

Додатки. Зміст

1. **Лекція 2.** Корпускулярно-хвильовий дуалізм. Основи квантової теорії
2. **Додаток до розділу 8-1.** Аномальна флуоресценція поліметинових барвників
3. **Додаток до розділу 8-2.** Квазірівноважні процеси релаксації збудження в молекулярних системах
- Додаток 4. Фундаментальні константи та деякі важливі фізичні величини
- Додаток 5. Грецький алфавіт
- Додаток 6. Латинський алфавіт
- Додаток 7. Англійський алфавіт
- Додаток 8. Порядок заповнення електронних оболонок в атомах

Лекція 2. Корпускулярно-хвильовий дуалізм. Основи квантової теорії

Зміст

1. Квантова гіпотеза. Формула Планка.
2. Зовнішній фотоэффект і його закони
3. Маса і імпульс фотона. Тиск світла.
4. Ефект Комптона
5. Досліди Резерфорда. Ядерна модель атома
6. Спектри випромінювання атомів
7. Теорія Бора
8. Дослід Франка і Герца
9. Формула де-Бройля
10. Співвідношення невизначеностей.
11. Хвильова функція
12. Рівняння Шредінгера

Основний текст спецкурсу «Фотохімічна дія світла» (інша назва «Квантова теорія молекул») передбачає, що студенти вже пройшли курс «Квантова механіка». Проте бувають випадки, коли студенти ще не знайомі з квантовою механікою. В такому разі вводиться дана лекція. Її призначення полягає в тому, щоб дати вступні поняття з квантової механіки для розуміння подальшого матеріалу спецкурсу. Її можна прочитати після вступної лекції, перед лекціями, які відповідають розділу 2.

Квантова гіпотеза. Формула Планка.

Вивчаючи тему «Квантова оптика» в загальному курсі фізики, ми побачили, що спектр випромінювання абсолютно чорного тіла описується функцією Кірхгофа, явний вигляд якої до кінця XIX століття не був відомий.

Вперше функцію Кірхгофа знайшов М.Планк в 1900 р.

Планк припустив, що випромінює система лінійних гармонічних осциляторів з найрізноманітнішими частотами. Середнє значення енергії осцилятора $\langle \varepsilon_\nu \rangle$. Тоді за Планком

$$r_{\nu,T}^* = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \langle \varepsilon_\nu \rangle$$

Правильний вираз вдалось знайти на основі квантової гіпотези, яка зовсім непритаманна класичній фізиці, де енергію системи можна змінювати неперервно.

За квантовою гіпотезою Планка енергія ε_ν осцилятора може набувати лише певних дискретних значень, які дорівнюють цілому числу елементарних порцій – квантів енергії: $\varepsilon_\nu = n \cdot \varepsilon_{\nu_0}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Вираз для $\langle \varepsilon_\nu \rangle$ Планк отримав у вигляді:

$$\langle \varepsilon_\nu \rangle = \frac{\varepsilon_{\nu_0}}{e^{\frac{\varepsilon_{\nu_0}}{kT}} - 1}$$

Виходячи з формули Віна, Планк знайшов $\varepsilon_{\nu_0} = h\nu$. Пізніше величина h названа сталою Планка.

Величина сталої Планка $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Остаточно

$$r_{\nu,T}^* = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}; \quad r_{\lambda,T}^* = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}.$$

З цієї формули легко отримати закон Стефана-Больцмана для інтегральної випромінювальної здатності абсолютно чорного тіла

$$R_T^* = \sigma T^4,$$

причому величина сталої Стефана-Больцмана

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,67032 \cdot 10^{-8} \frac{Вт}{м^2 K^4}$$

Для закону зміщення Віна ($\lambda_m T = b = 2,89782 \cdot 10^{-3}$ м·К)

$$\lambda_m = \frac{hc}{4,965 \cdot kT} = \frac{b}{T}$$

Зовнішній фотоелектричний ефект і його закони

Фотоелектричний ефект – це вибивання електронів з речовини під дією світла.

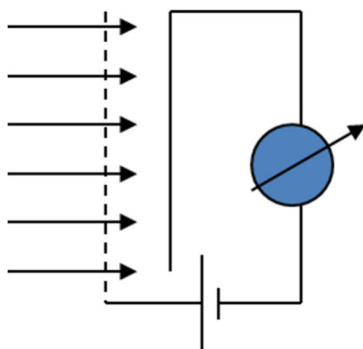
Розрізняють

- 1) зовнішній фотоелектричний ефект – вибивання електронів з речовини під дією світла;
- 2) внутрішній фотоелектричний ефект, при якому відбувається лише збільшення кількості вільних електронів всередині речовини;
- 3) фотогальванічний ефект, при якому на межі поділу двох речовин під дією світла виникає ЕРС;
- 4) фотоелектричний ефект в газі – фотоіонізація атомів і молекул.

Зовнішній фотоелектричний ефект відкрив Г.Герц в 1887 р. Він досліджував електричний розряд між електродами і помітив, що при освітленні електрода розряд з'являється при меншій різниці потенціалів між електродами.

Дослідження фотоелектричного ефекту здійснив Столетов в 1888-1889 рр.

В його експериментальній установці використано сітку з міді і суцільну пластинку з цинку. При освітленні пластини в електричному колі виникає струм. Столетов зробив висновки:

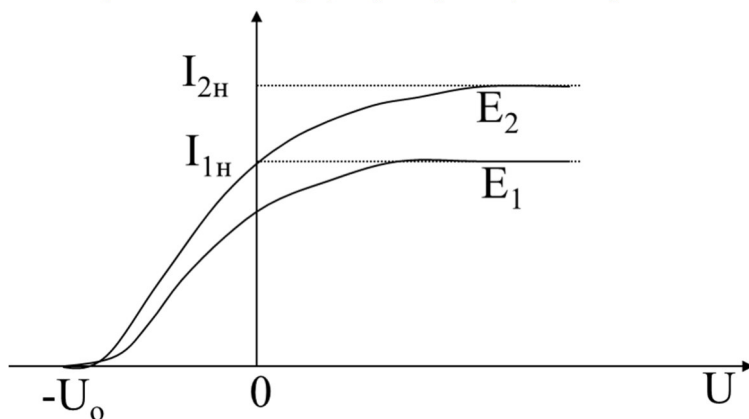


Експериментальна установка Столетова.

1. Найбільшу дію чинять УФ хвилі.
2. Струм росте зі збільшенням освітленості.
3. Заряди, які вириваються під дією світла, мають від'ємний знак.

В 1899 Р. Леннард і Томпсон знайшли питомий заряд (e/m) і довели, що вилітають електрони.

Досліджуючи вольт-амперну характеристику, Леннард і Томпсон показали, що вона має вигляд:



Вольт-амперна характеристика зовнішнього фотоелектричного ефекту.

Закони фотоелектричного ефекту:

1. (Столетов) При фіксованій частоті світла кількість фотоелектронів, що вириваються з катода в одиницю часу, пропорційна до інтенсивності світла: $I_n = \gamma E$.

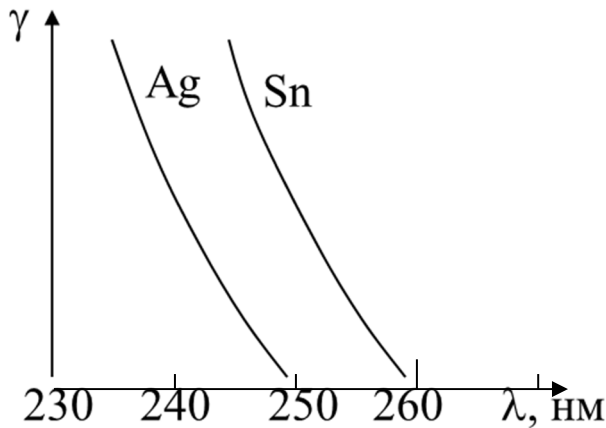
2. Максимальна початкова швидкість фотоелектронів не залежить від інтенсивності падаючого світла, а визначається лише його частотою, кінетична енергія пропорційна частоті.

3. Для кожної речовини існує “червона межа” фотоелектричного ефекту, тобто λ_{\max} . Величина λ_{\max} залежить від хімічної природи речовини.

Починаючи з “червоної межі”, зі зменшенням λ зростає чутливість фотокатода.

Зовнішній фотоелектричний ефект безінерційний, $\tau \leq 10^{-9}$ с.

А.Ейнштейн в 1905 р. показав, що явище фотоелектричного ефекту і його закономірності можна пояснити на основі квантової теорії.



Спектральна чутливість фотокатода.

Згідно з його теорією світло не лише випромінюється, а й поглинається квантами, які отримали назву “**фотони**”.

За Ейнштейном кожен квант поглинається одним електроном, тому кількість фотоелектронів пропорційна кількості поглинутих фотонів (I з-н фотоелектру). Безінерційність – передача енергії від фотона електрону відбувається миттєво.

Енергія фотона йде на виконання роботи виходу A з речовини і на кінетичну енергію електрона:

$$h\nu = A + \frac{mv_{\max}^2}{2}$$

При цьому v_{\max} не залежить від інтенсивності світла (II з-н ФЕ). При $\nu = \nu_{\min}$ кінетична енергія дорівнює нулю.

Отже $\frac{hc}{\lambda_{\max}} = A$ - залежить від хімічного складу речовини.

Якщо створити поле, що затримує електрони, фотострум буде зменшуватись і при U_0 фотострум $I = 0$. Величина U_0 називається затримуючим потенціалом.

$$eU_0 = \frac{mv_{\max}^2}{2}$$

$$h\nu = A + eU_0 = h\nu_{\min} + eU_0 \Rightarrow eU_0 = h(\nu - \nu_{\min})$$

Маса і імпульс фотона. Тиск світла.

З теорії відносності відомо, що

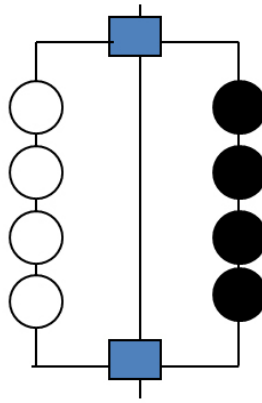
$$m_\delta = \frac{h\nu}{c^2}, \quad p_\gamma = \frac{h\nu}{c} = m_\delta c = \frac{h}{\lambda} = \frac{hk}{2\pi} = \hbar k.$$

Величина $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Імпульс – векторна величина з напрямком руху фотона, який характеризується хвильовим вектором \vec{k} .

Підтвердження наявності у фотона маси, енергії та імпульсу є тиск світла, який вперше в 1901 р. виявив П.М.Лебедев.

П.М.Лебедев використав крутильні терези з тонкими кружками, зліва дзеркальними, справа – чорними (рисунок). Тиск на дзеркальні кружечки в 2 рази більший, ніж на чорні (в цьому випадку немає відбивання). При ударі кожен фотон передає свій імпульс.



Установка Лебедева для вимірювання тиску світла

Якщо коефіцієнт відбивання позначити буквою ρ , то $N\rho$ фотонів відбивається, а $(1-\rho)N$ поглинається. Фотони при відбиванні та поглинанні передають імпульс

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta t} = \rho N \frac{2h\nu}{c} \cos i, \quad \frac{\Delta p_2}{\Delta t} = (1-\rho)N \frac{h\nu}{c} \cos i$$

Тиск світла

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\Delta p}{S\Delta t} = \frac{\Delta p_1 + \Delta p_2}{S\Delta t} = (1+\rho) \frac{N}{S} \frac{h\nu}{c} \cos i$$

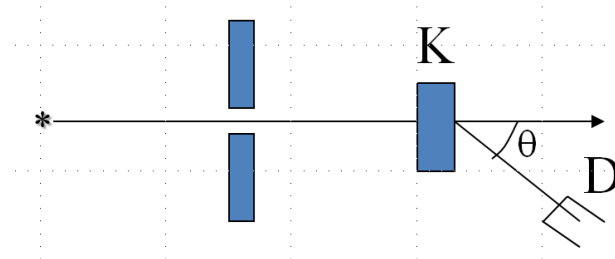
Оскільки

$$w = \frac{J}{c} = \frac{Nh\nu}{Sc}, \quad \text{то } P = w(1+\rho)\cos i.$$

В ясний сонячний день тиск світла при перпендикулярному падінні на поверхню складає $4 \cdot 10^{-6}$ Па.

Ефект Комптона

Якщо розсіяння рентгенівських променів на електронах (електрони в металі К слабо зв'язані) дослідив в 1921 р. А.Комптон.



Установка Комптона

Досліди показали, що довжина хвилі λ' розсіяного випромінювання більша за довжину хвилі падаючого випромінювання λ , причому

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad \text{де } \lambda_c = 2,4263 \cdot 10^{-12} \text{ м.}$$

Виведемо цю формулу. Фотон передає електрону енергію та імпульс.

$$m_0 c^2 + h\nu = c\sqrt{p_e^2 + m_0^2 c^2} + h\nu'$$

$$\frac{h\nu}{c} = p_e + \frac{h\nu'}{c} \quad \text{або } \vec{p}_\gamma = \vec{p}_e + \vec{p}'_\gamma$$

Звідси

$$\lambda - \lambda' = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos\theta) = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

Кінетична енергія електрона віддачі

$$E_k = (m - m_0)c^2 = h(\nu - \nu') = \frac{hc}{\lambda\lambda'}(\lambda' - \lambda) =$$

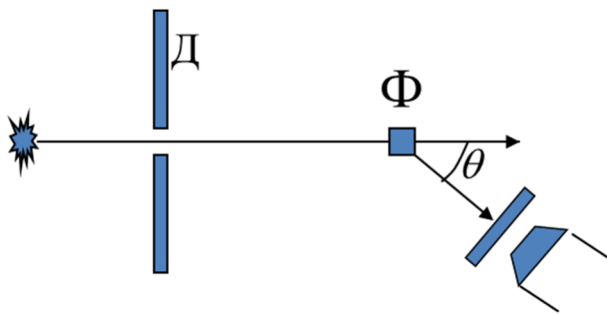
$$= \frac{hc}{\lambda} \frac{\Delta\lambda}{\lambda + \Delta\lambda} = h\nu \frac{2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2}}{\lambda + 2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

залежить від кута розсіювання.

Досліди Резерфорда. Ядерна модель атома

Вперше модель атома запропонував Дж.Томсон в 1903 р. Він вважав, що атом – це рівномірно заряджена куля з радіусом $r \sim 10^{-10} \text{ м} = 1 \text{ \AA}$, в середині якої коливається електрон. Модель пояснювала поляризацію атома, проте виявилась помилковою.

Для вияснення будови атома Е.Резерфорд досліджував розсіюння α -частинок (ядра ${}^4_2\text{He}$) в речовині. Потік α -частинок проходив через діафрагму Д і потрапляв на тонку золоту фольгу Ф ($10^{-6} \div 10^{-7} \text{ м}$). При проходженні через фольгу Ф α -частинки відхилялися на кут θ .



Досліди виявили, що основна маса α -частинок проходить через фольгу без розсіювання. Невелика частина α -частинок розсіюється на різні кути. При цьому є й великі ($150 \div 180^\circ$) кути розсіювання.

Резерфорд зробив висновки:

1. Оскільки основна частина α -частинок не розсіюється, то атом прозорий і частинки, на яких відбувається розсіювання, займають об'єм значно менший за атом.
2. Оскільки спостерігаються великі кути розсіювання α -частинок, то взаємодіють однойменно заряджені частинки, тобто, розсіювання відбувається на позитивно заряджених частинках.
3. Серед розсіяних частинок були лише α -частинки. Отже, маса частинок, на яких відбувається розсіювання, набагато більша m_α і через це вони не отримують прискорення.
4. Резерфорд розрахував розмір частинки, на якій розсіюється α -частинка.

Із закону збереження енергії α -частинки кінетична енергія перейде в потенціальну при лобовій зустрічі частинок:

Якщо для оцінки припустити, що $m_\alpha = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, $v_\alpha = 10^7 \text{ м/с}$, $q_\alpha = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, а заряд невідомої частинки мінімальний - $q_0 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, тоді $R = 1,4 \cdot 10^{-15} \text{ м}$.

В той же час радіус атома $r \approx 10^{-10} \text{ м}$. Отже, об'єм ядра значно менший, ніж атома.

Резерфорд провів розрахунки і показав, що кількість розсіяних під кутом θ α -частинок описується формулою:

$$dN = n \left(\frac{Qq_\alpha}{m_\alpha v_\alpha^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{4 \sin^4 \frac{\theta}{2}}, \text{ або } \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_\alpha Z_\alpha e^2}{2m_\alpha v_\alpha^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}, d\sigma = \frac{dN}{n}$$

Тут n – кількість частинок, які падають на фольгу в одиницю часу.

Отже, величина $\frac{dN}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \text{const}$ для певної речовини, що і було підтверджено в дослідах. Ця

формула дозволяє вимірювати заряд $Q = Z_\alpha e$.

Резерфорд зрозумів, що величина Z_α дорівнює порядковому номеру в таблиці хімічних елементів.

На підставі цих результатів Резерфорд в 1911 р. запропонував ядерну модель атома, згідно з якою ядро з розміром $10^{-14} \div 10^{-15} \text{ м}$ містить позитивний заряд $Z_\alpha e$ і практично всю масу атома. Навколо ядра в області $r \approx 10^{-10} \text{ м}$ по замкнених орбітах рухаються Z_α електронів з дуже малою масою.

Ядерна модель Резерфорда нагадує сонячну систему, тому її називають планетарною.

Ця модель має суттєві недоліки.

Електрон рухається з доцентровим прискоренням $a=v^2/r$. В такому разі заряджена частинка згідно з класичною теорією повинна випромінювати. Отже, з класичної точки зору електрон буде втрачати енергію і врешті повинен впасти на ядро. При цьому повинен існувати неперервний спектр випромінювання.

Насправді атом є стійкою системою, випромінює лише за певних умов, а випромінювання має лінійчатий спектр.

Відомості про випромінювання атома водню напередодні створення теорії Бора

В XIX сторіччі були проведені дослідження спектра випромінювання атома водню. В 1885 р. швейцар І.Бальмер встановив закон, який описує положення смуг випромінювання атома водню (656,285 нм, 656,273 нм, 486,133 нм, 434,047 нм, 410,174 нм, 397,007 нм, 388,906 нм тощо):

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad \lambda_0 = 365 \text{ нм}, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Цю формулу записують у вигляді

$$\frac{1}{\lambda} = R' \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad R' = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} - \text{стала Рідберга}$$

Оскільки $\nu = c/\lambda$, то

$$\nu = cR' \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} - \text{стала Рідберга}$$

Така залежність описує серію Бальмера. При $n \rightarrow \infty$ отримаємо межу серії: $\lambda_0 = 365 \text{ нм}$. На початку XX сторіччя знайдено ще кілька серій:

Серія Лаймана $\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots$ - ультрафіолет.

Серія Пашена $\nu = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6, \dots$ - ІЧ область.

