

## 4. Поглощение и излучение света атомами и молекулами

Наиболее устойчивы те состояния атомов, в которых валентные электроны занимают самые низкие энергетические уровни и распределены по ним согласно принципу Паули. Такое состояние называют *основным энергетическим состоянием*. Когда атом, находившийся в основном состоянии, поглощает квант света, энергия кванта  $h\nu$  прибавляется к энергии атома, и электроны переходят на возбужденные уровни, характеризующиеся более высокой энергией. Это проиллюстрировано на рис. 4.1 для случая атома гелия. Поглощение света и переход атома в возбужденное состояние происходит примерно за  $10^{-15}$  с. Если атом имеет четное число электронов, то их спины (векторы магнитных моментов) обычно направлены противоположно друг другу, и суммарный спин всех электронов атома равен нулю. Такое состояние с  $s=0$  называют *синглетным*. Спин атома, имеющего нечетное число электронов, обычно равен  $s = \frac{1}{2}$ , это — *дублетное состояние*. Если число электронов в атоме четное, но спины двух электронов параллельны, то полный спин равен  $s=1$ , и такое состояние называется *триплетным*. Эти состояния схематично показаны на рис. 4.1. Перехо-

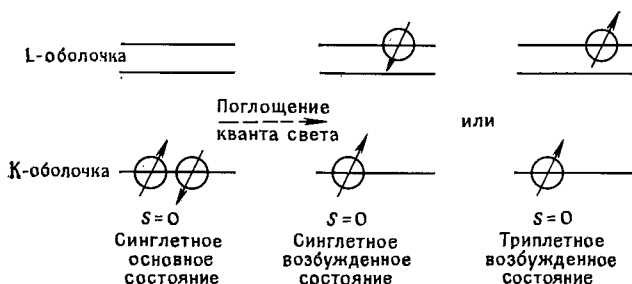


Рис. 4.1. Уровни энергии электронов в атоме гелия.

ду атома из основного состояния в возбужденное, происходящему при поглощении кванта света, соответствует узкая линия в спектре поглощения, ее длина волны  $\lambda$  определяется равенством (см. гл. 1)

$$\Delta E = hc/\lambda. \quad (4.1)$$

В молекулах переходы в возбужденное состояние могут происходить при поглощении квантов различной энергии, поэтому вместо узких линий в спектрах поглощения молекул наблюдаются более или менее широкие полосы. В атомах излучение и поглощение происходят при одних и тех же длинах волн, но в молекулах полосы поглощения и излучения не совпадают, максимум излучения обычно смещен в сторону больших длин волн по сравнению с максимумом поглощения (рис. 4.2, А).

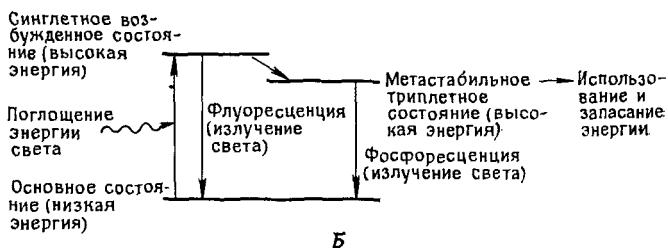
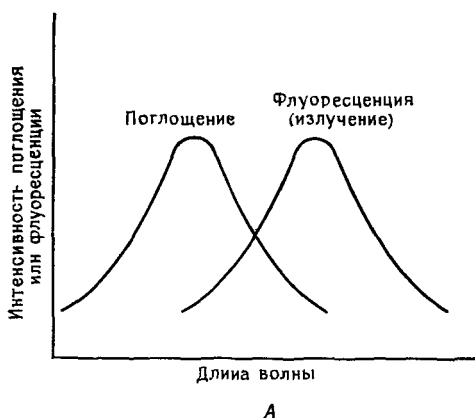


Рис. 4.2. Спектры поглощения и излучения света молекулами.

