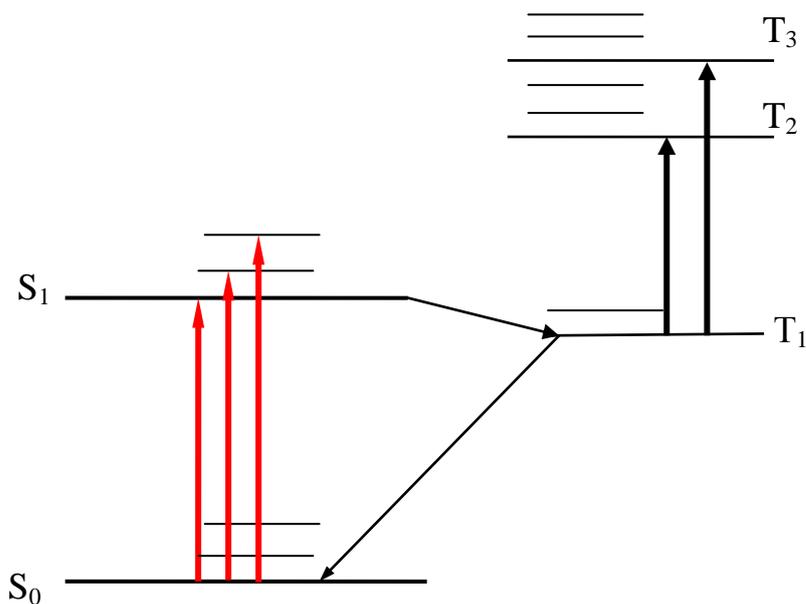


Рис. 1.26. Относительное расположение уровней энергии  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  и переходы между ними.

На рис. 1.27 праведен спектр триплет-триплетного поглощения антрацена.

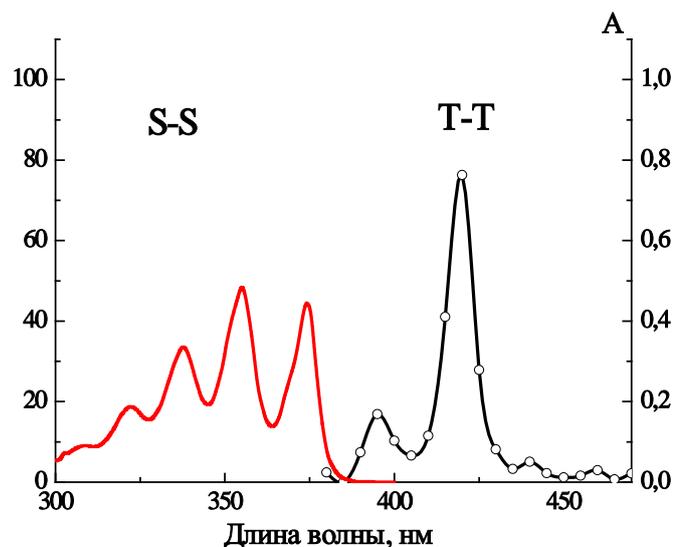


Рис. 1.27. Спектр основного (S-S) и триплет-триплетного (T-T) поглощения антрацена в толуоле.

Различают два типа интеркомбинационных переходов:

- 1)  $S_1 \rightarrow T_1$  - процесс интеркомбинационной конверсии;
- 2)  $T_1 \rightarrow S_0$  - процесс интеркомбинационной деградации.

Интеркомбинационные переходы можно представить в виде последовательности следующих стадий:

$S_1 (v = n) \rightarrow S_1 (v = 0)$  - колебательная релаксация

$S_1 (v = 0) \rightarrow T_1 (v = n)$  - интеркомбинационный переход

$T_1 (v = n) \rightarrow T_1 (v = 0)$  - колебательная релаксация

$T_1 (v = 0) \rightarrow S_0 (v = n)$  - интеркомбинационный переход

$S_0 (v = n) \rightarrow S_0 (v = 0)$  - колебательная релаксация

Поскольку  $\Delta E (S_1 - T_1) \ll \Delta E (S_1 - S_0)$ , то можно было бы ожидать очень эффективного процесса интеркомбинационной конверсии. Однако спиновый запрет ограничивает скорость, и, следовательно, интеркомбинационный переход конкурирует с внутренней конверсией и флуоресценцией.