Серія Брекета $\nu = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7, \dots$

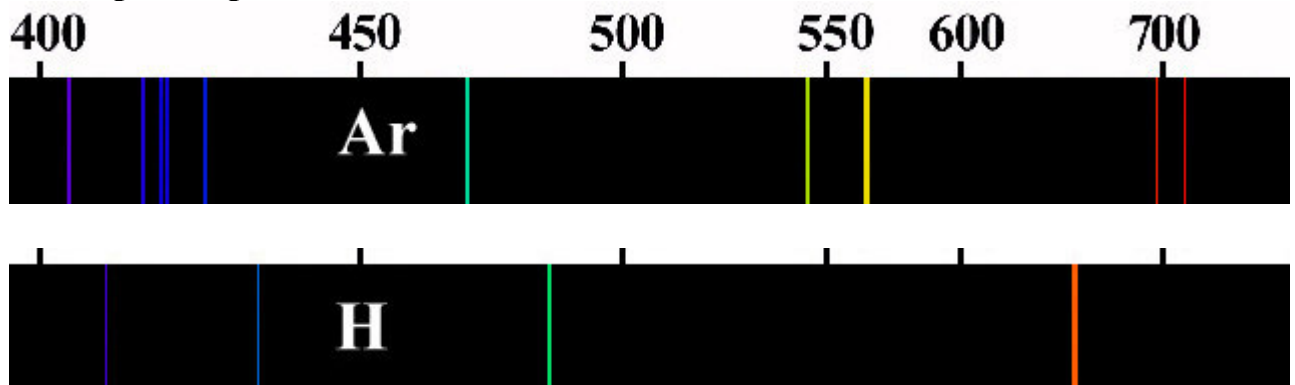
Серія Пфунда $\nu = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 6, 7, 8, \dots$

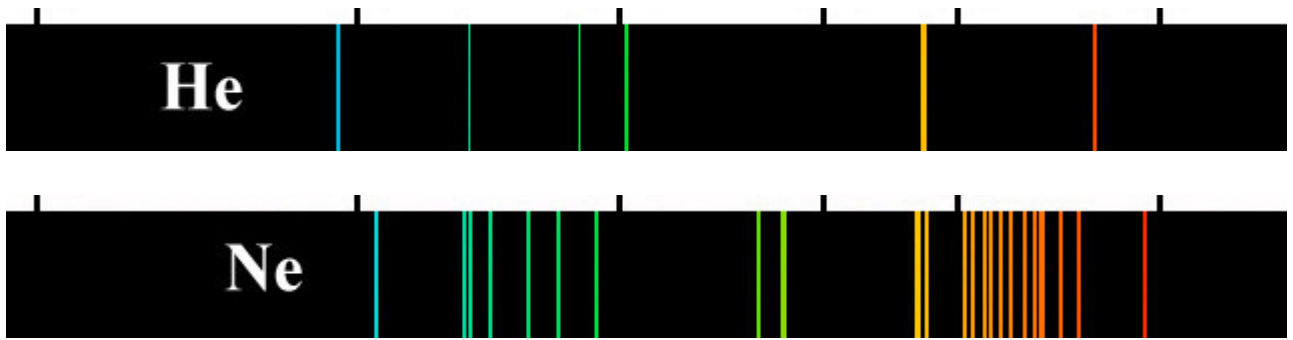
Серія Хемфрі $\nu = R \left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 7, 8, 9, \dots$

Всі серії описуються формулою

$$\nu = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = k + 1, \dots$$

Спектри випромінювання атомів





Теорія Бора

В 1913 р. Н.Бор побудував теорію атома водню і водневоподібних атомів, ядро яких несе заряд Ze , навколо якого рухається один електрон.

В основі теорії Бора лежать три постулати:

існують деякі стаціонарні стани атома з відповідним значенням енергії E_1, E_2, \dots, E_n , перебуваючи в яких він не випромінює енергію.

в стаціонарному стані атома електрон, рухаючись по коловій орбіті, повинен мати квантові значення моменту імпульсу: $L_n = mvr_n = n\hbar$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.)

при переході електрона з одного стаціонарного стану в інший випромінюється або поглинається один фотон з енергією $h\nu_{nk} = E_n - E_k$. Набір ν_{nk} і дає спектр атома.

Для колової орбіти

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{mv^2}{r_n}$$

Підставивши сюди швидкість з другого постулату, знаходимо:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{Zme^2} = a_Z n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$v_n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar n} = \frac{v_1^Z}{n}$$

$$r_1 = a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м} - \text{перший борівський радіус.}$$

Період обертання електрона

$$T_n = \frac{2\pi r_n}{v_n} = \frac{4\epsilon_0^2 \hbar^3 n^3}{mZ^2 e^4}$$

Енергія електрона (сума кінетичної і потенціальної енергії):

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad E_1 = -13,6 \text{ eV} - \text{енергія іонізації}$$

Тепер знаходимо формулу, яка описує експериментально знайдені серії випромінювання атомів водню.

$$h\nu_{nk} = -\frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \Rightarrow R = \frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3}$$

Дослід Франка і Герца

Франк і Герц для підтвердження наявності стаціонарних станів в атомах провели дослід.

В трубці з паровою ртуті вони розганяли електрони, емітовані з катоду, напругою на сітці. По мірі збільшення напруги до $U=4,86$ eВ струм збільшувався, далі падав, оскільки енергія передавалась атомам ртуті. Електрони, що втрачали енергію, не можуть подолати гальмівне поле 0,5 В.

Отже, передача енергії відбувається порціями. Збуджений атом Hg випромінює $h\nu = 4,86$ eВ.

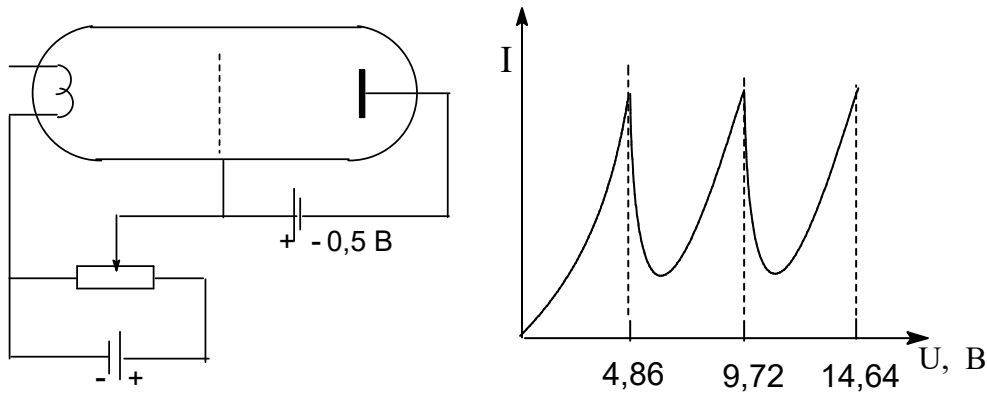


Схема установки Франка і Герца, а також отримана на ній вольт-амперна характеристика.

Формула де-Бройля

Оскільки світло проявляє корпускулярно-хвильовий дуалізм, Луї де-Бройль в 1924 р. висунув гіпотезу, що і елементарні частинки будуть проявляти не лише корпускулярні, а і хвильові властивості.

Для фотона

$$\varepsilon = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}, \quad m = \frac{h\nu}{c^2}$$

За де-Бройлем для частинки існує такий же зв'язок, тобто

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\nu}$$

Якщо нерелятивістська частинка має кінетичну енергію

$$E_k = \frac{m\nu^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = e\Delta\varphi, \quad \text{то } p = \sqrt{2mE_k} = \sqrt{2me\Delta\varphi}$$

Тоді

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} = \frac{h}{\sqrt{2me\Delta\varphi}} = \frac{12,25}{\sqrt{\Delta\varphi}} 10^{-10} \text{ м.}$$

Отже, для електронів, розігнаних до $1 \div 100$ еВ матимемо довжину хвилі, характерну для рентгенівських спектрів.

Експеримент Девіссона і Джермера з розсіювання електронів на монокристалі Ni (1927 р.) підтвердив висновки теорії де-Бройля.

Подивимось з позицій корпускулярно-хвильового дуалізму на атом водню.

Згідно з другим постулатом Бора $mvr_n = n\hbar$. Звідси

$$2\pi r_n = \frac{nh}{m\nu} = n\lambda$$

Отже, на довжині стаціонарної орбіти вкладається ціле число довжин хвилі λ . Інтерференція хвилі де-Бройля на орбіті дає інтерференційний максимум, що і забезпечує стаціонарність орбіти.

При проходженні окремих електронів через тонкий монокристал отримуємо дифракційну картину.

Отже, хвильові властивості притаманні окремому електрону.

Таким чином, електрон – не маленька кулька. Він має складну структуру з корпускулярно-хвильовими властивостями.

Хвильові властивості мають і всі інші елементарні частинки. В 1929 р. Штерн дослідив дифракцію атомів і молекул. Пізніше дослідили хвильові властивості нейтрона.

Для важких тіл виявити хвильові властивості неможливо. Наприклад, для маси $m=1$ г при $\nu = 100$ м/с $\lambda=6,62 \cdot 10^{-33}$ м.

Співвідношення невизначеностей.

Розглянемо обмеження, які накладає корпускулярно-хвильовий дуалізм на можливість одночасного визначення імпульсу та координати частинок і фотонів.

Хвильові властивості частинки спричинюють відсутність чіткої траєкторії її руху і неправомірність говорити про одночасне визначення імпульсу і координати. Хвиля заповнює певну область простору і не може локалізуватись в точку.

Якщо фотон має точно відомий імпульс, тобто $\Delta p=0$, йому відповідає не обмежена в просторі хвиля з $\lambda = h/p$. Отже, просторовий інтервал $\Delta x \rightarrow \infty$. Якщо ж область локалізації фотона обмежена (Δx обмежена), тоді це не монохроматична хвиля, а група хвиль, причому $\Delta p = \Delta(h/\lambda)$.

Такі ж висновки справедливі і для частинок. В 1927 р. В.Гейзенберг знайшов співвідношення

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar$$

Добуток невизначеностей координати і відповідного їй імпульсу не може бути меншим від \hbar .

Нехай потік електронів проходить через вузьку щілину Δx , розміщену \perp напрямку руху електронів. Відбудеться дифракція, яка спостерігається на екрані. В момент проходження через щілину координата визначається з точністю Δx . Внаслідок дифракції $\Delta p_x = p \cdot \sin\varphi$, $\Delta x \cdot \sin\varphi = \lambda$, отримаємо $\Delta x \cdot \Delta p_x = h$.

Розглянемо електрон в атомі. Його положення визначається з точністю до розмірів атома $\Delta x \sim 10^{-10}$ м. В цьому випадку

$$\Delta v_x \geq \frac{h}{m\Delta x} = 1,2 \cdot 10^6 \text{ м/с.}$$

З класичної фізики $v = 2,3 \cdot 10^6$ м/с. Отже, Δv одного порядку з v , тому не можна говорити про рух по певній траєкторії і не можна користуватись законами класичної фізики.

Можна записати

$$\Delta p_x \Delta x = (m\Delta v_x)(v_x \Delta t) = \Delta \left(\frac{mv_x^2}{2} \right) \Delta t = \Delta E_x \Delta t \geq \hbar$$

Система, що має час життя Δt , не може мати чіткого значення енергії. Тому і для частоти фотона $\nu \pm \Delta E/h$.

Хвильова функція

Потрібно з'ясувати фізичну природу хвиль де-Бройля. Порівнювали дифракцію світла і мікрочастинки.

Для світла в результаті інтерференції є ослаблення чи підсилення амплітуди, а інтенсивність $\sim A^2$.

З точки зору корпускулярної теорії інтенсивність пропорційна числу фотонів в даній точці дифракційної картини. Тобто, для кожного фотона квадрат амплітуди визначає ймовірність потрапляння фотона в ту чи іншу точку.

Дифракція електронів аналогічна. Наявність максимумів свідчить про найбільшу інтенсивність хвиль де-Бройля. З іншого боку, інтенсивність більша там, де більше число електронів.

Отже, дифракційна картина є проявом статистичної закономірності, згідно з якою частинки потрапили в ті місця, де інтенсивність хвиль де-Бройля найбільша.

В 1926 р. Борн припустив, що за хвильовим законом змінюється не сама ймовірність знаходження електрона, а амплітуда ймовірності, яка позначається $\psi(x,y,z,t)$. Цю величину називають хвильовою функцією. Амплітуда може бути комплексною, а ймовірність пропорційна квадрату модуля функції:

$$w \sim |\psi(x,y,z,t)|^2 = \psi\psi^*$$

Ймовірність знайти частинку в об'ємі dV :

$$dW = |\psi|^2 dV \Rightarrow |\psi|^2 = \frac{dW}{dV}, \quad W = \int_V |\psi|^2 dV = 1$$

Звідси $\int_V |\psi|^2 dV = 1$ - умова нормування хвильової функції.

Щоб функція ψ була характеристикою стану частинки, необхідно:

1) Функція ψ повинна бути скінченною, однозначною і неперервною.

2) Похідні $\frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial \psi}{\partial y}, \frac{\partial \psi}{\partial z}, \frac{\partial \psi}{\partial t}$ повинні бути неперервними.

3) Функція $|\psi|^2$ повинна бути інтегрованою.

Якщо система може знаходитись в станах $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, то вона може бути і в стані ψ , який є суперпозицією інших станів:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \quad c_n - \text{константи.}$$

За допомогою функції ψ в квантовій механіці можна обчислити середні значення фізичних величин, які характеризують певний об'єкт. Наприклад, можна обчислити середню відстань від електрона до ядра в атомі:

$$\langle r \rangle = \int_V r |\psi|^2 dV$$

Рівняння Шредінгера

Хвилі де-Бройля мають статистичне трактування. Цей факт та співвідношення невизначеностей вимагають, щоб рівняння руху в квантовій механіці було хвильовим. Рівняння повинно бути відносно $\psi(x, y, z, t)$, оскільки саме величина $|\psi|^2$ визначає ймовірність перебування частинки в момент часу t в об'ємі dV .

Таке рівняння запропонував (постулював) Шредінгер в 1926 р.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(x, y, z, t) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Правильність цього рівняння підтверджується експериментально.

Таке рівняння справедливе для довільної частинки з $v \ll c$.

Розглянемо вільну частину, якій відповідає хвиля

$$\xi(x, t) = A e^{-i(\omega t - kx)}$$

Враховуючи, що

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi E}{h} = \frac{E}{\hbar}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar}$$

запишемо

$$\psi(x, y, z, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(Et - px)}$$

Знайдемо похідні

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \left(\frac{i}{\hbar} p\right)^2 \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi$$

Звідси

$$E = \frac{i\hbar}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad p^2 = -\frac{\hbar^2}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

Ці дані підставимо в формулу для кінетичної енергії

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Такий же вигляд має рівняння Шредінгера при $U = 0$. Якщо існує силове поле, тоді повна енергія E складається з кінетичної і потенціальної енергії. Тоді

$$\frac{p^2}{2m} = E - U$$

Підставивши, отримаємо повне рівняння Шредінгера.

Ми записали рівняння Шредінгера, що залежить від часу.

Проте, часто використовують стаціонарне рівняння.

Шукаємо розв'язок у вигляді

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{\frac{i}{\hbar}(Et)}$$

Підставивши в рівняння Шредінгера, отримаємо

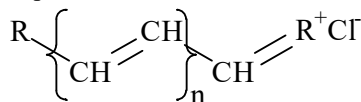
$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, y, z) + (E - U) \psi(x, y, z) = 0$$

Це і є стаціонарне рівняння Шредінгера. Функції ψ , які задовольняють рівняння при певній величині E , називаються власними функціями.

Розв'язок існує не при довільних E , а лише при певних.

Додаток до розділу 8-1. Аномальна флуоресценція поліметинових барвників¹

Довгий час вважали, що азулен – єдина сполука з аномальною флуоресценцією, смуга якої в спектрі випромінювання лежить вище першої смуги поглинання молекули. Проте, синтез нових барвників для створення лазерів та їх дослідження показали, що азулен в цьому плані далеко не унікальний. Одним з таких нових класів барвників є поліметинові барвники:



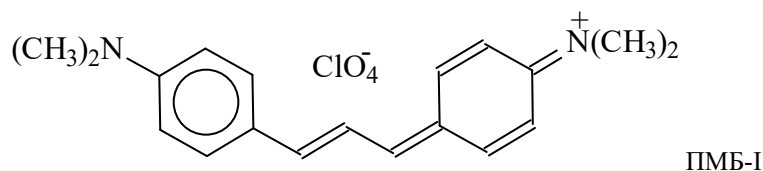
Характерною ознакою поліметинових барвників (ПМБ) є наявність непарної кількості метинових груп (-CH=). На кінцях поліметинового ланцюга розміщені фрагменти (однакові чи різні), які визначають властивості барвника. Якщо фрагменти однакові, такі барвники називаються симетричними. Якщо циклічні фрагменти містять атоми іншої природи, їх називають гетероциклами. Якщо до складу гетероциклів входить атом азоту, барвник називають ціаніновим. Крім атома азоту гетероцикли можуть містити атоми кисню (оксазоли), сірки (тіазоли), селену (селеназоли) тощо. В залежності від природи замісників R розрізняють ціанінові (обидва замісники однакові), геміціанінові (один замісник має електронодонорні, а другий – електроноакцепторні властивості), карбоціанінові барвники тощо.

Як правило, в спектрі поглинання ПМБ є довгохвильова інтенсивна смуга, положення якої суттєво залежить від кількості метинових груп в поліметиновому ланцюгу. Між першою смугою поглинання і наступними є досить великий проміжок, де поглинання практично відсутнє. Потім з'являються слабкі смуги, а в УФ області і інтенсивні смуги поглинання. При цьому виявилось, що деякі молекули з великого класу ПМБ люмінесцюють в області прозорості барвника між першою і наступними смугами поглинання [1-3]. Ці смуги умовно названі флуоресценцією типу $S_2 \rightarrow S_0$.

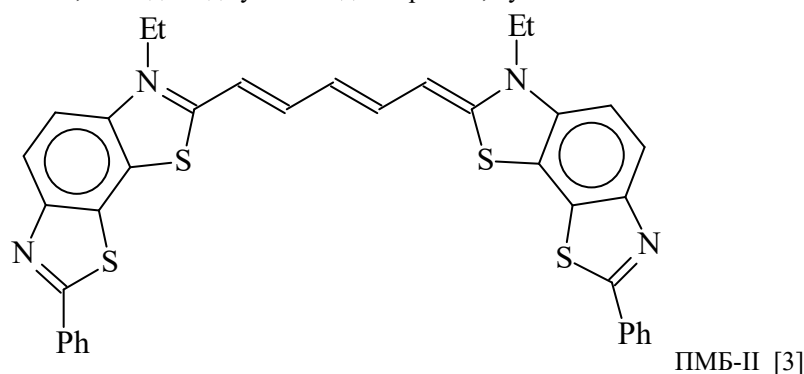
Оскільки природа збуджених станів ПМБ не досліджувалась, причина флуоресценції барвників з вищих збуджених станів залишається невияшеною. Тому в даній роботі проведені відповідні квантовохімічні дослідження, які б змогли вирішити дану проблему.

Об'єкти і методика дослідження

Розглянемо дві сполуки, флуоресценція $S_2 \rightarrow S_0$ яких описана в літературі. Спочатку розглянемо барвник триметин-ди-(4-диметиламінофеніл) [1].



Наступним барвником, який досліджувався в даній роботі, був



В спектрі поглинання ПМБ-I є довгохвильова інтенсивна смуга з $\lambda_{\text{макс}} = 665$ нм з коливальним повторенням при 640 нм, а також ряд слабких смуг з максимумами в області 440 нм, 400 нм, 300 нм (рис. 1) [1].

¹ Petro O. Kondratenko, Yuriy M. Lopatkin. On Anomalous Fluorescence of Symmetrical Polymethine Dyes // International Journal of Optics, vol. 2020, Article ID 6953206, p. 1-8, 2020.

