

Н. А. Борисевич

**ВОЗБУЖДЕННЫЕ
СОСТОЯНИЯ
СЛОЖНЫХ
МОЛЕКУЛ
В ГАЗОВОЙ
ФАЗЕ**



196
75
БВ 957

Н. А. БОРИСЕВИЧ

**ВОЗБУЖДЕННЫЕ
СОСТОЯНИЯ
СЛОЖНЫХ
МОЛЕКУЛ
В ГАЗОВОЙ
ФАЗЕ**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА И ТЕХНИКА“
МИНСК 1967**

В монографии изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований электронных возбужденных состояний сложных и полусложных молекул. Особое внимание уделено рассмотрению влияния на эти состояния запаса колебательной энергии возбужденных молекул, столкновений с другими молекулами и внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии по степеням свободы. В основном использовались данные по спектрально-люминесцентным характеристикам молекул в газовой фазе, позволяющим получить обширную информацию о свойствах возбужденных состояний.

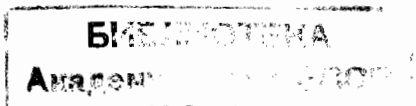
Монография рассчитана на научных сотрудников, работающих в области спектроскопии, люминесценции и смежных областях, а также на студентов — физиков и химиков старших курсов вузов.

Рис. 72, табл. 12, библиогр. 260 назв.

Редактор
академик АН БССР М. А. ЕЛЬШЕВИЧ

2-3-4
80-67

ББ $\frac{67}{951}$



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
-----------------------	---

ГЛАВА ПЕРВАЯ

Общие вопросы спектроскопии

§ 1. Уровни энергии и спектры	7
§ 2. Заселенность уровней	14
§ 3. Вероятности оптических переходов	20
§ 4. Мощность испускания и поглощения	32
§ 5. Коэффициент поглощения	36
§ 6. Тепловое испускание и люминесценция	40
§ 7. Сила осциллятора	44
§ 8. Длительность возбужденных состояний	48
§ 9. Выход люминесценции	55

ГЛАВА ВТОРАЯ

Электронные спектры молекул

§ 10. Образование электронных полос поглощения и люминесценции	63
§ 11. Связь между полосами люминесценции и поглощения	72
§ 12. Примеры электронных спектров молекул	78
§ 13. Зависимость электронных спектров от запаса колебательной энергии молекул	86

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

Статистический характер процессов поглощения и испускания

§ 14. Эффективная энергия возбуждения	105
§ 15. Средние энергии молекул, уходящих из возбужденного состояния	123
§ 16. Средние энергии комбинирующих состояний	131

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

Температура возбужденных молекул

§ 17. Универсальное соотношение между спектрами люминесценции и поглощения	136
§ 18. Определение температуры возбужденных молекул паров	143
§ 19. Зависимость температуры возбужденных молекул от величины возбуждающего кванта и метод определения теплоемкости паров	151

ГЛАВА ПЯТАЯ

Выход и длительность люминесценции

§ 20.	Аналитические выражения для квантового выхода и длительности флуоресценции разреженных паров	159
§ 21.	Зависимость квантового выхода флуоресценции от частоты возбуждающего излучения	169
§ 22.	Время жизни возбужденных молекул	172
§ 23.	Антистоксова флуоресценция	179
§ 24.	Температурное тушение и зависимость выхода от общего запаса колебательной энергии возбужденных молекул	196
§ 25.	Влияние запаса колебательной энергии возбужденных молекул на вероятности излучательных и безызлучательных переходов	205

ГЛАВА ШЕСТАЯ

Обмен энергией между возбужденными молекулами и молекулами посторонних газов

§ 26.	Усиление флуоресценции паров посторонними газами	218
§ 27.	Ослабление флуоресценции паров посторонними газами	224
§ 28.	Частота инверсии	233
	Литература	241

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография содержит основные результаты спектрально-люминесцентных исследований возбужденных состояний сложных и полусложных молекул в газовой фазе.

В конденсированных средах свойства возбужденных электронно-колебательных состояний в значительной мере определяются взаимодействием испускающих и поглощающих молекул со средой. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям происходит быстрый обмен колебательной энергией возбужденных молекул с молекулами среды. Поэтому спектр флуоресценции, квантовый выход и длительность возбужденного состояния молекул не зависят от энергии поглощенного кванта. Хотя на эти характеристики оказывает влияние температура, однако с изменением температуры изменяется не только запас колебательной энергии возбужденных молекул, но и их взаимодействие с окружающей средой. В результате физ анализа спектрально-люминесцентных характеристик молекул в конденсированных средах нельзя извлечь значительной информации об электронно-колебательных состояниях свободных возбужденных молекул.

В разреженных газах или парах (время свободного пробега молекул больше времени жизни возбужденного состояния) возбужденные молекулы практически не испытывают внешних воздействий. Благодаря этому процессы, протекающие в возбужденном состоянии, можно наблюдать в «чистом» виде. Так, колебательная энергия, приобретенная молекулой в процессе поглощения, сохраняется в ней в течение времени жизни в возбужденном состоянии. Это приводит к сильной зависимости спектров флуоресценции, квантового выхода, длительности возбужденного состояния и других характеристик молекул в газовой фазе от энергии поглощенного кванта. Из анализа этих зависимостей можно получить важные сведения о различных внутримолекулярных процессах, протекающих в возбужденных

молекулах (перераспределении колебательной энергии по степеням свободы, путях дезактивации возбужденных состояний и т. д.). С другой стороны, добавляя к парам тот или иной посторонний газ при различных давлениях, можно изменять характер и величину воздействий на возбужденные молекулы. Растворы в этом смысле следует рассматривать как предельный случай. По мере повышения собственного давления газов или паров становится возможным изучение взаимодействия идентичных молекул. Этими особенностями газообразного состояния и определяются пути изучения возбужденных электронно-колебательных состояний молекул.

Систематические исследования многоатомных молекул в газовой фазе в указанном направлении были начаты в 30-х годах А. Н. Терениным и Б. С. Непорентом. Состояние вопроса к 1936 г. отражено в обзорной работе А. Н. Теренина [1]. Роли колебательной энергии в люминесценции сложных молекул в газовой фазе посвящен обзор Б. С. Непорента и Б. И. Степанова [2], опубликованный в 1951 г. В 1955 г. вышла из печати монография Б. И. Степанова «Люминесценция сложных молекул» [3], в которой рассмотрены отдельные вопросы спектроскопии и люминесценции молекул в газовой фазе. В настоящей монографии особое внимание уделено работам, выполненным в этом направлении в последнее десятилетие.

В первой главе монографии изложены общие вопросы спектроскопии в той мере, насколько это необходимо для понимания основного материала, содержащегося в пяти последующих главах работы. Более подробное изложение общих вопросов спектроскопии читатель найдет, например, в книгах М. А. Ельяшевича «Атомная и молекулярная спектроскопия» [4], Б. И. Степанова и В. П. Грибковского «Введение в теорию люминесценции» [5].

Автор приносит искреннюю благодарность Б. С. Непоренту и Б. И. Степанову за плодотворные дискуссии и постоянный интерес к работе, В. В. Грузинскому, В. П. Клочкову и В. А. Толкачеву, прочитавшим всю рукопись, за ценные замечания.