Синглет-триплетные переходы происходят в результате спин-орбитального взаимодействия.

**Заселение T-состояния происходит 2-я путями:**

1.  $S_0 \rightarrow T$  - при поглощении света.
2.  $S^* \rightarrow T$  - безызлучательный переход.

Путь 1 - мало вероятен из-за спинового запрета.

Для  $S_0 \rightarrow T$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$  переход)  $\epsilon_{\text{макс}}$  имеет порядок  $10^{-5} - 10^{-6}$  л. моль<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>,

тогда как для  $S_0 \rightarrow T$  ( $n \rightarrow \pi^*$  переход)  $\varepsilon_{\text{макс}} = 10^2 - 10^{-1}$  л. моль<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>.  
 $S_0 \rightarrow T$  переход облегчается в присутствии тяжелых атомов.

Путь 2 - также запрещен по спину, однако более вероятен.

**Рассмотрим путь 2.  $S^* \rightarrow T$  - безызлучательный переход.**

Волновая функция для триплетного состояния представляется в виде

$$\Psi_T = \Psi_T^0 + \lambda \Psi_S^0,$$

где  $\Psi_T^0$  и  $\Psi_S^0$  - волновые функции "чистых" триплетных и синглетных состояний, где  $\lambda$  отражает вклад синглетного состояния в триплетную волновую функцию

$$\lambda = \left| \frac{\int \Psi_T^0 H_{SO} \Psi_S^0 d\tau}{E_{T1} - E_{S1}} \right|,$$

$H_{SO}$  - оператор спин-орбитального взаимодействия

$$\hat{H}_{SO} = \xi (\hat{L} \hat{S}),$$

$L$  и  $S$  - операторы орбитального момента количества движения электрона и спинового момента,  $\xi$  - константа спин-орбитального взаимодействия, пропорциональная заряду ядра.

**Таким образом, синглет-триплетный переход тем вероятнее, чем больше  $\xi$  и меньше  $(E_{T1} - E_{S1})$ .**

В таблице 3 приведены параметры спин-орбитального взаимодействия.

Таблица 3.

Параметры спин-орбитального взаимодействия

Элемент	Заряд ядра $Z$	Константа $\xi$ (ккал моль <sup>-1</sup> )
H	1	<0,1
C	6	0,1
N	7	0,2
O	8	0,4
F	9	0,8
Cl	17	2
Br	35	7
I	53	14

Спин-орбитальное взаимодействие обуславливает магнитную силу (следствие орбитального движения электрона), способную изменить направление магнитного момента спина электрона.

Интеркомбинационная конверсия для  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов:

$S^*(n, \pi^*) \rightarrow T(\pi, \pi^*)$  переход разрешен

$S^*(\pi, \pi^*) \rightarrow T(\pi, \pi^*)$  переход запрещен

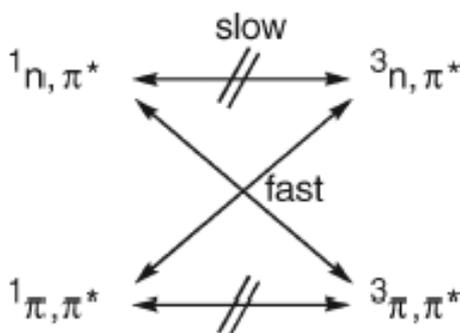
Таблица 4.

Таблица значений квантового выхода интеркомбинационной конверсии,  $\Phi_{ST}$

Молекула (Конфигурация $S_1$ )	$\Phi_{ST}$
Бензол ( $\pi, \pi^*$ )	0,25
1,3 -диметилбензол ( $\pi, \pi^*$ )	0,65
Антрацен ( $\pi, \pi^*$ )	0,30
Тетрацен ( $\pi, \pi^*$ )	0,65
Пентацен ( $\pi, \pi^*$ )	0,15
Ацетон ( $n, \pi^*$ )	~1,0
Биацетил ( $n, \pi^*$ )	~1,0
Бензофенон ( $n, \pi^*$ )	~1,0

Спин-запрещенный переход имеет место, если сохраняется полный момент количества движения (орбитальное и спиновое).

**Правило Эль-Саяда интеркомбинационных  $\pi\text{-}\pi^*$  и  $n\text{-}\pi^*$  переходов:**



На рис. 1.28 приведена диаграмма Яблонского, описывающая внутримолекулярные фотофизические процессы, протекающие в многоатомных молекулах.