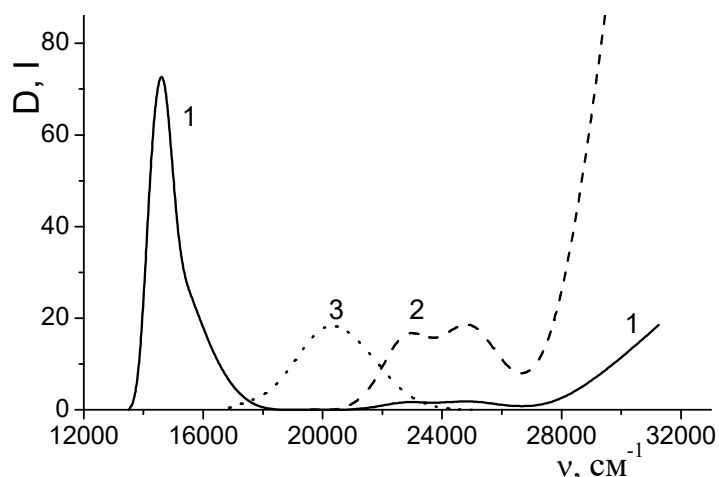


Рис. 1. Спектр поглинання триметин-ди-(4-диметиламінофенілу) (1), той же спектр зі збільшеною оптичною густиною в 10 разів (2), спектр $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценції (3) [1].

Дослідження флуоресценції ПМБ-I показало, що крім смуги флуоресценції в області 700 нм є смуга короткохвильової флуоресценції з максимумом при 490 нм (рис. 1). Дослідження спектра збудження цієї флуоресценції показало, що він відповідає спектру поглинання в області $\lambda < 450$ нм. Автори роботи [1], як і інші автори, які досліджували цю флуоресценцію, вважають, що важливою особливістю спектра поглинання барвника є практична відсутність вкладу електронно-коливального $S_0 \rightarrow S_1(\nu)$ – переходу в поглинання в області $S_0 \rightarrow S_2$ -переходу, що спричинює значне зниження внутрішньої конверсії $S_2 \rightarrow S_1$ і появу $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценції.

Аналогічні результати отримані для барвника ПМБ-II [3], причому виявилось, що інтенсивність $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценції в цьому випадку суттєво перевищує інтенсивність флуоресценції азулена в аналогічному квантовому переході. Проте автор монографії [3] звернув увагу на те, що відсутність вкладу $S_0 \rightarrow S_1(\nu)$ – переходу в поглинання молекули в області $S_0 \rightarrow S_2$ не є достатньою умовою для появи $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценції, оскільки у ціанінів, у яких енергетична відстань між S_2 і S_1 більша, ніж у випадку ПМБ-II, короткохвильова флуоресценція не спостерігається.

Оскільки природа збуджених станів ПМБ не досліджувалась, причина флуоресценції барвника з вищих збуджених станів залишається невиясненою. Тому в даній роботі проведені відповідні квантовохімічні дослідження, які б дали відповідь на поставлене питання.

В електронейтральному стані молекули барвників ПМБ-I і ПМБ-II містять непарну кількість електронів, тобто є радикалом, нестабільним утворенням. Стабілізація молекули досягається переведенням її в катіонний стан. При цьому аніоном, як правило, служить ClO_4^- . Цей аніон в розчинах барвника не створює нейтральних асоціатів, які б суттєво змінили фізичні властивості барвника.

Для проведення досліджень в роботі використані квантово-хімічні розрахунки з використанням пакету програм NurerChem. Зокрема, використовувались напівемпіричні методи розрахунку MNDO, MNDO/d та AM1. Хоч ці методи і дають певне зміщення у положенні смуг у спектрі поглинання, тим не менше вони дають вірний порядок у спектральному розміщенні різних квантових переходів, забезпечують вірними даними щодо сили осцилятора в різних квантових переходах і різниці енергій між квантовими переходами. Оскільки метод AM1 [4] виявився найзручнішим у використанні, основні квантовохімічні дослідження проведені з його використанням.

При проведенні досліджень автори вияснили, що ефекти симетрії відіграють ключову роль в появі $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценції. Виявилось, що розрахункова процедура може давати відхилення довжин зв'язків в третьому знаку після коми, що відразу знижує симетрію молекули і спотворює вигляд МО. Тому особлива увага приділялася симетризуванню геометричної структури молекул ПМБ.

Для отримання повноцінної відповіді на поставлене питання при проведенні досліджень енергетичної структури молекул використовувався теоретико-груповий аналіз.

Результати дослідження та їх обговорення

Теоретико-груповий аналіз.

В роботі досліджувалась енергетична структура і природа енергетичних станів молекул ПМБ-I і ПМБ-II. Для вияснення справжньої причини появи $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценції потрібно було включити дослідження симетрії енергетичних станів збуджених молекул, оскільки закони симетрії є найважливішими законами в природі. Тому вони здатні дати відповідь на поставлене питання.

Для дослідження в роботі використовувалися катіони ПМБ-I і ПМБ-II у вільному стані. При цьому автори, у відповідності з експериментальними даними, що наявність молекул розчинника в ближньому оточенні до молекули барвника не суттєво змінить спектральні властивості розчиненої молекули барвника.

Катіони ПМБ-I і ПМБ-II в транс-конфігурації описуються групою симетрії C_{2v} . В табл. 1 представлені результати аналізу ПМБ-I.

Таблиця 1. Таблиця характеристик групи C_{2v} і віднесення до них осей координат, трансляцій (T), ротацій (R), числа коливальних мод (n), σ -МО та π -МО молекули ПМБ-I.

C_{2v}	E	C_2	σ_h	σ_v		T	R	N	n	σ	π
A ₁	1	1	1	1	y	1	0	44	43	23	0
A ₂	1	1	-1	-1		0	1	21	20	0	8
B ₁	1	-1	1	-1	x	1	1	44	42	22	0
B ₂	1	-1	-1	1	z	1	1	23	21	0	9
x	1	-1	1	-1							
y	1	1	1	1							
z	1	-1	-1	1							
T	3	-1	1	1							
R	3	-1	-1	-1							
N	132	-2	44	2							
σ -МО	44	2	44	2							
π -МО	17	-1	-17	1							

Як випливає з табл.1, загальне число ступенів свободи ($N=132$) розподілилося за представленнями групи C_{2v} : A₁ - 44, A₂ - 21, B₁ - 44, B₂ - 23. Цю інформацію важливо знати перед дослідження інфрачервоних спектрів поглинання молекул ПМБ-I.

З іншого боку, в табл. 1 наведені дані щодо кількості і симетрії молекулярних орбіталей (МО) σ - і π -типу.

Як випливає з табл.1, в групі C_{2v} σ -МО і π -МО відносяться до різних зображень.

Аналогічний опис молекули ПМБ-II показав, що в цьому випадку загальне число ступенів свободи ($N=234$) розподілилося за представленнями: A₁ - 78, A₂ - 38, B₁ - 76, B₂ - 38. Ці ступені свободи включають 3 трансляції, 3 ротації, 77 повносиметричних коливань, 37 коливань симетрії A₂, 76 коливань симетрії B₁ і 38 коливань симетрії B₂.

З іншого боку, хімічні зв'язки між атомами утворюють 78 σ -МО і 41 π -МО. На зайнятих електронами МО знаходяться 108 електронів (електрони, розміщені на 1s атомній орбіталі атомів водню, на 2s і 2p атомних орбіталах атомів C і N, а також на 3s і 3p атомних орбіталах атомів S). Важливо, що σ -МО відносяться до зображень A₁ і B₁, в той час як π -МО - до зображень A₂ і B₂ групи симетрії C_{2v} .

З квантової механіки відомо, що ймовірність квантового переходу електрона між двома МО описується за допомогою дипольного моменту квантового переходу:

$$D_{mn}^{\xi} = -e \int \psi_m^* \xi \psi_n dv,$$

де $\xi = x, y, z$, \vec{D}_{mn} - матричний елемент вектора дипольного електричного моменту, ψ_n і ψ_m - ψ -функції електрона в станах з номерами m і n .

Щоб визначити, чи дозволений відповідний квантовий перехід, достатньо розглянути цей інтеграл з точки зору теорії груп. В такому разі замість хвильових функцій і координат підставляють їхні зображення з теорії симетрії і вивчають, чи містить відповідний добуток повносиметричне зображення. Якщо такого вмісту немає, ймовірність квантового переходу дорівнює нулю. Тому, знаючи зображення МО в групі C_{2v} , ми відразу можемо знайти наявність квантового переходу і його поляризацію. Відповідна інформація представлена в табл.2.

Таблиця 2. Дозволені за симетрією групи C_{2v} квантові переходи з поглинанням чи випромінюванням світла

МО	σ -A ₁	π -A ₂	σ -B ₁	π -B ₂
σ -A ₁	y-A ₁	-A ₂	x-B ₁	z-B ₂
π -A ₂	-A ₂	y-A ₁	z-B ₂	x-B ₁
σ -B ₁	x-B ₁	z-B ₂	y-A ₁	-A ₂
π -B ₂	z-B ₂	x-B ₁	-A ₂	y-A ₁

Як випливає з табл.2, квантові переходи між двома π -МО завжди дозволені і поляризовані в площині молекули вздовж осі x чи y . Аналогічно між двома σ -МО. А вже квантові переходи $\pi \leftrightarrow \sigma$ можуть бути поляризованими вздовж осі z , чи заборонені за симетрією.

Звичайно, крім заборони квантових переходів за симетрією може існувати просторова заборона. Вона проявляється в тому випадку, коли МО, між якими розраховується квантовий перехід електрона, просторово розділені і не перекриваються.

Для подальшого важливо звернути увагу ще на одну обставину. Крім випромінювальних квантових переходів існують і безвипромінювальні, при яких енергія електронного збудження перетворюється на теплову енергію розчину. Ймовірність такого переходу (внутрішньої конверсії) p можна знайти, якщо відомий оператор збурення \hat{p} , який спричинює конверсію:

$$p = \left| \int \psi_{s_1} \hat{p} \psi_{s_0} dv \right|^2$$

Вважаючи оператор \hat{p} , відповідальний за безвипромінювальний перехід, симетричним, знаходимо правила відбору для таких переходів: в групі C_{2v} дозволені безвипромінювальні переходи між МО однакової симетрії. Крім того, виявилось, що внутрішня конверсія неефективна для тих переходів, які не змінюють міжатомну відстань в молекулі. А оскільки міжатомна відстань помітно змінюється при збудженнях у σ^* -стан ($\pi \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$), то в цих випадках ефективність внутрішньої конверсії суттєво зростає [5].

Молекула ПМБ-І.

Розрахунок енергетичної структури ПМБ-І проведено з врахуванням конфігураційної взаємодії між 12 зайнятими МО і 12 вільними МО (КВ 12×12) Розрахований спектр поглинання наведений на рис.2.

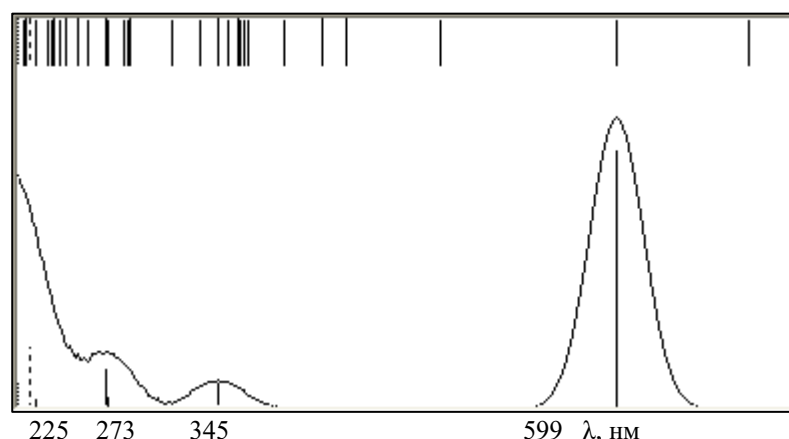


Рис.2. Спектр поглинання ПМБ-І. Розрахований з використанням методу AM1 і з врахуванням КВ 12×12 . Вгорі відзначені всі синглетні і триплетні (крім першого) квантові переходи без врахування сили осцилятора.

Результати розрахунку енергетичної структури, а також структури і симетрії МО, наведений в табл. 3.

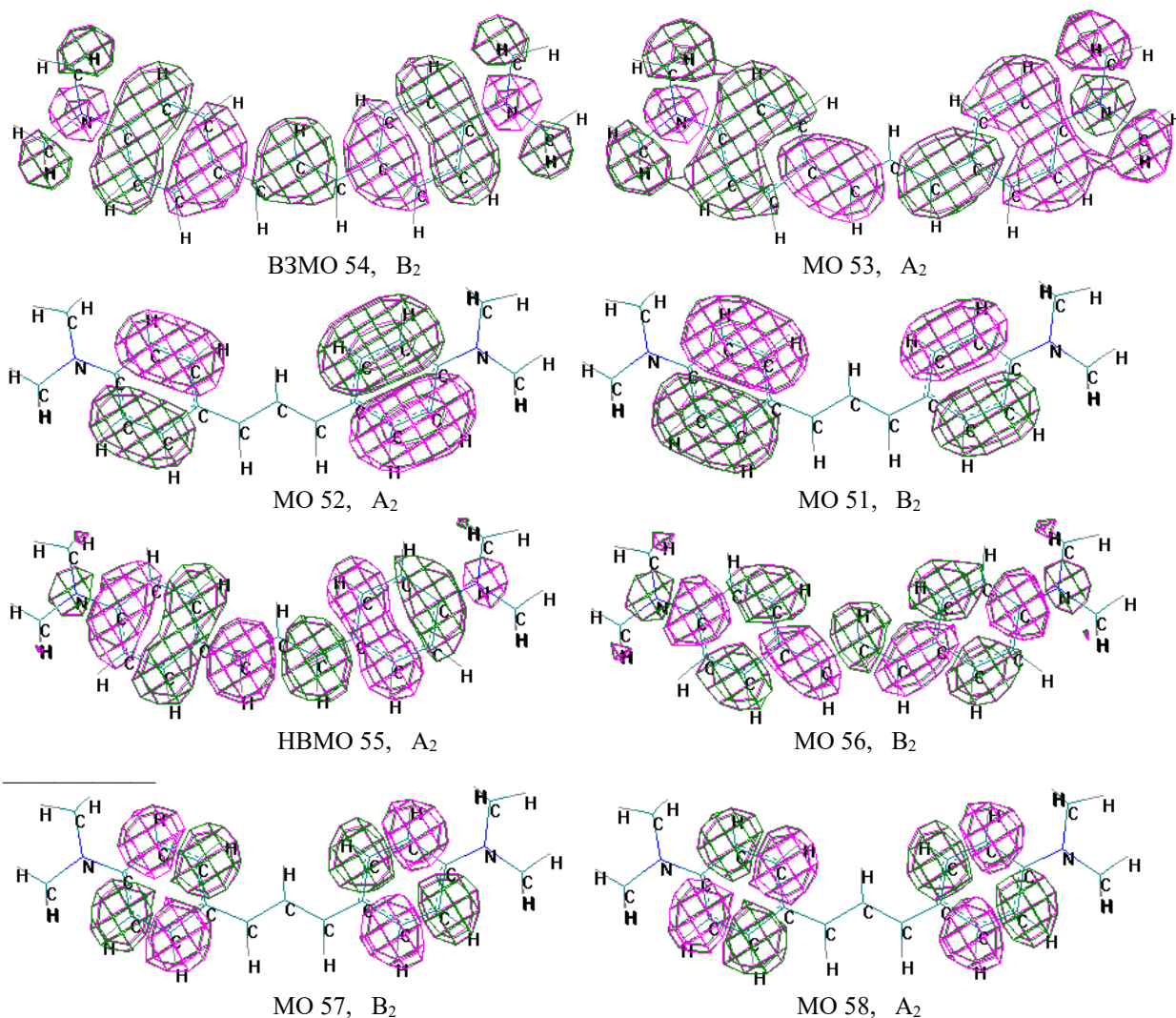
Таблиця 3. Розрахований спектр поглинання ПМБ-І.

Тип квантового переходу	Довжина хвилі λ , нм	МО, між якими відбувся перехід	Сила осцилятора	Симетрія
$S_0 \rightarrow T_1$	1146.8	54 \rightarrow 55	0	$B_2 \rightarrow A_2 - x - B_1$
$S_0 \rightarrow T_2$	684.3	54 \rightarrow 56 53 \rightarrow 55	0	$B_2 \rightarrow B_2 - y - A_1$ $A_2 \rightarrow A_2 - y - A_1$
$S_0 \rightarrow S_1$	598.9	54 \rightarrow 55	1.5975 $\pi \rightarrow \pi$	$B_2 \rightarrow A_2 - x - B_1$
$S_0 \rightarrow S_2$	351.7	54 \rightarrow 58 51 \rightarrow 55	0.0000 $\pi \rightarrow \pi$	$B_2 \rightarrow A_2 - x - B_1$ $B_2 \rightarrow A_2 - x - B_1$
$S_0 \rightarrow S_3$	351.5	54 \rightarrow 57 52 \rightarrow 55	0.0011 $\pi \rightarrow \pi$	$B_2 \rightarrow B_2 - y - A_1$ $A_2 \rightarrow A_2 - y - A_1$
$S_0 \rightarrow S_4$	344.9	54 \rightarrow 56 53 \rightarrow 55	0.1673 $\pi \rightarrow \pi$	$B_2 \rightarrow B_2 - y - A_1$ $A_2 \rightarrow A_2 - y - A_1$

В таблиці наведені дані лише для тих синглет-триплетних переходів, енергія яких нижча за енергію синглет-синглетних переходів. Для окремих смуг поглинання вказані відразу два квантові переходи, конфігураційна взаємодія між якими забезпечує формування відповідної смуги поглинання.

Порівняння даних, наведених на рис.2 і в табл.3 показує, що квантові переходи $S_0 \rightarrow S_2$ і $S_0 \rightarrow S_3$ слабкі і непомітні на фоні інших смуг поглинання. Звичайно, під впливом розчинника сила осцилятора в цих смугах може дещо змінитися, але вони все-одно залишаться слабкими.

Щоб зрозуміти причину, чому сила осцилятора в другій і третій смугах поглинання мала, розглянемо вигляд відповідних молекулярних орбіталей.



Квантовий перехід $S_0 \rightarrow S_2$ дозволений за симетрією, проте структура MO 51 і 58, які забезпечують цей перехід, приводить до того, що в підінтегральному виразі для дипольного моменту переходу додатна і від'ємна складові строго однакові. Це спричинює те, що сила осцилятора стала меншою 10^{-4} . Така ж причина малої сили осцилятора переходу $S_0 \rightarrow S_3$. У цьому випадку позитивна і негативна складові підінтегрального виразу не повністю компенсують одна одну. Цей факт буде основною причиною відсутності обміну енергією між S_3 і S_2 енергетичними станами та між S_3 і S_1 енергетичними станами. В останньому випадку внутрішня конверсія заборонена, в той час як релаксація збудження за дипольним механізмом (випромінювальний процес) дуже послаблена.

Молекула ПМБ-II.

Геометрична структура молекули ПМБ-II значно складніша, ніж ПМБ-I. Проте, розраховані спектри поглинання ПМБ-II (рис. 3) і ПМБ-I якісно нагадують один одного.

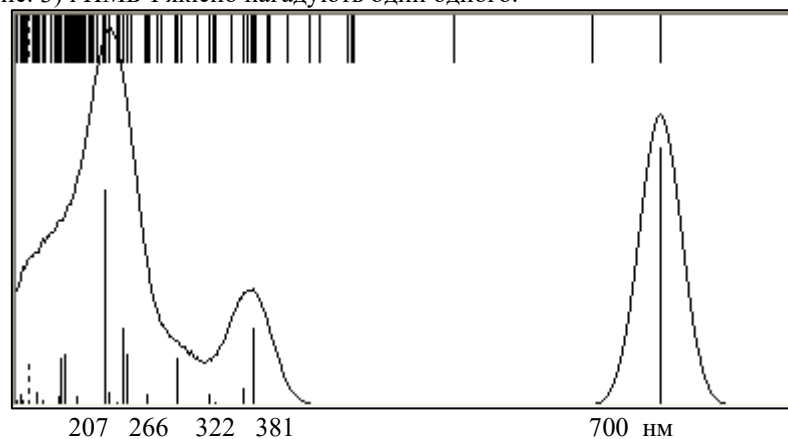


Рис.3. Розрахований спектр поглинання ПМБ-II.

