

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. Майер¹, О.Н. Чайковская¹, О.К. Базыль¹, Е.Н. Бочарникова¹, Н.П. Безлепкина¹¹ *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 сульфатуанидин) проводится обсуждение особенностей формирования и интерпретации Стоксова сдвига. Предлагается отнесение электронного зарядового распределения к физическому проявлению волн де Бройля.

Ключевые слова: Стоксов сдвиг, поглощение, спонтанное испускание, флуоресценция, зарядовое распределение, волны де Бройля, анилин, сульфаниламид, сульфатуанидин.

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 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-кондоновским 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 Бройля [5].

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