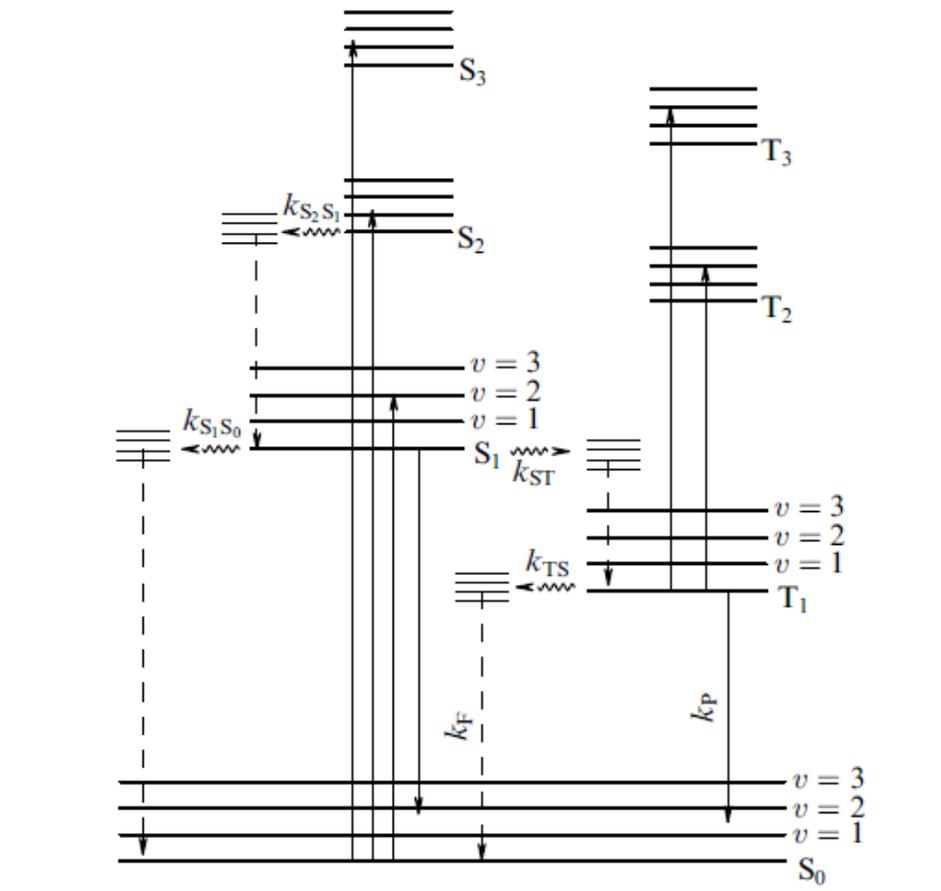


Рис. 1.28. Диаграмма Яблонского.

## Литература

1. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
2. Введение в фотохимию органических соединений /Под ред. Г.О. Беккера. - Л.: Химия, 1976.
3. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. – М.: Мир, 1968
4. Турро Н. Молекулярная фотохимия. – М.: Мир, 1967.
5. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967.
6. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972.
7. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986.
8. Капинус Е.И. Фотоника молекулярных комплексов. – Киев: Науков Думка, 1988.
9. Орчин М., Джаффе Г. Разрыхляющие орбитали. – М.: Мир, 1969.
- 10.Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. – М.: Мир, 1972.
- 11.Von Bunau G., Wolf T. – Photochemie. VCH. 1987.
- 12.Turro N.J., Ramamurty V., Scaiano J.C.- Modern molecular photochemisry of organic molecules.- University of science books, 2009
- 13.Turro N.J., Ramamurty V., Scaiano J.C. – Principles of molecular photochemistry. An introduction.- University of science books, 2009

## Содержание

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	2
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>Глава 1. Фотофизические процессы</b> .....	6
1.1. Поглощение света. Образование электронно-возбужденных состояний...	6
1.1.1. Количественная мера поглощенного света.....	7
1.1.2. Основы теории поглощения света.....	12
1.2. Процессы диссипации (деградации) энергии электронно-возбужденных состояний.....	25
1.2.1. Излучательные переходы: флуоресценция и фосфоресценция.....	25
1.2.2. Безызлучательные процессы дезактивации электронно-возбуждённых состояний.....	40