Деталі розрахунків молекули енергетичної структури ПМБ-II, а також структури і симетрії МО, наведені в табл. 4.

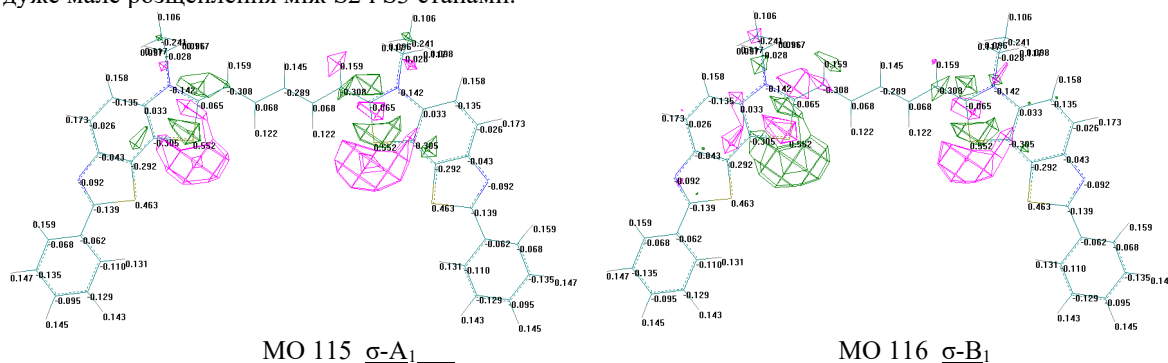
Таблиця 4. Розрахований спектр поглинання ПМБ-II.

Тип квантового переходу	Довжина хвилі λ , нм	МО, між якими відбувся перехід	Сила осцилятора	Симетрія
$S_0 \rightarrow T_1$	1389.3	110 \rightarrow 111	0	$B_2 \rightarrow A_2 - x-B_1$
$S_0 \rightarrow T_2$	647.6	110 \rightarrow 112 107 \rightarrow 111	0	$B_2 \rightarrow B_2 - y-A_1$ $A_2 \rightarrow A_2 - y-A_1$
$S_0 \rightarrow S_1$	700.2	110 \rightarrow 111	1.5603 $\pi \rightarrow \pi$	$B_2 \rightarrow A_2 - x-B_1$
$S_0 \rightarrow S_2$	456.2	110 \rightarrow 116	0.0002 $\pi \rightarrow \sigma$	$B_2 \rightarrow B_1 - A_2$
$S_0 \rightarrow S_3$	456.0	110 \rightarrow 115	0.0042 $\pi \rightarrow \sigma$	$B_2 \rightarrow A_1 - z-B_2$
$S_0 \rightarrow S_4$	381.4	110 \rightarrow 112 107 \rightarrow 111	0.4731 $\pi \rightarrow \pi$	$B_2 \rightarrow B_2 - y-A_1$ $A_2 \rightarrow A_2 - y-A_1$

З табл.4 випливає, що між переходами $S_0 \rightarrow S_1$ і $S_0 \rightarrow S_4$, які видно в спектрі поглинання (рис.3), існує ще два квантові переходи з утворенням синглетних збуджених станів. Проте, обидва ці переходи відповідають збудженню електрона з π -системи на σ -систему. В такому разі зрозуміло, що перший з них ($S_0 \rightarrow S_2$) заборонений за симетрією, а другий ($S_0 \rightarrow S_3$) – за просторовою заборонаю.

Розглядаючи вплив симетрії на релаксаційні процеси в молекулі ПМБ-II, можна зробити висновок, що обидва з розглянутих вище механізмів релаксації збудження заборонені для переходу з S_4 до S_2 стану. Релаксація збудження з S_4 до S_3 дозволена за першим механізмом, хоч і сповільнена внаслідок просторової заборони. Обмін енергією між S_3 і S_2 станами можливий, проте він не впливає на хід подальших процесів релаксації збудження. Релаксація збудження з S_3 до S_1 заборонена за обома механізмами. Випромінювальний процес $S_3 \rightarrow S_0$ дозволений за симетрією.

Ще одна цікава паралель спостерігається для двох розглянутих молекул. В обох випадках між станами S_1 і S_4 , які чітко рееструються в спектрі поглинання, є два близькі між собою енергетичні стани, переходи в які характеризуються малими величинами сили осцилятора. В при цьому в ПМБ-I це $\pi\pi^*$ -стани, в той час як в ПМБ-II це $\pi\sigma^*$ -стани. Причина такої подібності полягає у структурі МО, на які переноситься електрон з основного стану. В обох випадках МО розділені на дві віддалені частини. Якщо одну МО уявити як суму правої і лівої частини, то друга буде відповідати різниці тих же частин. Віддаленість між ними спричинює дуже мале розщеплення між S_2 і S_3 станами.



Отже, за флуоресценцію ПМБ відповідає квантовий перехід $S_3 \rightarrow S_0$.

Експериментальні дослідження показали, що квантовий вихід $S_3 \rightarrow S_0$ - флуоресценції рідко перевищує 1%. Отже, навіть при слабкому перекриванні спектрів $S_0 \rightarrow S_1(v)$ та $S_0 \rightarrow S_3$ - поглинання внутрішня конверсія ($S_3 \rightarrow S_1$) протікає зі швидкістю, яка на два порядки перевищує швидкість випромінювального процесу $S_3 \rightarrow S_0$.

Висновки

На підставі проведених досліджень, направлених на виявлення механізмів флуоресценції ПМБ з вищих збуджених станів зроблені наступні висновки.

1. Дослідження ПМБ з різних груп барвників показало, що в обох випадках, молекули яких дають флуоресценцію з вищих збуджених станів, в області прозорості розчину ПМБ між першим і четвертим збудженими станами існує ще два збуджені стани з низькими силами осцилятора для $S_0 \rightarrow S_2$ і $S_0 \rightarrow S_3$ квантових переходів. При цьому сила осцилятора переходу $S_0 \rightarrow S_3$ більш ніж на порядок перевищує силу осцилятора переходу $S_0 \rightarrow S_2$.

2. У випадку ПМБ-I переходам $S_0 \rightarrow S_2$ і $S_0 \rightarrow S_3$ відповідає збудження електрона в межах π -електронної системи. У випадку ПМБ-II збудження в S_2 та S_3 стани відповідають $\pi \rightarrow \sigma^*$ квантові переходи. Спільним для обох барвників є структура МО збуджених станів, яка складається з двох відокремлених областей локалізації електрона. Одну з МО збуджених станів можна зобразити як суму двох частин, а другу як різницю.

3. Теоретико-груповий аналіз ПБ показав, що між станами S_3 і S_1 заборонені релаксаційні процеси як шляхом випромінювання, так і шляхом внутрішньої конверсії. Зі стану S_3 можливий лише перехід до основного стану молекули. Оскільки експериментальні дані стверджують, що квантовий вихід $S_3 \rightarrow S_0$ флуоресценції не перевищує 1%, це свідчить, швидкість внутрішньої конверсії може на 2 порядки перевищувати швидкість випромінювальної релаксації молекули.

4. З приводу причин появи флуоресценції з вищих збуджених станів молекул можна стверджувати, що необхідною умовою для появи $S_3 \rightarrow S_0$ флуоресценції є відсутність $S_0 \rightarrow S_1(\nu)$ – поглинання в області $S_0 \rightarrow S_3$ -переходу, в той час як достатньою умовою є відповідна симетрія збуджених станів, яка накладає заборону на $S_3 \rightarrow S_1$ релаксаційний процес.

Література

[1]. Е.А. Тихонов, О.В. Пржонская, М.Т. Шпак. Поглощение и флуоресценция при переходах из высоковозбужденных электронных состояний полиметиновых красителей. // Квантовая электроника. 1987, вып.10, с. 92-108.

[2]. Г.Г. Дядюша, О.В. Пржонская, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Интенсивная флуоресценция из второго возбужденного состояния молекулярных растворов органических красителей. // Письма в ЖЭТФ. – т. 14. – с. 330-333.

[3]. А.А. Ищенко. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. / Киев, Наукова Думка. – 1994. – 232 с.

[4]. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. – V.107. – № 13. – P. 3902-3909.

[5]. П.О. Кондратенко. Фотохімічна дія світла. (Навчальний посібник) / Київ: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”. - 2005. - 401 с.

Додаток до розділу 8-2. КВАЗІРІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ РЕЛАКСАЦІЇ ЗБУДЖЕННЯ В МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМАХ

8-2.1. Квазірівноважні процеси релаксації збудження в резазурині

8-2.1.1. Відомості про процеси у високозбуджених станах

Поведінка молекул в високозбуджених станах є актуальною фундаментальною проблемою сучасної фізики і техніки. До цього часу процесам релаксації збудження молекул приділялося дуже мало уваги. Вважалося, що неухильно працюють закони фотохімії і, зокрема, четвертий закон, який гласить, що в переважній більшості фотохімічних процесів, які протікають в розчинах органічних молекул, беруть участь лише збуджені в S_1 чи T_1 стан молекули [1].

Довгий час вважалося, що так і повинно бути, оскільки релаксаційні процеси здебільшого є швидкими і нерівноважними, а всі можливі рівноважні процеси можуть відбуватись лише за участю S_1 чи T_1 станів молекули. І не незважаючи на те, що факт вицвітання барвників на тканинах під дією сонячного випромінювання загальновідомий. Згодом з'явилися численні експериментальні дані, які показують, що процеси релаксації збудження не заважають протіканню важливих для науки і практики процесів у високозбуджених станах: генерації носіїв струму, фотохімічних та радіаційно-хімічних процесів тощо.

Наприклад, дослідження фотопровідності кристалів лінійних поліаценів (антрацен, тетрацен, пентацен) [2] показало, що її висока квантова ефективність спостерігається лише при опромінюванні у високозбуджені стани молекул, при яких можливе народження дірок та вільних електронів. Отже, в процесі релаксації високозбудженого стану збудження молекули може зупинитись на проміжному стані, який відповідає переносу електрона між молекулою і кристалом. Процеси розділення зарядів при нерівноважній релаксації високозбудженого стану розглядалися теоретично ще в працях Онзагера [3].

Інша група відомих процесів, які супроводжують релаксацію молекул з високозбудженого стану є флуоресценція типу $S_2 \rightarrow S_0$ в розчинах молекул азулену [4] та поліметинових барвників [5]. Специфіка енергетичної структури цих молекул полягає в тому, що для них характерна велика енергетична відстань між станами S_2 та S_1 , що робить неконкурентним канал безвипромінювальної релаксації.

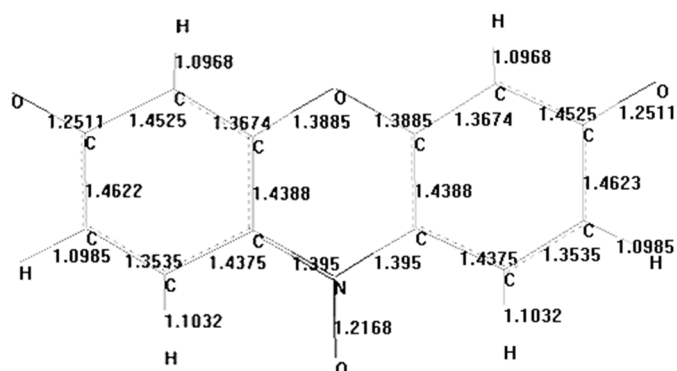
Відома і третя група процесів, яка виявилась при дослідженні спектральної чутливості процесів фотодисоціації азидів барвників [6]. В цьому випадку виявилось, що опромінювання розчину вказаних азидів монохроматичним світлом з області довгохвильової смуги поглинання квантовий вихід фотодисоціації не перевищував 0,01, в той час як при опромінюванні світлом з $\lambda < \lambda_{кр}$ ($\lambda_{кр} = 350$ нм – критична величина довжини хвилі опромінювання) квантовий вихід значно зростає (майже до одиниці при низьких температурах).

Аналогічно, дослідження фотохімічних процесів в метиленовому голубому, проведені в [7, 8], показали, що барвник не має фотохімічної активності в довгохвильовій смугі поглинання ($\lambda = 667$ нм) при низьких інтенсивностях збудження (розділ IV), проте має фотохімічну активність при високих інтенсивностях (двоквантові процеси) світла видимого діапазону, або при довільних інтенсивностях в ультрафіолетовій області спектру ($\lambda \leq 330$ нм). Отже, фотохімічні перетворення молекули здійснюються у високозбудженому стані.

8-2.1.2. Експериментальні дослідження.

В даному розділі ми зупинимось на процесах релаксації з високозбуджених станів модельних барвників – резазурину та метиленового голубого. За основу взяті експериментальні та теоретичні дослідження

твердого (в полімерних матрицях різної природи: полівінілацетат (ПВА) і полівінілпіролідон (ПВП)) та рідкого (в ацетоні) розчину резазурину:



Тут наведена структура та довжини зв'язків (в ангстремах) у симетричному аніоні резазурину.

Розчини резазурину поглинають світло у видимій області спектра, тому вони мають синє забарвлення. Оскільки ці розчини добре флуоресцюють в червоній області спектра, їх можна використовувати як робочу речовину в лазерах на барвниках. Спектроскопічні властивості резазурину описані нами в розділі III на основі результатів, отриманих в статті [9].

Експериментальні дослідження спектрів поглинання та фотохімічної активності молекул резазурину проводились з використанням спектрофотометра Spexord-210 і дугової ртутної лампи потужністю 250 Вт. Потрібна ділянка спектра для опромінювання полімерних шарів, що містять резазурин, виділялася за допомогою світлофільтрів або монохроматора SPM-2.

Дослідження фотохімічних властивостей твердих розчинів резазурину (в фотоактивній області ацетон має власне поглинання, що завадило проведення кількісних досліджень) показало, що використання УФ випромінювання (ртутна лампа, світлофільтр УФС-2, $\lambda < \lambda_{кр} = 330$ нм) приводить до зміни спектра поглинання розчину, яке зумовлено протіканням лише однієї реакції фотоперетворення барвника (в спектрі поглинання спостерігається ізобестична точка, рис. 8-2.1).

В цих дослідженнях (при довжинах світлових хвиль, менших за критичну ($\lambda < \lambda_{кр} = 330$ нм)) швидкість фотохімічних процесів пропорційна інтенсивності світла. Окремим дослідом встановлено, що лінійний фотохімічний процес при опромінюванні світлом з $\lambda \geq 365$ нм відсутній. Аналогічно показано, що опромінювання розчинів барвників монохроматичним світлом з $\lambda = 313 \div 254$ нм супроводжуються лінійними фотохімічними процесами.

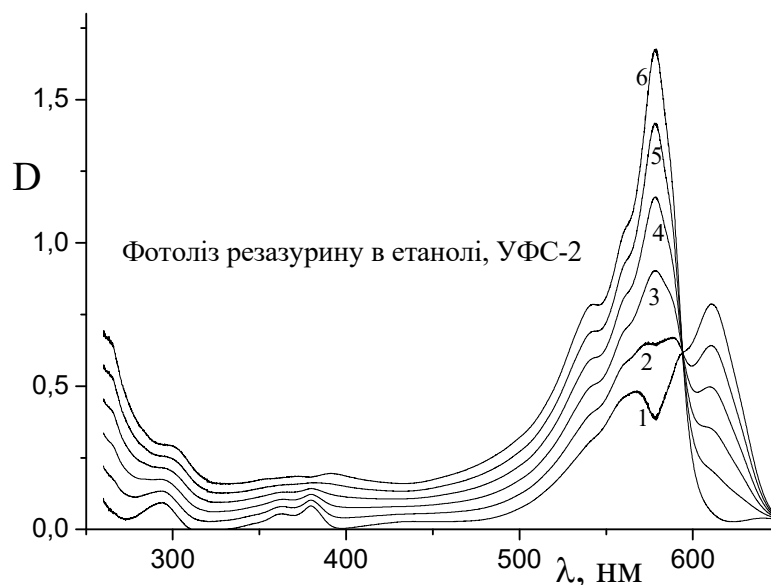


Рис.8-2.1. Зміни в спектрі поглинання резазурину в етанолі в процесі фотолізу (ДРШ-250, УФС-2).

В залежності від типу виділення діапазону світла (з використанням світлофільтрів чи монохроматора SPM-2) інтенсивність світлового потоку вимірювалась з використанням феріоксалату калію ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в водному розчині 0,1 моль/л H_2SO_4 [10] чи вимірювача потужності світла ИМО-2.

З розділу IV та наших робіт [7, 11, 12] відомо, що в розчинах резазурину фотохімічні перетворення приводить до розриву зв'язку N-O. Цей зв'язок утворено внаслідок взаємодії повністю зайнятої n-молекулярної орбіталі (n-МО), локалізованої на атомі азоту, і повністю вільної p-атомної орбіталі (p-АО), локалізованої на збудженому атомі кисню. Такого типу зв'язки характерні для екзотичної молекули XeO_3 (зв'язки типу Xe-O). При цьому виявилось, що серед збуджених станів молекули резазурину є σ^* -стан, потенціально поверхня якого дисоціативна. Цей факт приводить до того, що збудження молекули в цей стан неодмінно викличе її дисоціацію з квантовим виходом $\phi \approx 1$, оскільки в цьому стані відсутня потенціальна яма, яка була б здатна загальмувати процес дисоціації і тим самим знизити величину квантового виходу фотодисоціації.

В даному розділі описані властивості аніонної форми резазурину.

Дослідження величини квантового виходу фотодисоціації резазурину в залежності від довжини хвилі світла показало, що величина квантового виходу майже не залежить від довжини хвилі в області $\lambda < 330$ нм (рис. 8-2.2) і складає при кімнатній температурі $0,15 \pm 0,03$, а при 77 К – $0,55 \pm 0,05$.

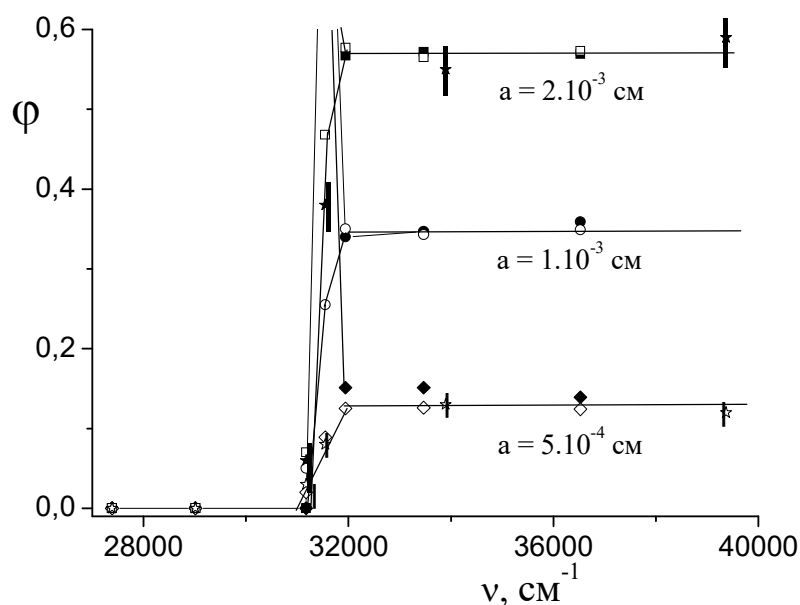


Рис. 8-2.2. Залежності квантового виходу фотодисоціації резазурину в ПВП від частоти світла збудження, отримані при різних величинах параметра теорії a . Зірочками з вертикальними лініями, які відповідають похибкам експерименту, нанесені експериментальні дані $\phi(\nu)$ щодо величини квантового виходу фотодисоціації резазурину в ПВП при 300 К (нижня залежність) і 77 К (верхня залежність).