#### 4.1. Временные соотношения; флуоресценция и фосфоресценция

Молекула, например молекула хлорофилла, находящаяся в электронно-возбужденном состоянии, может возвращаться в основное состояние различными путями. Во-первых, отдав часть энергии в виде тепла, молекула может излучить квант света и при этом перейти в основное состояние (рис. 4.2, Б). Такое явление называют *флуоресценцией*. Длины волн флуоресценции обычно больше соответствующих длин волн поглощения. Например, хлорофилл *a* в растворе поглощает в красной и синей областях спектра, но светится лишь в красной области. Максимум флуоресценции приходится на 668 нм, тогда как самый длинноволновый максимум поглощения лежит при 663 нм. Средний промежуток времени, в течение которого молекула находится в возбужденном состоянии, т. е. промежуток от момента поглощения кванта до момента его высвечивания, называют временем жизни возбужденного состояния. Величина времени жизни зависит от характеристик возбужденного состояния. Обычное время жизни флуоресценции имеет порядок  $10^{-9}$  с.

Другой путь растраты энергии состоит в том, что возбужденная молекула переходит из синглетного возбужденного состояния ( в котором она находилась после поглощения кванта света) в метастабильное триплетное состояние, имеющее гораздо большее время жизни, порядка  $10^{-3}$  с. Из метастабильного триплетного состояния молекула может вернуться в основное состояние, излучив еще более длинноволновый (чем в случае флуоресценции) квант света. Это обычно более слабое свечение называют *фосфоресценцией*. Фосфоресценция затухает медленно, и ее можно увидеть даже невооруженным глазом после того, как возбуждающий свет уже выключен<sup>1</sup>. *Триплетные возбужденные состояния* молекул играют важную роль в фотохимических реакциях, поскольку они имеют большую длительность жизни, сравнительно ма-

<sup>1</sup> Хлорофиллы фосфоресцируют в инфракрасной области спектра, поэтому их фосфоресценцию нельзя увидеть невооруженным глазом. — *Прим. перев.*

лую энергию и обладают магнитным моментом, появление которого обусловлено тем, что направления спинов возбужденного и одного из невозбужденных электронов совпадают. Вероятность того, что молекула хлорофилла, находясь в возбужденном состоянии, успеет прореагировать с другой молекулой, гораздо больше в случае триплетного состояния (из которого происходит фосфоресценция), чем в случае синглетного возбужденного состояния (ответственного за флуоресценцию). Экспериментально было показано, что хлорофилл в органических растворителях может находиться в триплетном состоянии, но роль этих состояний в процессе фотосинтеза еще не выяснена.

#### 4.2. Перенос энергии. Сенсibilизированная флуоресценция

Явление сенсibilизированной флуоресценции включает взаимодействие двух молекул в растворе, причем они могут быть разделены большим числом молекул растворителя. В этом случае перенос энергии проявляется, когда раствор, содержащий молекулы двух разных пигментов, освещают светом такого спектрального состава, который может поглощаться лишь одним из пигментов (называемым *донором* энергии). Однако при этом спектр излучения раствора соответствует спектру флуоресценции второго пигмента — *акцептора* энергии. Таким образом происходит резонансный перенос энергии возбуждения от молекулы донора к молекуле акцептора. Одно из необходимых условий переноса энергии состоит в том, что уровень энергии возбужденного (флуоресцирующего) состояния донора должен быть выше или по крайней мере не ниже, чем соответствующий уровень энергии акцептора. Или, иначе говоря, полоса флуоресценции молекулы донора должна перекрываться с полосой поглощения молекулы акцептора (рис. 4.3).

Во многих водорослях кванты света, поглощенные вспомогательными пигментами, передаются с большей или меньшей эффективностью молекулам хлорофилла *a*. Этот перенос энергии, по-видимому, происходит по механизму, подобному тому, который действует при сенсibilизированной флуоресценции. В зеленых водорослях