

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.194:535.37

DOI: 10.17223/00213411/68/8/10

### **О физических механизмах формирования и особенностях интерпретации Стоксова сдвига в молекулах органических соединений\***

Г.В. Майер<sup>1</sup>, О.Н. Чайковская<sup>1</sup>, О.К. Базыль<sup>1</sup>, Е.Н. Бочарникова<sup>1</sup>, Н.П. Безлепкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Рассматриваются особенности протекания совокупности процессов электронной релаксации и безызлучательной конверсии в результате поглощения света в молекулах органических соединений. Обсуждается физический механизм флуоресценции как спонтанного излучения из равновесного состояния. На примере ряда органических молекул (анилин, сульфаниламид и сульфагуанидин) проводится обсуждение особенностей формирования и интерпретации Стоксова сдвига. Предлагается отнесение электронного зарядового распределения к физическому проявлению волн де Броиля.

**Ключевые слова:** Стоксов сдвиг, поглощение, спонтанное испускание, флуоресценция, зарядовое распределение, волны де Броиля, анилин, сульфаниламид, сульфагуанидин.

#### Введение

Сравнительное исследование спектров поглощения и люминесценции органических молекул позволяет установить физические механизмы и закономерности преобразования поглощенной энергии электромагнитного поля. Одной из интегральных величин, характеризующих степень трансформации поглощенной световой энергии, является Стоксов сдвиг, канонически определяемый как разность максимумов спектра поглощения (спектра возбуждения флуоресценции) и флуоресценции (как правило, выраженных  $\text{см}^{-1}$ ). При этом нередко при интерпретации Стоксова сдвига неявно предполагается, что поглощение и флуоресценция осуществляются с участием одного и того же электронно-возбужденного состояния, что далеко не всегда является верным и может приводить к неоднозначной интерпретации и определению величины Стоксова сдвига.

Большая величина Стоксова сдвига позволяет разделить возбуждающий и испускаемый оптические сигналы, что обуславливает широкое применение таких систем в технических устройствах лазерной физики, флуоресцентной микроскопии, в биомедицинских исследованиях, инициирует создание органических люминофоров с аномально большим Стоксовым сдвигом [1]. В этой связи актуальными являются исследования элементарных релаксационных процессов, влияющих на величину Стоксова сдвига. В частности, в работе [2] достаточно подробно рассмотрены примеры фотохимических процессов, влияющих на величины Стоксова сдвига в органических соединениях. В настоящей публикации предлагается рассмотрение физических аспектов внутримолекулярных релаксационных процессов, особенностей электронных зарядовых распределений и некоторых вопросов применения квантово-химических расчетов при интерпретации Стоксова сдвига в молекулах органических соединений.

Спектр поглощения (рис. 1, переход 1) образуется вынужденным переходом в адиабатическое чисто-спиновое синглетное состояние, являющееся суперпозицией стационарных состояний молекулы [3, 4], или, в общем случае, в совокупность таких адиабатических состояний. При этом максимум спектра поглощения формируется франк-кондоносским переходом из основного стационарного  $S_0$ -состояния в состояние  $S_n^*$  (рис. 1).

Отметим очень важное, не всегда в явном виде учитываемое общее обстоятельство: для стационарных состояний любых квантовых систем (а не только простейших, таких как атом водорода, для которого Н. Бором хорошо разработаны общетеоретические представления) должны в принципе выполняться условия квантования, в соответствии с которыми на длине окружности, соответствующей орбите электрона, должно укладываться целое число длин волн де Броиля [5].

\* Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (№ FSWM-2025-0007).