8-2.1.3. Процеси релаксації резазурину з високозбудженого стану

Для теоретичного дослідження енергетичної структури резазурину використані квантовохімічні методи розрахунку (методи MNDO/d та AM1 [13, 14]).

В квантовохімічних розрахунках враховані 42 повністю заповнені π - і σ -МО, а також всі незаповнені π^* - і σ^* -МО. Для оптимізації структури спочатку скористались методами молекулярної механіки, а потім методами MNDO/d чи AM1 з конфігураційною взаємодією (враховано 12 зайнятих і 12 незайнятих МО). Така розрахункова процедура дозволила знайти геометричну структуру аніона резазурину з мінімальною енергією. Аніон резазурину має плоску структуру, симетрія C_{2v} .

Оскільки процеси фотодисоціації відбуваються у високозбудженому стані, потрібно перш за все зрозуміти, чому збудження з вищих станів не релаксує нерівноважним чином в S_1 - стан.

Якщо повний час релаксації збудження з S_n ($n > 1$) в S_1 -стан взяти рівним 5 пс (звичайно ця величина для різних молекул лежить в межах $10^{-11} \div 10^{-13}$ с), а різницю енергій $E_n - E_1 = 25000 \text{ cm}^{-1}$, то при рівномірному заповнення проміжку коливальними станами з $\hbar\omega = 100 \text{ cm}^{-1}$ (період коливання $T = 3 \cdot 10^{-13}$ с) таких станів буде $m=250$ і середній час перебування збудженні поблизу коливального стану складе $\Delta t = 2 \cdot 10^{-14}$ с, тобто в 15 раз менший періоду коливання. Із співвідношення невизначеностей знаходимо $\Delta E = 270 \text{ cm}^{-1}$, тобто, миттєвий стан дуже розмитий в шкалі енергій. Зрозуміло, при таких співвідношеннях ΔE і енергії одного коливання процес релаксації не може бути рівноважним.

Збудження не буде відчувати дискретну енергетичну структуру і швидко релаксує в нижній збуджений стан. Залишається єдина вимога, щоб відбулася конверсія збудження з S_n - стану відразу в коливальний $S(1,m)$ - стан. Низькоенергетичні коливання, як правило, делокалізовані по всій молекулі. В цьому випадку хвильові функції одного і того ж коливального стану різних молекул суттєво перекриваються. Тому між відповідними коливаннями сусідніх молекул буде спостерігатися сильний зв'язок, що і зумовить малий час релаксації.

Якщо ж проміжок $E_n - E_1$ заповнений коливальними станами з $\hbar\omega = 1000 \text{ см}^{-1}$ ($T = 3 \cdot 10^{-14} \text{ с}$), тоді таких станів буде лише 25 з середнім часом перебування молекули в одному стані $\Delta t = 2 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ і невизначеність енергії складе $\Delta E = 27 \text{ см}^{-1}$. Такий процес вже не буде нерівноважним, оскільки в кожному стані система спроможна зробити близько 7 повних коливань, перш ніж передасть енергію коливання при зіткненні з сусідньою молекулою. Отже, тепер ми маємо справу з квазірівноважним процесом релаксації.

Відносно довгий час перебування в коливальному стані зумовлений тим, що високочастотні коливання локалізовані на окремих зв'язках в молекулі, внаслідок чого хвильові функції коливального стану різних молекул дуже слабо перекриваються і ймовірність переносу енергії коливання буде зменшеною.

Візьмемо за аксіому той факт, що з n -го електронного збудженого стану молекула не може релаксувати безпосередньо в S_1 -стан. Це впливає з того, що при таких великих різницях енергії між S_1 та S_2 -станами внутрішня конверсія має малу ймовірність, тому завжди спостерігається $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценція [4, 5].

З іншого боку, релаксація (внутрішня конверсія) $S_n \rightarrow S_1$ може протікати лише завдяки ізоенергетичному переходу з $S_n(0)$ в $S_1(m)$ стан (m – номер коливального стану). Ймовірність конверсії p можна знайти, якщо відомий оператор збурення \hat{p} , який спричинює конверсію:

$$p = \left| \int \psi_{S_n} \hat{p} \psi_{S_1} dV \right|^2$$

Використовуючи наближення Борна-Опенгеймера, маємо $\psi_{S_i} = \chi_{S_i} \varphi_{S_i}$, де χ і φ - хвильові функції коливального та електронного станів, знаходимо

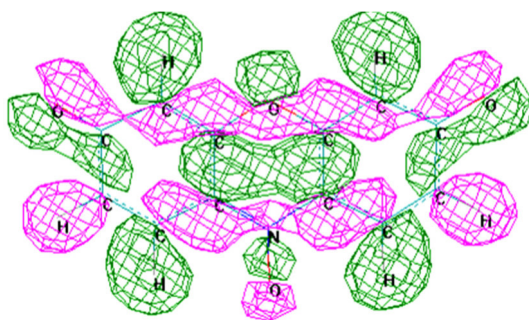
$$p = \left| \int \varphi_{S_n} \hat{p} \varphi_{S_1} dV_e \int \chi_{S_n} \chi_{S_1} dV_v \right|^2,$$

тобто, величина p буде визначатися інтегралом перекривання коливальних функцій.

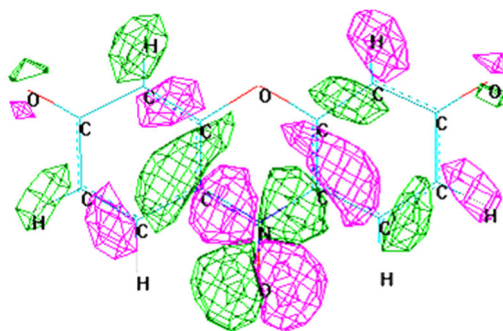
Таким чином, ймовірність внутрішньої конверсії визначається інтегралом перекривання коливальних станів. Оскільки хвильова функція m -го коливального стану в своїх межах $m-1$ раз змінює знак, то зі збільшенням квантового числа m величина інтегралу перекривання, а отже і ймовірності квантового переходу буде швидко зменшуватись.

Наведені оцінки показують, що релаксація збудження молекул відбувається виключно за участю всіх електронних станів молекули, які лежать між S_n та S_1 -станами. Звичайно, час життя молекули в тому чи іншому проміжному стані буде залежати від відстані до найближчого нижнього стану, а також від ймовірності безвипромінювального квантового переходу між цими станами. Отже, слід чекати, що на окремих ділянках релаксація збудження буде представлена квазірівноважним процесом, а на інших – нерівноважним. Зокрема, процес буде нерівноважним в тому випадку, коли енергетична поверхня нижчого стану буде перетинатись з поверхнею вищого стану в околі її мінімуму. Часто такими виявляються процеси переходу зі зв'язуючого збудженого стану в дисоціативний стан.

Логічно було б очікувати, що фотодисоціація молекули можлива зі збудженого стану, утвореного внаслідок збудження електрона з повністю зайнятої зв'язуючої МО, частково чи повністю локалізованої на дисоціуючому зв'язку, на вільну розпушуючу МО, локалізовану на тому ж зв'язку. Виявилось, що при рівноважній конфігурації аніона резазурину є дві повністю делокалізовані зайняті σ -МО (№33 і №36), перша з яких містить незначний вклад зв'язуючого зв'язку N-O, а друга – локалізована в основному на зв'язку N-O і є розпушуючою.

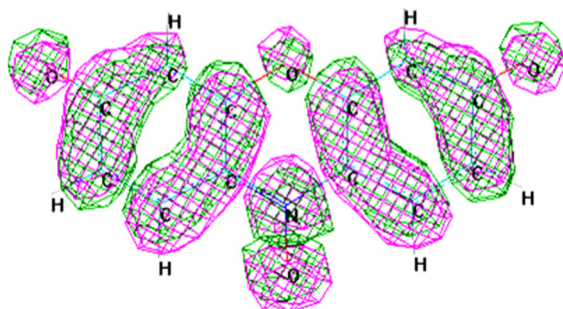


№33

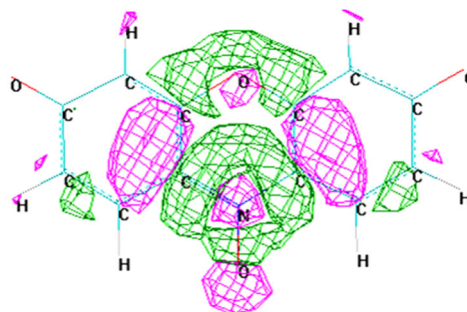


№36

Серед незайнятих МО є одна π^* -МО (№43) і одна σ^* -МО (№47), які містять вклад розпушуючого зв'язку N-O. Зазначимо, що в процесі дисоціації молекули σ^* -МО повністю локалізується на N-O- зв'язку.



№43



№47

Розрахунки показали, що квантовий перехід з σ -МО №33 чи з π -МО на π^* -МО №43 і σ^* -МО №47 не можуть спричинити дисоціацію N-O- зв'язку, оскільки відповідна потенціальна поверхня має великий потенціальний бар'єр. Єдиний квантовий перехід, який може спричинити дисоціацію молекули, це перехід з σ -МО №36 на σ^* -МО №47. Відповідні енергетичні діаграми при видовженні N-O- зв'язку наведені на рис. 8-2.3- 8-2.6, а C-O- зв'язку – на рис. 8-2.7. На рис. 8-2.3 наведені дані для аніона резазурину (випадок електролітично дисоційованої молекули), а на рис. 8-2.4 - нейтральної молекули резазурину натрію. Порівняння цих рисунків дає картину впливу катіона натрію на вигляд потенціальних кривих основного і збуджених станів. На рис. 8-2.5 дається інформація щодо дисоціації N-O- зв'язку в катіоні резазурину, а на рис. 8-2.6 – нейтральної молекули. З цих рисунків випливає, що є досить значний потенціальний бар'єр для дисоціації молекули з σ^* - стану: в катіоні (для триплетного стану 0,54 eВ, а для синглетного – 0,73 eВ) і нейтральній молекулі (відповідно, 0,69 і 0,93 eВ).

З рис. 8-2.3 випливає, що при збудженні в $S(\sigma^*)$ - стан дисоціація молекули може бути загальмованою внаслідок наявності невеликого бар'єру. І лише квантовий перехід в $T(\sigma^*)$ -стан приводить до дисоціації N-O- зв'язку без бар'єру з утворенням атома кисню в триплетному стані та молекули резорупину.

Вказаний бар'єр міг би впливати на процес дисоціації при пониженні температури в конденсованому стані. В нормальних же умовах (кімнатна температура) в процесі релаксації збудження ми помітили два ефекти, які дозволяють нівелювати наявність цього бар'єру. З одного боку, процес дисоціації може протікати з нетермалізованого $S(\sigma^*)$ чи $T(\sigma^*)$ - стану, коли бар'єр не буде мати суттєвого значення, а з другого - геометрія молекули в процесі релаксації збудження може бути далекою від оптимальної структури. Останнє, як показують розрахунки, приводить до того, що величина бар'єру може змінюватись в широких межах (наприклад ± 1 eВ). Тому завжди є скінченна ймовірність того, що дисоціація з $S(\sigma^*)$ чи $T(\sigma^*)$ - стану відбудеться при будь-якій структурі резазурину.

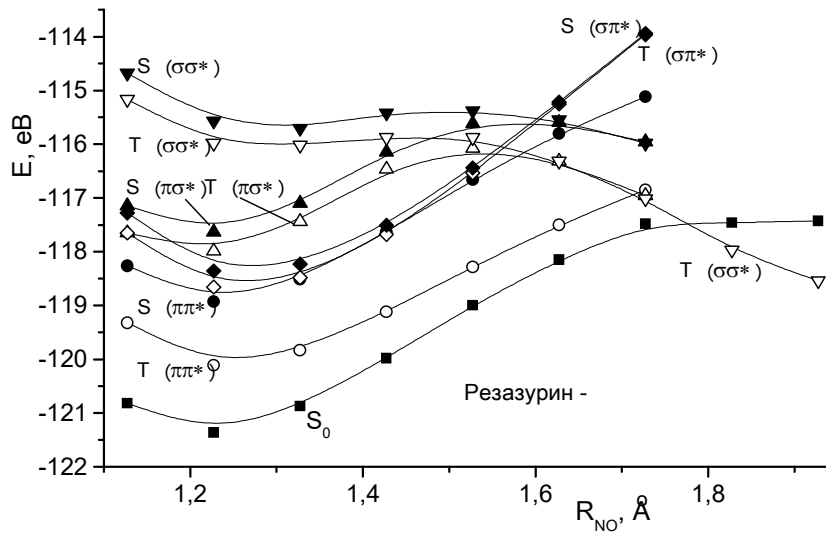


Рис. 8-2.3. Енергетична діаграма аніона резазурину (розрахунок за методом AM1).

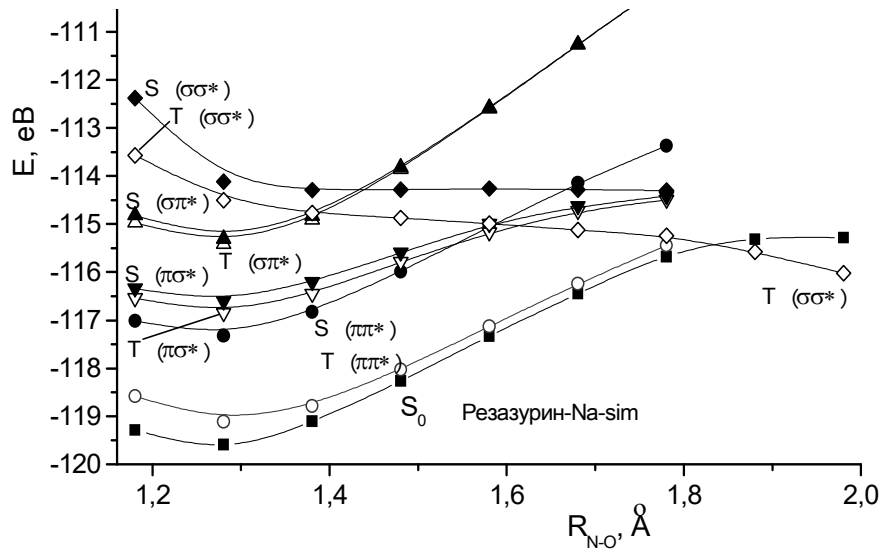


Рис. 8-2.4. Енергетична діаграма резазурину натрію (розрахунок за методом AM1).

Звертаємо увагу на той факт, що квантовий перехід $S_0 \rightarrow S(\sigma\sigma^*)$ характеризується достатньо інтенсивною смугою поглинання на відміну від квантових переходів в $S(\pi\sigma^*)$ чи $S(\sigma\pi^*)$ стани, яким відповідає сила осцилятора близька до нуля (таблиця 8-2.1).

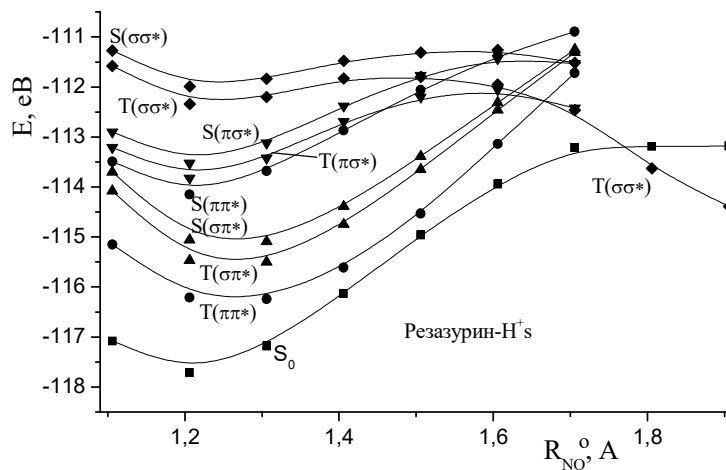


Рис. 8-2.5. Енергетична діаграма катіона резазурину (розрахунок за методом AM1).

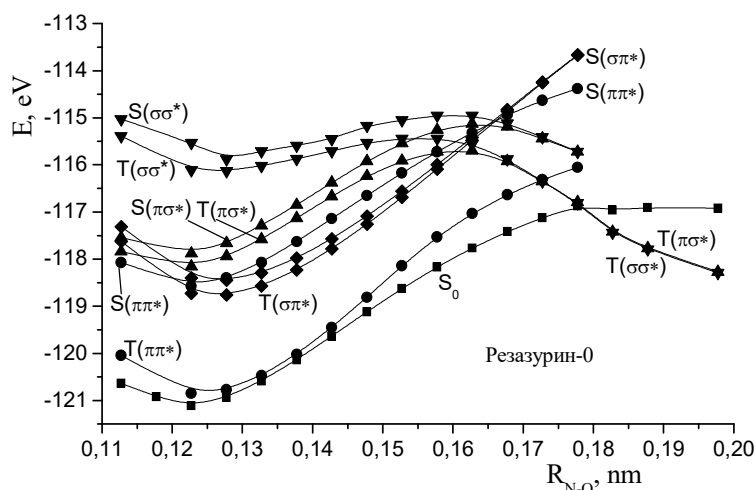


Рис. 8-2.6. Енергетична діаграма нейтральної форми резазурину (розрахунок за методом AM1).

Дисоціація С-О- зв'язку в молекулі резазурину (рис. 8-2.7) теж відбувається з високою ефективністю (у триплетному стані відсутній потенціальний бар'єр). Проте, для дослідження такої дисоціації молекули потрібні суттєво більші енергії квантів світла.

Якщо досліджувати стани молекули ще при вищих енергіях збудження, можна знайти стани, з яких можлива дисоціація інших зв'язків.

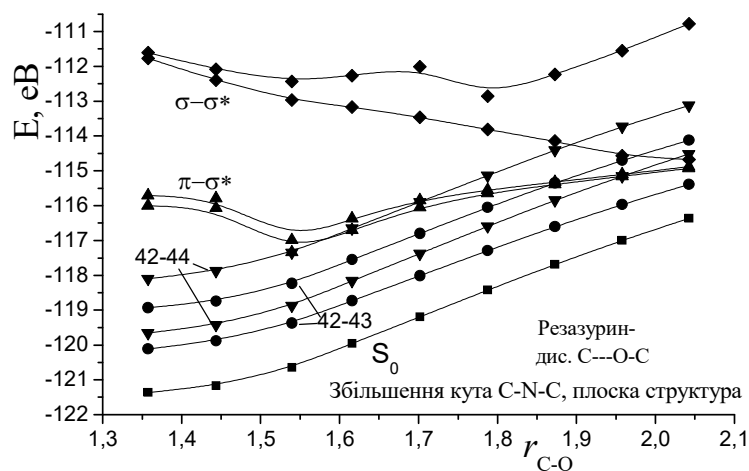


Рис. 8-2.7. Енергетична діаграма аніона резазурину для випадку дисоціації С-О- зв'язку молекули (розрахунок за методом AM1).

Розрахунки показують, що смуга поглинання, яка відповідає $S_0 \rightarrow S(\sigma\sigma^*)$ квантовому переходу, лежить в області від 292 до 317 нм, що узгоджується з експериментальними даними щодо фотохімічної активності резазурину.

Таблиця 8-2.1. Квантові переходи в симетризованому аніоні резазурину (AM1)

№	Кв. перехід	Розрахунок + ви- правлення		Сила осци- лятора
		λ , нм,	ν , cm^{-1}	
1	42 \rightarrow 43 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	635	15737	0.7358
2	36 \rightarrow 43 ($\sigma_{\text{NO}} \rightarrow \pi^*$)	453	22072	0.0000
3	42 \rightarrow 47 ($\pi \rightarrow \sigma_{\text{NO}}^*$)	445	22463	0,0000
4	38 \rightarrow 43 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	444	22498	0,0000
5	42 \rightarrow 47 ($\pi \rightarrow \sigma_{\text{NO}}^*$) 36 \rightarrow 43 ($\sigma_{\text{NO}} \rightarrow \pi^*$)	436	22957	0,0000
6	42 \rightarrow 44 ($\pi \rightarrow \pi^*$) 42 \rightarrow 45	421	23770	0.0682
7	42 \rightarrow 46, ($\pi \rightarrow \pi^*$) 41 \rightarrow 44	398	25102	0.0101
8	41 \rightarrow 43, ($\pi \rightarrow \pi^*$)	379	26393	0.1049
9	41 \rightarrow 47 ($\pi \rightarrow \sigma_{\text{NO}}^*$) 40 \rightarrow 47	365	27388	0.0042
10	42 \rightarrow 44, ($\pi \rightarrow \pi^*$) 42 \rightarrow 45	345	29014	0.0758
11	40 \rightarrow 43 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	321	31174	0.3329
12	36 \rightarrow 47 ($\sigma_{\text{NO}} \rightarrow \sigma_{\text{NO}}^*$)	317	31546	0.1709
13	42 \rightarrow 48 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	313	31942	0.2129
14	40 \rightarrow 44, ($\pi \rightarrow \pi^*$) 37 \rightarrow 43	299	33469	0.2128
15	41 \rightarrow 44, ($\pi \rightarrow \pi^*$) 37 \rightarrow 43	274	36524	0.7375

8-2.1.4. Розрахунок залежності квантового виходу фотодисоціації резазурину від довжини хвилі збудження

Отже, аналіз процесу релаксації показав, що релаксація молекули з високозбудженого стану включає як рівноважні так і нерівноважні процеси [11].

Схематично процес релаксації молекули з високозбудженого стану, що нагадує каскадний водоспад, представлений на рис. 8-2.8 [15].

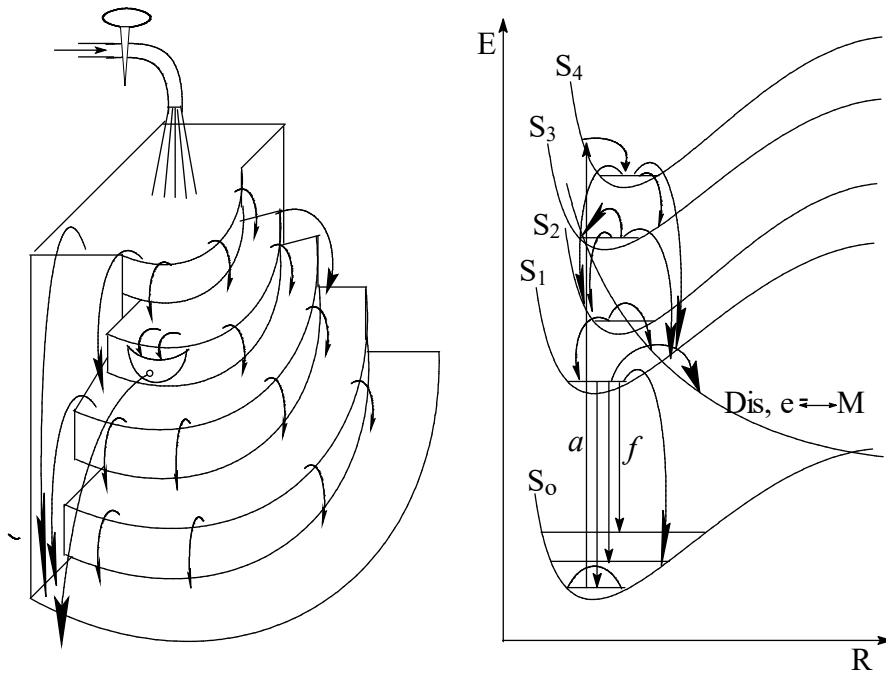


Рис. 8-2.8. Схема процесів релаксації молекули з високозбудженого стану, що нагадує каскадний водоспад.

Припустимо, що за допомогою збудження ми перевели молекулу в N -ий збуджений стан. Будемо враховувати для спрощення тільки синглетні стани. Тоді стала рівновага для N -ого рівня опишеться виразом:

$$\frac{d[S_N]}{dt} = \varepsilon_N I_0 - [S_N] \sum_{i=1}^{N-1} k_{N,i} = 0, \quad (24)$$

де ε_N – коефіцієнт екстинкції для квантового переходу $S_0 \rightarrow S_N$, I_0 – інтенсивність падаючого світла, $[S_N]$ – концентрація молекул в N -ому стані, $k_{N,i}$ – константа швидкості релаксації. При динамічній рівновазі зміна концентрації дорівнює нулю. Тут припущено, що релаксаційний процес можливий у будь-який локалізований нижче збуджений стан.

Для кожного (крім фотоактивного) n -го стану ($1 < n < N$) можна записати рівняння:

$$\frac{d[S_n]}{dt} = \sum_{i=n+1}^N k_{i,n} [S_i] - [S_n] \sum_{i=1}^{n-1} k_{n,i} = 0. \quad (25)$$

Якщо активним у фотохімічних процесах виявляється m -ий стан, тоді для нього рівняння запишемо у вигляді:

$$\frac{d[S_m]}{dt} = \sum_{i=m+1}^N k_{i,m} [S_i] - [S_m] \left(\sum_{i=1}^{m-1} k_{m,i} + k_{dis} + k_e \right) = 0 \quad (26)$$

Оскільки швидкість нагромадження продукту фотолізу P і концентрація генерованих носіїв заряду q у матриці визначаються концентрацією $[S_m]$ відповідно до рівнянь

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{dis} [S_m] \quad (27)$$

$$i \quad \frac{dq}{dt} = k_e [S_m], \quad (28)$$

то з системи рівнянь (24) -(26) необхідно знайти величину $[S_m]$. Для цього з коефіцієнтів при $[S_n]$ ($n = m, m+1, \dots, N$) складаємо матрицю. Її детермінант дорівнює

$$\det = \prod_{j=m}^N \sum_{i=1}^{j-1} [k_{ji} + \delta_{jn} (k_{dis} + k_e)]. \quad (29)$$

Концентрацію $[S_m]$ знайдемо за формулою:

$$[S_m] = (-1)^{N+m} \varepsilon_N I_0 [R] \frac{M_{N,m}}{\det_N}, \quad (30)$$

де $M_{N,m}$ – мінор, тобто детермінант без першого рядка (відповідного N-му стану) і m-го стовпця. Наприклад, якщо збудження здійснюється в стан з $N=5$, а фотоактивним є стан з $m=3$, тоді

$$[S_3] = \varepsilon_5 I_0 [R] \frac{k_{54} k_{43} + k_{53} \sum_{i=1}^3 k_{4i}}{\sum_{i=1}^4 k_{5i} \sum_{i=1}^3 k_{4i} \left(\sum_{i=1}^2 k_{3i} + k_{dis} + k_e \right)} \quad (31)$$

Якщо релаксаційні процеси здійснюються тільки між найближчими станами, тоді формула (31) спрощується::

$$[S_3] = \frac{\varepsilon_5 I_0 [R]}{k_{32} + k_{dis} + k_e}. \quad (32)$$

З іншого боку, якби всі константи $k_{ji} = k_o = \text{const}$, тоді з (31) випливає, що

$$[S_3] = \frac{\varepsilon_5 I_0 [R]}{3(2k_o + k_{dis} + k_e)}, \quad (33)$$

тобто зменшиться в $3 \div 6$ разів.

Отже, аналіз рівнянь (24)–(26) показує, що квантовий вихід процесів фотодисоціації та фотопереносу електрона, обумовлених константами швидкості k_{dis} і k_e , повинен зменшуватися зі збільшенням енергії збудження, якщо релаксаційні процеси протікають із будь-якого стану в усі локалізовані нижче збуджені стани одночасно. Реально ж, як показує експеримент [6], квантовий вихід залишається практично постійним при збільшенні енергії фотона вище критичної величини ($\nu > \nu_{кр}$). Отже, величина константи швидкості процесу релаксації значно зменшується зі збільшенням енергетичного інтервалу між високозбудженими станами. Таке припущення узгоджується з літературними даними [16]. Отже, при описі процесів релаксації збудження молекули можна враховувати тільки квантові переходи між найближчими сусідами.

У такому випадку швидкість утворення продукту фотолізу знайдемо з рівняння

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_{dis} \varepsilon I_0}{k_{n,n-1} + k_{dis} + k_e} = \Phi_{dis} \varepsilon I_0, \quad (34)$$

Аналогічно для носіїв заряду, утворених внаслідок фотопереносу електрона:

$$\frac{d[q]}{dt} = \frac{k_e \varepsilon I_0}{k_{n,n-1} + k_{dis} + k_e} = \Phi_e \varepsilon I_0. \quad (35)$$

Нарешті, для S_1 -стану одержимо

$$\frac{d[S]_1}{dt} = \varepsilon I_0 (1 - \Phi_{dis} - \Phi_e) - [S]_1 k_{1,0}, \quad (36)$$

де $k_{1,0}$ представляє суму випромінювальних і безвипромінювальних процесів релаксації молекули в основний стан. Остання формула вірна як при наявності всіх процесів, врахованих у формулах (24) – (26), так і у випадку, коли релаксаційні процеси здійснюються тільки між найближчими станами. Отже, дослідженнями

кінетики зміни концентрації молекул з S_1 -стану неможливо вивчати механізми релаксації молекули з високозбудженого стану. Єдиний вихід - проведення досліджень фотоактивності (фотохімічні перетворення, фотоперенос електрона між молекулою барвника та матрицею) і часу життя молекул у високозбудженому стані.

Застосуємо викладені міркування до нашого експерименту.

Для спрощення розрахунку залежності величини квантового виходу фотодисоціації резазурину від довжини хвилі збуджуючого світла ми скористались діаграмою Яблонського для рівноважної геометрії молекули в основному стані (рис. 8-2.9).

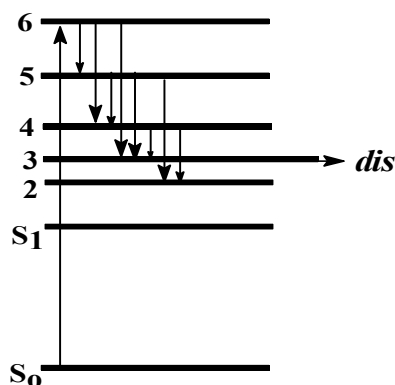


Рис. 8-2.9. Схема процесів релаксації молекули резазурину з високозбудженого стану.

На цій діаграмі наведено основний стан S_0 , нижній збуджений стан S_1 , дисоціативний стан (№3), три вищі стани (4-6), а також стани між S_1 і дисоціативним станом (№2). В реальних розрахунках використані всі синглетні стани, які формують спектр поглинання в області $\lambda \geq 250$ нм.

При збудженні в стан №6 квантовий вихід фотодисоціації визначиться за формулою:

$$\varphi_{dis} = \varphi_{63} + \varphi_{65}\varphi_{53} + \varphi_{64}\varphi_{43} + \varphi_{65}\varphi_{54}\varphi_{43}$$

Якщо збудження молекули відбувається в стан №5, тоді

$$\varphi_{dis} = \varphi_{53} + \varphi_{54}\varphi_{43}.$$

Нарешті, при збудженні в стан №4

$$\varphi_{dis} = \varphi_{43}.$$

В цих формулах

$$\varphi_{6n} = \frac{k_{6n}}{\sum_{i=1}^5 k_{6i}}, \quad \varphi_{5n} = \frac{k_{5n}}{\sum_{i=1}^4 k_{5i}}, \quad \varphi_{43} = \frac{k_{43}}{\sum_{i=1}^3 k_{4i}}.$$

Оскільки стан №3 на цій схемі дисоціативний, то пряме збудження молекули в цей стан спричинить дисоціацію з квантовим виходом, рівним одиниці.

Константу швидкості процесів релаксації, слідуючи за авторами монографії [16], ми розраховували за формулою:

$$k_{mn} = k_0 \cdot \exp(-a \cdot \Delta E_{mn}),$$

де $a = const$, вибиралась того ж порядку величини, яка фігурує в [16]. Величина k_0 буде визначатися інтегралом перекривання коливальних функцій відповідних станів. Проте, в своїх розрахунках ми ввели додаткове наближення: $k_0 = const$. Крім того, ми врахували лише релаксацію за участю синглетних станів.

Варіюючи величину a , ми знаходили залежності квантового виходу фотодисоціації резазурину від довжини хвилі збудження, а потім порівнювали з експериментально отриманими результатами (рис. 8-2.2). Таке порівняння показало, що введені нами додаткові наближення задовільно описують експериментальні результати.

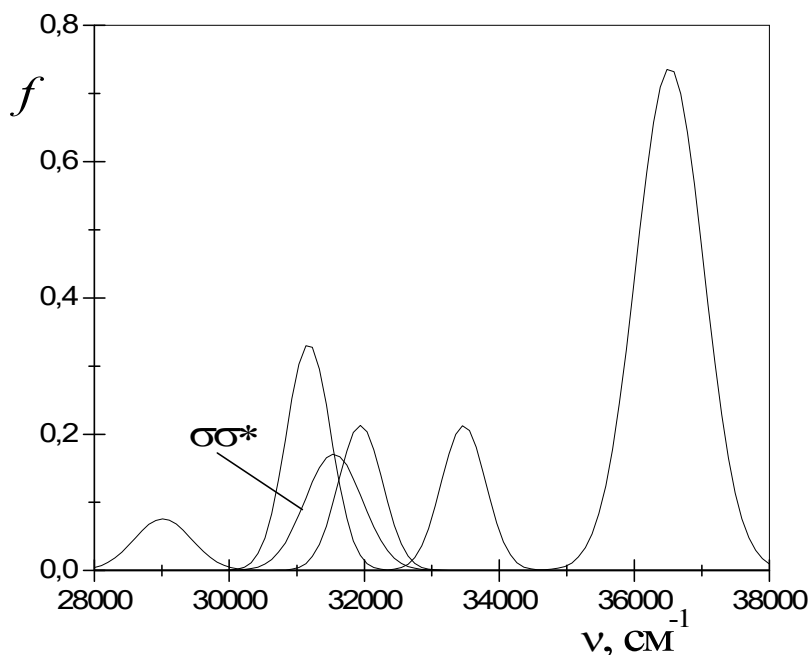


Рис. 8-2.10. Перекривання смуг поглинання резазурину в околі смуги $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - поглинання.

На рис. 8-2.2 нанесені результати розрахунків без врахування перекривання смуг поглинання (жирні точки) і з врахуванням перекривання (світлі точки). При цьому виявилось, що у відсутності перекривання смуг поглинання збудження молекули безпосередньо в дисоціативний $\pi\sigma^*$ - стан, де σ^* - МО локалізована на N-O- зв'язку, квантовий вихід фотодисоціації дорівнює одиниці. Наявність перекривання смуг поглинання зі смугою $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - поглинання (рис. 8-2.10) приводить до наявності збудження в нижні стани, а також до релаксації молекули з вищих станів безпосередньо в нижні стани, що зумовлює значне пониження величини квантового виходу фотодисоціації. Зокрема, при збудженні безпосередньо в області максимуму $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - поглинання квантовий вихід фотодисоціації буде $\varphi_{\sigma\sigma^*} = \varepsilon(\sigma \rightarrow \sigma^*) / \sum_i \varepsilon_i(\sigma \rightarrow \sigma^*)$, де i - номери смуг, які перекриваються зі смугою $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - поглинання.

Пониження температури приводить до зменшення перекривання смуг поглинання і, як наслідок, до збільшення величини квантового виходу фотодисоціації. При цьому канал релаксації збудження звужиться до переходу між найближчими енергетичними станами. Отже, пониження температури до $T = 0$ повинно привести до того, що квантовий вихід фотодисоціації при збудженні $\nu \geq \nu_{\pi\sigma^*}$ буде рівним одиниці, незалежно від довжини хвилі збуджуючого світла.

Аналізуючи рис. 8-2.1, ми зробили цікавий висновок, який полягає в тому, що величину константи a можна представити у формі

$$a = \frac{b}{kT}.$$

Оскільки при кімнатній температурі $kT = 200 \text{ см}^{-1}$, то величина $b = 0,1$ – безрозмірна величина.

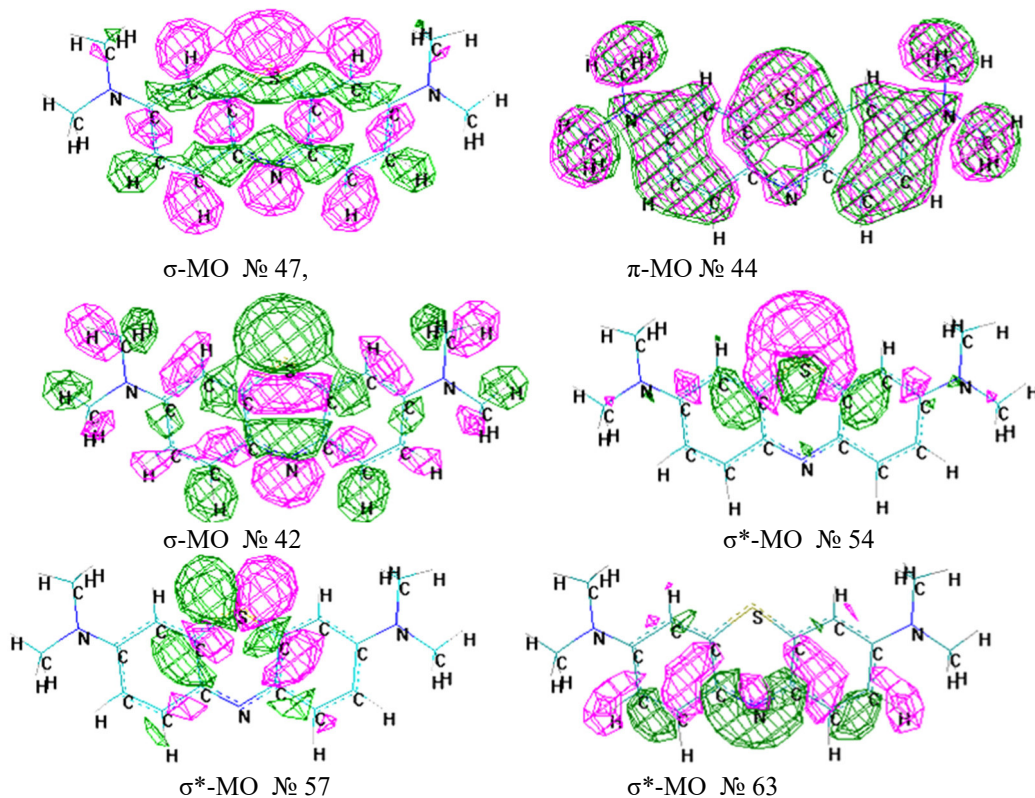
Таким чином, квазірівноважні процеси релаксації, як і процеси термодинамічної рівноваги заселення вищих енергетичних станів, описуються больцманівським фактором, проте в степені 0,1.

8-2.2. Квазірівноважні процеси релаксації збудження в метиленовому голубому

Проведені нами дослідження механізмів фотодисоціації метиленового голубого показали, що залежність квантового виходу фотодисоціації барвника при низьких інтенсивностях світла нагадує описану вище для резазурину. Отже, слід шукати в молекулі метиленового голубого дисоціативний стан, відповідальний за дисоціацію молекули.

Квантовохімічні розрахунки показали, що серед вільних молекулярних орбіталей барвника є розпушуючі σ -МО, локалізовані переважно на одному атомі.

Використовуючи метод розрахунку AM1 і враховуючи 51 зайняту МО, а також всі вільні МО, враховуючи конфігураційну взаємодію між 12 верхніми зайнятими МО і 12 нижніми вільними МО, ми помітили, що є МО, локалізовані на атомі сірки чи атомі азоту:



Серед наведених прикладів структури молекулярних орбіталей є π -МО № 44, яка характеризується тим, що зв'язок атом сірки з атомами вуглецю зв'язуючий. Отже, якщо збудження відбудеться на σ^* -МО, яка відповідає розпушуючому зв'язку S-C (в нашому випадку це σ^* -МО № 54), можна очікувати зниження порядку цього зв'язку і, як наслідок, його дисоціацію з $\pi\sigma^*$ -стану. Аналогічний ефект міг бути при переходах електрона з σ -МО №№ 47 і 42 на σ^* -МО № 54. В цьому випадку дисоціація була б з $\sigma\sigma^*$ -стану. Оскільки σ^* -МО № 57 є зв'язуючою, перехід електрона на неї не дасть фотодисоціації.

Для того, щоб відбулася дисоціація N-C зв'язку, необхідно, щоб електрон перейшов з π -МО № 49 або σ -МО № 47 на σ^* -МО № 63.

Результати розрахунків енергетичної структури та природи відповідних квантових переходів наведені на рис. 8-2.11 і в табл. 8-2.2. Оскільки напівемпіричні методи розрахунку дають зміщені результати, ми провели процедуру кореляції з експериментальними даними щодо спектру поглинання. Отже, в табл. 8-2.2 наводяться відкориговані положення смуг поглинання.

Порівняння експериментальних результатів і даних табл. 8-2.2 підтверджує, що фотохімічна активність молекули при переході електрона з π -МО на σ^* -МО № 54 ($\lambda = 473$ та 461 нм) не викликає фотодисоціації із-за наявності великого потенціального бар'єру в цьому $\pi\sigma^*$ - стані. Перехід електрона між МО №№ 50→57 дає $\pi\sigma_S^*$ - стан ($\lambda = 342$ нм), який теж має великий потенціальний бар'єр і, крім того, силу осцилятора $f = 0$. Отже, пряме збудження відсутнє, а можливі лише процеси релаксації з вищих збуджених станів на цей стан.

Згідно з даними табл. 8-2.2 є два квантові переходи між π -МО №№ 50, 51 та σ_R^* -МО №№ 59, 60, які відповідають диметиламіно-замісникам в молекулі.

Є пряме збудження молекули між σ -МО (47→54), яке відповідає за дисоціацію S-C- зв'язку.

В принципі, існує можливість дисоціації N-C- зв'язку, проте це можливо лише при збудженні в області $\lambda = 224$ нм (≤ 250 нм).

Таблиця 8-2.2. Розраховані АМ1 (враховуючи кореляцію) положення та сили осцилятора смуг поглинання МГ+

	Перехід		Теорія		Перерахунок		f
			λ , нм	ν , cm^{-1}	λ , нм	ν , cm^{-1}	
1	51→52 ($S_0 \rightarrow T_1$)	($\pi \rightarrow \pi^*$)	945.7	10574.3			0
2	51→52	($\pi \rightarrow \pi^*$)	524.9	19052.0	667	14992	0.8276
3	50→54 ($S_0 \rightarrow T_3$)	($\pi \rightarrow \sigma_S^*$)	520.9	19196.1	661	15136	0
4	50→52	($\pi \rightarrow \pi^*$)	468.6	21338.5	579	17279	0.0051
5	50→57 ($S_0 \rightarrow T_9$)	($\pi \rightarrow \sigma_S^*$)	401.3	24917.8	479	20857	0
6	50→54	($\pi \rightarrow \sigma_S^*$)	396.5	25220.5	473	21161	0.0057
7	51→54	($\pi \rightarrow \sigma_S^*$)	388.1	25768.6	461	21709	0.0000
8	50→53	($\pi \rightarrow \pi^*$)	379.4	26356.0	449	22296	0.3826
9	47→52 ($S_0 \rightarrow T_i$)	($\sigma \rightarrow \pi^*$)	452.9	22081	555	18021	0
10	47→52	($\sigma \rightarrow \pi^*$)	370.9	26964.2	437	22904	0.0053
11	51→53, 50→52	($\pi \rightarrow \pi^*$)	338.0	29587.6	392	25528	0.1199
12	51→55	($\pi \rightarrow \pi^*$)	318.3	31421.3	365	27361	0.0393
13	50→57	($\pi \rightarrow \sigma_S^*$)	300.4	33287.8	342	29228	0.0000
14	51→56, 50→53, 48→52	($\pi \rightarrow \pi^*$)	291.9	34259.2	331	30199	0.7204
15	51→59, 50→60	($\pi \rightarrow \sigma_R^*$)	289.3	34567.5	328	30508	0.0063
16	51→60, 50→59	($\pi \rightarrow \sigma_R^*$)	288.5	34661.0	327	30601	0.0000
17	47→54 ($S_0 \rightarrow T_i$)	($\sigma \rightarrow \sigma_S^*$)	259.8	38494	372	26889	0
18	47→54	($\sigma \rightarrow \sigma_S^*$)	232.3	43050.0	318	31447	0.0057
19	51→57	($\pi \rightarrow \sigma_S^*$)	281.6	35515.2	318	31455	0.0000
20	49→52	($\pi \rightarrow \pi^*$)	276.3	36196.6	311	32137	0.3524
21	50→55, 48→52	($\pi \rightarrow \pi^*$)	276.2	36210.9	311	32151	0.0516
22	51→56	($\pi \rightarrow \pi^*$)	265.8	37623.5	298	33564	0.3472
23	47→53	($\sigma \rightarrow \pi^*$)	250.1	39983.2	278	35923	0.0000
24	50→56	($\pi \rightarrow \pi^*$)	243.8	41023.7	271	36964	0.0917
25	49→53, 46→52	($\pi \rightarrow \pi^*$)	232.4	43035.1	257	38975	0.0773
26	42→52	($\sigma \rightarrow \pi^*$)	229.1	43652.9	253	39593	0.0009
27	46→52	($\pi \rightarrow \pi^*$)	228.1	43847.9	251	39788	0.0056
28	48→54 ($S_0 \rightarrow T_i$)	($\pi \rightarrow \sigma_S^*$)	231.9	43115	256	39055	0
29	48→54	($\pi \rightarrow \sigma_S^*$)	225.7	44310.3	248	40250	0.0000
30	45→52	($\sigma \rightarrow \pi^*$)	219.5	45560.0	241	41500	0.0000
31	51→58	($\pi \rightarrow \pi^*$)	217.5	45982.8	239	41923	0.1533

32	51→61, 48→53	($\pi \rightarrow \pi^*$)	212.4	47080.9	232	43021	0.0007
33	49→54, 41→54	($\pi \rightarrow \sigma_S^*$)	211.8	47217.1	232	43157	0.0001
34	44→52, 41→52	($\pi \rightarrow \pi^*$)	207.5	48188.8	227	44129	0.0599
35	51→62	($\pi \rightarrow \pi^*$)	205.8	48595.1	225	44535	0.0830
36	51→63	($\pi \rightarrow \sigma_N^*$)	205.0	48775.8	224	44716	0.0000

В цій таблиці при перерахунку теоретичних даних щодо положення смуг $\pi \rightarrow \pi^*$ - поглинання використана формула $\nu_{\text{експ}} = -4060 + \nu_{\text{теор}}$.

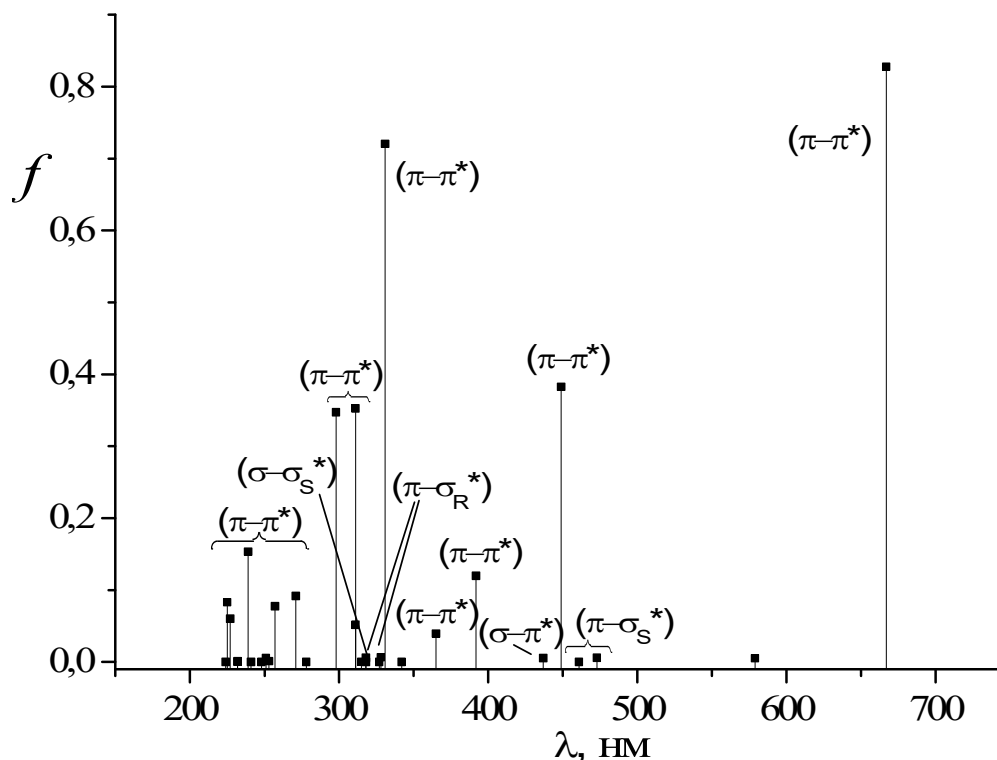


Рис. 8-2.11. Положення і сили осцилятора смуг в спектрі поглинання метиленового голубого.

Розрахунки (AM1) для синглет-триплетних переходів показують, що збудженню молекули до T_1 -стану відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ - перехід (51→52) – 10575 cm^{-1} , до T_3 - стану – $\pi \rightarrow \sigma_S^*$ - перехід (50→54) – 19196 cm^{-1} , до T_9 - стану – $\pi \rightarrow \sigma_S^*$ - перехід (51→54, 50→57) – 24917 cm^{-1} .

Отже, при двоквантовому збудженні спочатку заселяється T_1 – стан, до якого потім додається квант світла з енергією 15000 cm^{-1} , тобто, молекула переходить в стан T_9 , який може виступати акцептором електрона, оскільки π -МО делокалізована (отже, перекривається з МО полімерної матриці), а σ_S^* -МО локалізована (не взаємодіє з полімерною матрицею). З'являється можливість перенесення електрона на π -МО з подальшою темною дисоціацією відновленої молекули.

Дещо нижче цього стану є $T(\sigma\pi^*)$ - стан (47→52), в якому делокалізована π -МО. Отже, в цьому стані молекула може виступати донором електрона до макромолекул матриці. Отримаємо катіон-радикал метиленового голубого, який, внаслідок підвищеної реакційної здатності перехопить атом водню з полімерної матриці. В результаті ми отримуємо форму МГ, властиву для розчинів в кислоті (MГH^+).

Дослідження дисоціації МГ з високозбудженого стану ми проводили в двох напрямках. Оскільки знайдені МО, локалізовані а атомах сірки та азоту, була потреба дослідити обидві реакції фотодисоціації МГ. Звичайно, при проведенні розрахунків потенціальної поверхні ми збільшували довжину зв'язку, який відповідає за дисоціацію, і розраховуємо енергетичну структуру молекули. У випадку ж МГ ми вперше зіткнулись з необхідністю збільшувати довжину зв'язку S-C, зберігаючи довжини інших зв'язків. Цього можна

було досягти збільшуючи кут C-N-C, залишаючи молекулу плоскою, або ж залишити незмінним кут C-N-C і повертаючи праве і ліве кільце навколо N-C- осей. Результати дослідження наведені на рис. 8-2.12- 8-2.14.

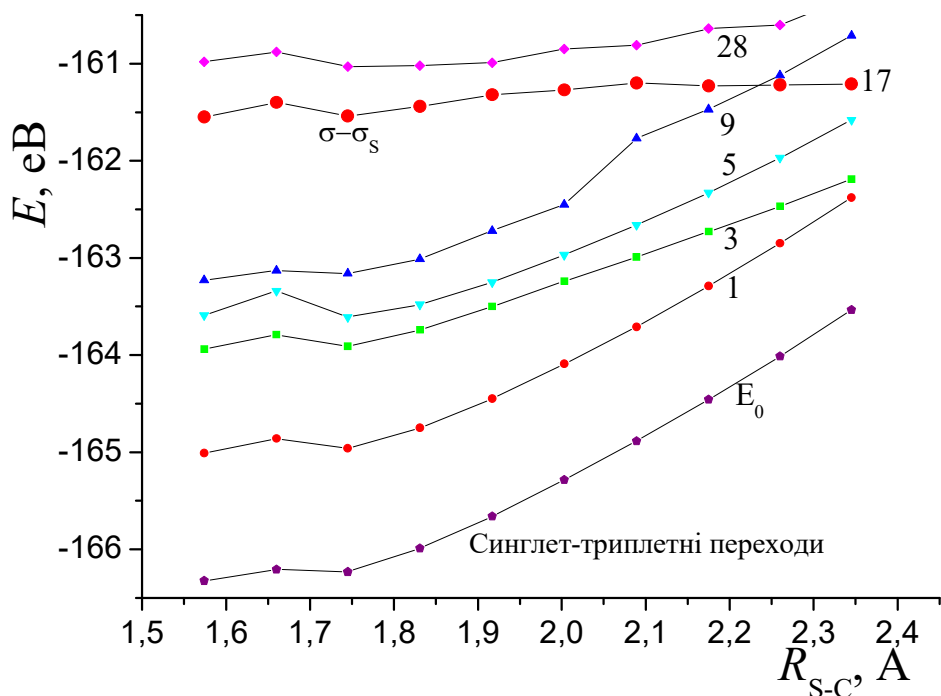


Рис. 8-2.12. Енергетична діаграма МГ (синглет-триплетні переходи) при дисоціації S-C- зв'язку для плоскої молекули.

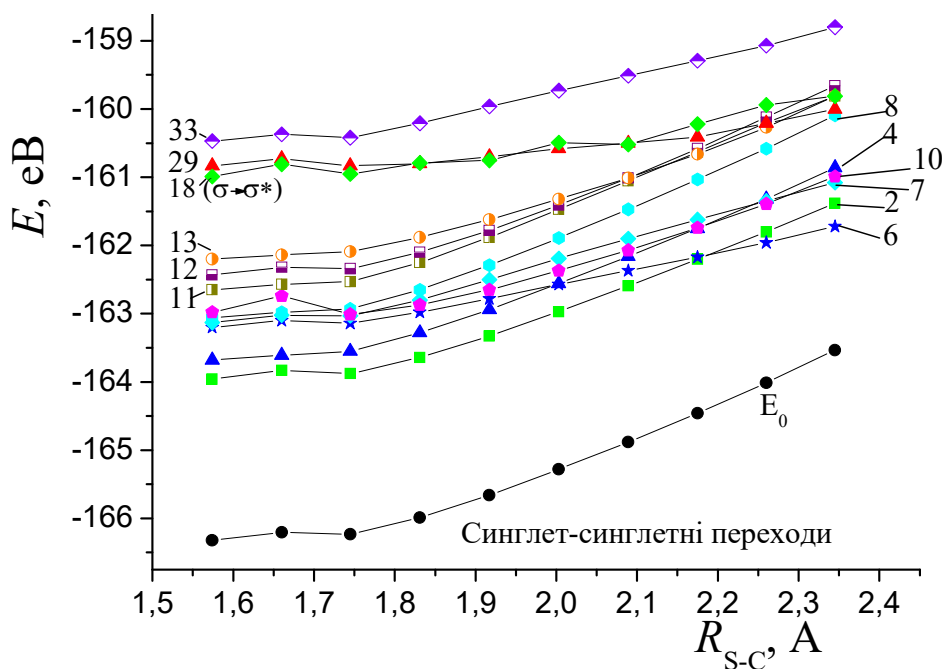


Рис. 8-2.13. Енергетична діаграма МГ (синглет-синглетні переходи) при дисоціації S-C- зв'язку для плоскої молекули.

Порівняння результатів, наведених на рис. 8-2.12- 8-2.14, показує, що молекула може дисоціювати лише при $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - збудженні зі збереженням плоскої молекули. В цьому випадку молекула фактично без бар'єру може дисоціювати як з синглетного так і триплетного $\sigma\sigma^*$ - стану.

Ці розрахунки показують, що на початку дисоціації зв'язку молекула зберігає плоску структуру. Проте, не виключено, що енергетично вигідним при подальшому протіканні реакції буде обертання фрагментів молекули, оскільки стабільний продукт фотодисоціації має таку структуру.

Отже, можна очікувати участі багатьох можливих рухів фрагментів молекули в процесі дисоціації зв'язку. В подальшому найбільш ймовірно утворення стабільних продуктів (після перенесення атомів водню з макромолекули на кінці розірваного зв'язку) з sp^2 -гібридизацією атомних орбіталей атома азоту.

Для спостереження дисоціації МГ з розривом N-C- зв'язку необхідно використовувати високоенергетичне опромінування ($\lambda \leq 200$ нм), що в наших експериментах неможливо було досягнути.

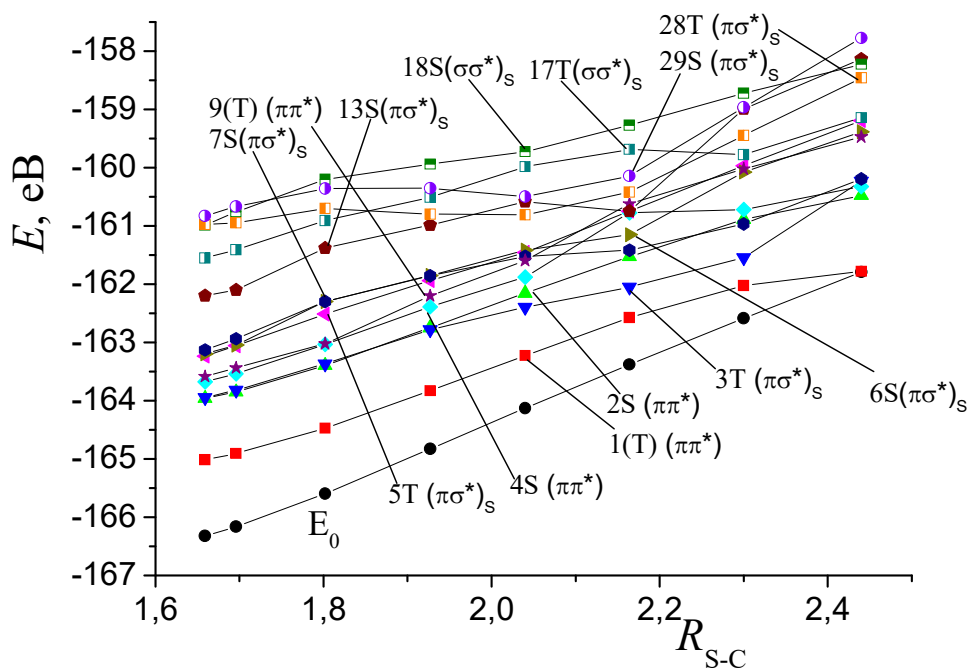


Рис. 8-2.14. Енергетична діаграма МГ при дисоціації S-C- зв'язку для випадку обертання фенільних фрагментів навколо осей N-C.

Подібно до того, як це ми бачили для резазурину, релаксація МГ з високозбудженого стану може зупинитися на створенні σ^* - стану з подальшою дисоціацією молекули. А це приведе до ступенчатої залежності квантового виходу фотодисоціації від довжини хвилі збуджуючого світла.

Висновки до розділу 8-2.

На підставі експериментального і теоретичного дослідження процесу релаксації молекул барвника (аніонів резазурину) з високозбудженого стану зроблено наступні висновки:

1. Релаксація збудження молекул відбувається за участю всіх електронних станів молекули, які лежать між S_n та S_1 (T_1) – станами, причому на окремих ділянках релаксація збудження буде представлена квазірівноважним процесом, а на інших – нерівноважним.

2. Між S_n і S_1 (T_1) – станами барвника у твердому полімерному розчині лежать стани з переносом електрона між матрицею та молекулою барвника, а також дисоціативний стан (або кілька таких станів), характерний для даної молекули. Зокрема, для резазурину дисоціативний стан відповідальний за дисоціацію N-O- зв'язку, а для метиленового голубого - S-C- зв'язку. Перехоплення збудження на зазначені стани перериває ланцюг нерівноважних та квазірівноважних процесів релаксації збудження молекули. Оскільки процес дисоціації з такого стану протікає нерівноважним чином, величина квантового виходу може досягати 100%.

3. Дисоціативний стан молекул барвників відповідає квантовому переходу електрона на σ^* -МО. Зокрема, для молекули резазурину дисоціативним є $T(\sigma\sigma^*)$ - стан. При цьому обидві σ -МО при рівноважній геометрії молекули в основному стані частково делокалізовані з великим вмістом зв'язку N-O, а в процесі збільшення довжини N-O- зв'язку повністю локалізуються на цьому зв'язку.

4. Квантовий вихід фотодисоціації резазурину при квазірівноважних процесах релаксації збудження росте з пониженням температури. При $\lambda > \lambda_{кр} = 330$ нм фотохімічна активність резазурину відсутня, а при $\lambda \leq \lambda_{кр}$ стрибкоподібно зростає і практично не залежить від довжини хвилі.

5. Теоретичні розрахунки задовільно описують експериментально отримані результати в припущенні, що константа швидкості квазірівноважного безвипромінювального переходу між електронними станами описується формулою: $k_{mn} = k_0 \cdot \exp(-b \cdot \Delta E_{mn} / kT)$, причому величина $b = 0,1$. Пониження температури приводить до стрімкого зниження ймовірності внутрішньої конверсії для переходу між електронними станами з $m - n > 1$. Як наслідок, ймовірність обминути дисоціативний стан зменшується і квантовий вихід фотодисоціації росте.

6. Якби релаксація збудження молекули була виключно нерівноважним процесом, фотохімічна активність молекул у високозбуджених станах була б відсутньою. Той факт, що релаксація збудження є квазірівноважним процесом, пояснює загальновідомий процес вицвітання барвників на тканинах під дією сонячного випромінювання. Отже, фотодисоціація молекул з високозбудженого стану є фундаментальним законом фізики.

7. Дослідження кінетики зміни концентрації молекул барвника в S_1 -стані (тобто, дослідження флуоресценції) не дозволяє зробити висновок про механізми $S_n \rightarrow S_1(T_1)$ релаксації збудження молекули.

Література

1. Кондратенко П.О. Фотохімічна дія світла. / (Навчальний посібник) Київ: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”. - 2005. - 401 с.
2. Силиньш Э.А.. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. – Рига: Зинатне. 1978, 344 с.
3. Onsager L. Initial recombination of ions // Physical Reviews. – 1938. – Vol.54. – P.554–557
4. Турро Н.. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967, 328 с.

5. Тихонов Е.А., Пржонская О.В., Шпак М.Т.. Поглощение и флуоресценция при переходах из высоко-возбужденных электронных состояний полиметиновых красителей.// Квантовая электроника. 1987, вып.10, с. 92-108
6. Смирнов В.А, Бричкин С.Б., Алфимов М.В., Тылтина Л.И., Авраменко Л.Ф.. Фотолиз азидов. фотодиссоциация пара-азидомалахитового зеленого. // Химия высоких энергий, 1979, т.13,№2, с 156-160
7. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М.. Одно- та двоквантові процеси в твердих розчинах барвників. //Фізика і хімія твердого тіла, 2004, т.5, №3, С.474-480
8. Кондратенко П.А., Максимюк В.А., Танцора Л.Я. Двухквантовые процессы в метиленовом голубом в фототермопластической среде // Химическая физика. – 1983. – № 7. – С.955-962.
9. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Сакун Т.М.. Спектроскопічні властивості резазурину в рідких і в твердих розчинах // Фізика і хімія твердого тіла 2006. - Т.7. - № 4. - с. 695-700
10. Беккер Г.О., Бётхер Х., Дитц Ф. и др. Введение в фотохимию органических соединений./ ред. Г.О.Беккер. Л.: Химия.1976, 379 с.
11. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Сакун Т.М.. Процеси релаксації в високозбуджених молекулах резазурину // Фізика і хімія твердого тіла. - 2007. - Т.8, №1. - С.100-108
12. Knuts S., Minaev B.F., Agren H., Vahtras O. The phosphorescence of benzene obtained by ab initio and semi-empirical calculations // Theoretica Chimica Acta. – 1994. – Vol. 87, № 4–5. – P. 343–371.
13. Szajewski R.P. Silver halide and Silicon as Consumer Imagers// The Journal of Imaging Science and Technology. –2001. –Vol. 45, № 4. –P. 326–330
14. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Applications and parameters // Journal of the American Chemical Society. – 1977. – Vol. 99, № 15. – P.4899–4907.,
15. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Сакун Т.М.. Фізика високозбуджених станів у світлочутливих матеріалах на основі барвників // Наукоємні технології. 2009, №2. – с.105-111.
16. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А./ Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / Л.; Наука. – 1977. – 312 с.

Додаток 4. Фундаментальні константи та деякі важливі фізичні величини.

Константа	Позначення	Числове значення	Розмірність
Швидкість світла	c	299792458	м/с
Постійна Планка	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
		$4,1356692 \cdot 10^{-15}$	еВ·с
	\hbar	$1,05457266 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
		$6,6821220 \cdot 10^{-16}$	еВ·с
Магнітна постійна	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} =$ $=12,566370614 \cdot 10^{-7}$	Гн/м = Н/А ²
Електрична постійна	ϵ_0	$(36\pi)^{-1} \cdot 10^{-9} =$ $=8,84194128288 \cdot 10^{-12}$	Ф/м ²
Гравітаційна постійна	G	$6,67259 \cdot 10^{-11}$	м ³ /(кг·с ²)
Маса електрона	m_e	$9,1093897 \cdot 10^{-31}$	кг
		0,51099906	МеВ
Маса протона	m_p	$1,6726231 \cdot 10^{-27}$	кг
		938,27231	МеВ
	m_p/m_e	1836,152701	
Маса нейтрона	m_n	$1,6749286 \cdot 10^{-27}$	кг
		939,56563	МеВ
	m_n/m_e	1838,683662	
Маса дейтрона	m_d	$3,3435860 \cdot 10^{-27}$	кг
		1875,61339	МеВ
	m_d/m_e	3670,483014	
Заряд електрона	$-e$	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$	Кл
Питомий заряд електрона	$-e/m_e$	$1,75881962 \cdot 10^{11}$	Кл/кг
Магнетон Бора	$\beta = \mu_B = e\hbar/2m_e c$	$9,2740154 \cdot 10^{-24}$	Дж/Тл
		$5,78838263 \cdot 10^{-5}$	еВ/Тл
		46,686	м ⁻¹ Тл ⁻¹
		$4,6686434 \cdot 10^{-5}$	см ⁻¹ Гс ⁻¹
		$1,39962418 \cdot 10^{10}$	Гц/Тл
		0,6717099	К/Тл
Магнітний момент електрона	μ_e	$9,2847701 \cdot 10^{-24}$	Дж/Тл
Ядерний магнетон	$\mu_N = e\hbar/2m_p c$	$5,0507866 \cdot 10^{-27}$	Дж/Тл
Магнітний момент протона	μ_p	$1,41060761 \cdot 10^{-26}$	Дж/Тл
Магнітний момент нейтрона	μ_n	$0,96623707 \cdot 10^{-26}$	Дж/Тл
Магнітний момент дейтрона	μ_d	$0,43307375 \cdot 10^{-26}$	Дж/Тл
Маса Планка	$M_p = (\hbar e/G)^{1/2}$	$2,17671 \cdot 10^{-8}$	кг
Довжина Планка	$l_p = \hbar/(M_p c)$	$1,61605 \cdot 10^{-35}$	м
Час Планка	$t_p = l_p/c$	$5,39056 \cdot 10^{-44}$	с

² Саме так була визначена електрична постійна ϵ_0 , коли Максвел розробляв свою теорію. Пізніше, коли було встановлено, що швидкість світла дещо менша величини $3 \cdot 10^8$ м/с, визначення для ϵ_0 було змінено, а саме, поклали $\epsilon_0 = (\mu_0 c^2)^{-1} = 8,85418781762 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Постійна Рідберга	$R_{\infty} = \frac{me^4}{8h^2 \varepsilon_0^2}$	10973731,534	m^{-1}
		13,6056981	eВ
		$3,2898419499 \cdot 10^{15}$	Гц
Радіус Бора	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 / me^2$	$0,529177249 \cdot 10^{-10}$	м
Енергія Хартрі	$E_h = 2R_{\infty}$	27,2113961	eВ
Постійна тонкої структури	$\alpha = \mu_0 ce^2 / 2h$	7,29735308	
	α^{-1}	$137,0359895 \cdot 10^{-3}$	
Комптонівська довжина хвилі електрона	$\lambda_c = h/m_e c$	$2,42631058 \cdot 10^{-12}$	м
Класичний радіус електрона	$r_e = \alpha^2 a_0$	$2,81794092 \cdot 10^{-15}$	м
g-фактор вільного електрона	$g_e = 2\mu_e / \mu_B$	2,002319304386	
Число Авогадро	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Постійна Фарадея	$F = eN_A$	96485,309	Кл/моль
Універсальна газова постійна	R	8,314510	Дж/(моль·К)
Постійна Больцмана	$k = R/N_A$	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
		$8,617385 \cdot 10^{-5}$	eВ/К
Постійна Стефана-Больцмана	σ	$5,67051 \cdot 10^{-8}$	Вт/(м ² К ⁴)
Постійна в законі зміщення Віна	$b = \lambda_{max} T$	$2,897756 \cdot 10^{-3}$	м·К

Додаток 5. Грецький алфавіт

Літери	Назва літери	Назва літери (укр.. мовою)	Давньогрецька вимова	Новогрецька вимова
A, α	αλφα	альфа	a	a
B, β	βητα	бета	b	v
Γ, γ	γαμμα	гамма	g n	g (фтикативний) j n
Δ, δ	δελτα	дельта	d	ð (інтерденталь- ний дзвінкий)
E, ε	επιλον	епсілон	e	e
Z, ζ	ζητα	дзета	dz	z
H, η	ητα	ета	e	i
Θ, θ, θ	θητα	тета	th	th (інтерденталь- ний глухий)
I, ι	ιωτα	іота	i	i
K, κ	καππα	каппа	k	k
Λ, λ	λαμβδα	лямбда	l	l
M, μ	μυ	мю	m	m
N, ν	νυ	ню	n	n
Ξ, ξ	ξι	ксі	ks	ks
O, ο	ομικρον	омікрон	o	o
Π, π	πι	пі	p	p
P, ρ	ρω	ро	r	r
Σ, σ, ς	σιγμα	сигма	s	s
T, τ	ταυ	тау	t	t
Υ, υ	υπιλον	іпсілон	u→ü	i
Φ, φ, φ	φι	фі	ph	f
X, χ	χι	хі	ch	ch
Ψ, ψ	ψι	псі	ps	ps
Ω, ω	ωμεγα	омега	ō	o

Додаток 6. Латинський алфавіт

Літери в друку	Назва літери	Звуки, які зображує літера
A, a	а	[а]
B, b	бе	[б]
C, c	це	[ц], [к]
D, d	де	[д]
E, e	е	[е]
F, f	еф	[ф]
G, g	ге	[г]
H, h	га	[г]
I, i	і	[і]
K, k	ка	[к]
L, l	ел	[л]
M, m	ем	[м]
N, n	ен	[н]
O, o	о	[о]
P, p	пе	[п]
Q, q	ку	[к]
R, r	ер	[р]
S, s	ес	[с]
T, t	те	[т]
V, v	ве	[в]
X, x	ікс	[кс]
Y, y	іпсилон	[і]
Z, z	зета	[з, дз]

Примітки: До III ст. до н.е. в латинському алфавіті не було букв G, Y, Z. Буква G з'явилась близько 230 р. до н.е., а букви Y та Z вводяться на початку I ст. н.е. для запису слів грецького походження. Вживання букв J, U та W відноситься до епохи Відродження (розвиток писемності народів Європи). Починаючи з середньовіччя латинський алфавіт обслуговує писемність більшості народів Західної Європи, Америки та Австралії, а також ряду народів Африки та Азії.

Додаток 7. Англійський алфавіт

Літери в друку	Літери на пишмі	Назва літери	Звуки, які зображує літера
A, a	<i>A. a</i>	ей [ei]	[eɪ, æ]
B, b	<i>B. b</i>	бі [bi:]	[b]
C, c	<i>C. c</i>	сі [si:]	[s] - перед e, i, y; [k] – в інших випадках
D, d	<i>D. d</i>	ді [di:]	[d]
E, e	<i>E. e</i>	і [i:]	[i:, e]
F, f	<i>F. f</i>	еф [ef]	[f]
G, g	<i>G. g</i>	джі [dʒi:]	[dʒ, g]
H, h	<i>H. h</i>	ейч [eitʃ]	[h]
I, i	<i>I. i</i>	ай [aɪ]	[aɪ, ɪ]
J, j	<i>J. j</i>	джей [dʒeɪ]	[dʒ]
K, k	<i>K. k</i>	кей [keɪ]	[k]
L, l	<i>L. l</i>	ел [el]	[l]
M, m	<i>M. m</i>	ем [em]	[m]
N, n	<i>N. n</i>	ен [en]	[n]
O, o	<i>O. o</i>	оу [ou]	[ou, ɔ]
P, p	<i>P. p</i>	пі [pi:]	[p]
Q, q	<i>Q. q</i>	к'ю [kju:]	[kw]
R, r	<i>R. r</i>	ар [a:]	[r]
S, s	<i>S. s</i>	ес [es]	[s]
T, t	<i>T. t</i>	ті [ti:]	[t]
U, u	<i>U. u</i>	ю [ju:]	[ju:, ʌ, u]
V, v	<i>V. v</i>	ві [vi:]	[v]
W, w	<i>W. w</i>	дабл'ю [dʌbl ju:] ("подвійне ю")	[w]
X, x	<i>X. x</i>	екс [eks]	[ks, gz]
Y, y	<i>Y. y</i>	вай [waɪ]	[j]
Z, z	<i>Z. z</i>	зед [zed]	[z]

Примітки: 1) В графі „Назва літери” наведене українськими буквами наближене звучання цих назв. В дужках наведене точне звучання за допомогою транскрипції.

2) Англійська літера E (e) в закритих словах передає такий же звук, як і українська літера Е (e) і ніколи не відображає звучання „e”.

Додаток 8. Порядок заповнення електронних оболонок в атомах.

Z	Елемент	К	L	M	N	O	P	Q	Стан
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s	
1	H	1							$^2S_{1/2}$
2	He	2							1S_0
3	Li	2	1						$^2S_{1/2}$
4	Be	2	2						1S_0
5	B	2	2 1						$^2P_{1/2}^0$
6	C	2	2 2						3P_0
7	N	2	2 3						$^4S_{3/2}^0$
8	O	2	2 4						3P_2
9	F	2	2 5						$^2P_{3/2}^0$
10	Ne	2	2 6						1S_0
11	Na	2	2 6	1					$^2S_{1/2}$
12	Mg	2	2 6	2					1S_0
13	Al	2	2 6	2 1					$^2P_{1/2}^0$
14	Si	2	2 6	2 2					3P_0
15	P	2	2 6	2 3					$^4S_{3/2}^0$
16	S	2	2 6	2 4					3P_2
17	Cl	2	2 6	2 5					$^2P_{3/2}^0$
18	Ar	2	2 6	2 6					1S_0
19	K	2	2 6	2 6	1				$^2S_{1/2}$
20	Ca	2	2 6	2 6	2				1S_0
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2				$^2D_{3/2}$
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2				3F_2
23	V	2	2 6	2 6 3	2				$^4F_{3/2}$
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1				7S_3
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2				$^6S_{5/2}$
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2				5D_4
27	Co	2	2 6	2 6 7	2				$^4F_{9/2}$
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2				3F_4
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1				$^2S_{1/2}$
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2				1S_0
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1				$^2P_{1/2}^0$
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2				3P_0
33	Xs	2	2 6	2 6 10	2 3				$^4S_{3/2}^0$
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4				3P_2
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5				$^2P_{3/2}^0$
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6				1S_0
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1			$^2S_{1/2}$
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2			1S_0

39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2			$^2D_{3/2}$
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2			3F_2
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1			$^6D_{1/2}$
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1			7S_3
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 5	2			$^6S_{5/2}$
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1			5F_5
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1			$^4F_{9/2}$
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10				1S_0
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1			$^2S_{1/2}$
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2			1S_0
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1			$^2P_{1/2}^0$
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1			3P_0
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3			$^4S_{1/2}^0$
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4			3P_2
53	I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5			$^2P_{3/2}^0$
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6			1S_0
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1		$^2S_{1/2}$
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2		1S_0
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2		$^2D_{3/2}$
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6	2		3H_4
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6	2		$^4I_{3/2}^0$
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2		5I_4
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2		$^6H_{5/2}^0$
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2		7F_6
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6	2		$^8S_{7/2}^0$
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2		$^9D_2^0$
65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2		$^8H_{17/2}$
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6	2		$^5I_8^0$
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6	2		$^4I_{15/2}^0$
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6	2		3H_6
69	Tu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2		$^2F_{7/2}^0$
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2		1S_0
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2		$^2D_{3/2}$
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2		3F_2
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2		$^4F_{3/2}$
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2		5D_0
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2		$^6S_{5/2}$
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2		5D_4
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2		$^4F_{9/2}$
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1		3D_3
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1		$^2S_{1/2}$
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2		1S_0
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1		$^2P_{1/2}^0$
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2		3P_0

83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3		$^4S_{3/2}^0$
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4		3P_2
85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5		$^2P_{3/2}^0$
86	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6		1S_0
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1	$^2S_{1/2}$
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2	1S_0
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2	$^3D_{3/2}$
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2	3F_2
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2	$^4K_{11/2}$
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2	$^5L_6^0$
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2	$^6L_{11/2}$
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2	7F_6
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2	$^8S_{7/2}^0$
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2	$^9D_2^0$
97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2	$^8H_{17/2}$
98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2	$^5I_8^0$
99	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2	$^4I_{15/2}^0$
100	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2	3H_6
101	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2	$^2F_{7/2}^0$
102	No	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2	1S_0
103	Lr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2	$^2D_{3/2}$
104	Db	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 2	2	3F_2
105	Ji	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 3	2	$^4F_{3/2}$
106	Rf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 4	2	5D_0
107	Bh	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 5	2	$^6S_{5/2}$
108	Hn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 6	2	5D_4
109	Mt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 7	2	$^4F_{9/2}$
110	Uun	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 8	2	3F_4