

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ π , π^* - И $n\pi^*$ -СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

IV. ВЕРОЯТНОСТЬ СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. Г. Плотников, Б. А. Долгих и В. М. Комаров

На основе теории безызлучательных переходов в примесных молекулах в гармоническом и кондоновском приближениях оценивается скорость $S \rightarrow T$ -конверсии в ряде типичных ароматических углеводородов и их замещенных, содержащих группы с n -электронами. Показано, что скорость конверсии между $S_{\pi\pi^*}$ ($S_{\pi\pi^*}$)- и $T_{n\pi^*}$ ($T_{n\pi^*}$)-состояниями на два — четыре порядка превышает скорость конверсии между $\pi\pi^*$ - (или $n\pi^*$ -) состояниями. Этим подтверждается полученный ранее на полуэмпирической основе результат работы [4]. Проведено детальное обсуждение зависимости скорости $S \rightarrow T$ -конверсии от вида энергетического спектра молекул и формы их спектров флуоресценции и фосфоресценции. Сформулированы необходимые условия высоких квантовых выходов флуоресценции из $S_{\pi\pi^*}$ -состояний.

Введение

Одним из главных положений спектрально-люминесцентной классификации молекул, не содержащих тяжелых атомов (атомов с jj или промежуточным типом связи) [1-4], является утверждение о том, что вероятность синглет-триплетной конверсии между $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояниями на два — четыре порядка превышает скорость конверсии между состояниями одинаковой орбитальной природы и скорость излучательного распада синглетных состояний. Это утверждение следует из того, что величина спин-орбитального взаимодействия состояний различной мультиплетности и орбитальной природы ($n\pi^*$ и $\pi\pi^*$) более чем на порядок превышает величину взаимодействия состояний одинаковой орбитальной природы. Вывод о таком соотношении величин спин-орбитального взаимодействия электронно-возбужденных состояний был сделан вначале для некоторых молекул азаароматических соединений на основе измерения времен жизни их триплетных состояний [5], а затем теоретически получен для этих, а также для молекул карбонильных, тиокарбонильных и нитросоединений [3]. В работе [4] с использованием эмпирической формулы Робинсона и Фроша [6] для оценки значений факторов Франка—Кондона было показано, что скорость $S \rightarrow T$ -конверсии между $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями действительно велика ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$). Скорость $S \rightarrow T$ -конверсии между $\pi\pi^*$ - ($n\pi^*$)-состояниями была получена при этом равной $\sim 10^7 - 10^8 \text{ с}^{-1}$.

В настоящее время благодаря развитию теории безызлучательных переходов и наличию большого числа экспериментальных данных о пространственной структуре ароматических соединений в электронно-возбужденных состояниях (см. ниже) имеется возможность оценивать скорости конверсии с большей определенностью, чем с использованием формулы Робинсона и Фроша. Необходимость этого применительно к оценкам скоростей $S \rightarrow T$ -конверсии обусловлена рядом обстоятельств. Среди них главными являются следующие.

1. При использовании формулы работы [6] для оценки факторов Франка—Кондона не учитывается зависимость их значений от природы перехода. Указанная зависимость должна существовать и необходимо выяснить, к каким изменениям в значениях скоростей переходов может привести ее учет. Это важно для дальнейшего теоретического обоснования спектрально-люминесцентной классификации, поскольку на ее основе удастся объяснить большую совокупность экспериментальных данных [7-10] и, в частности, данных о генерационных свойствах молекул [8, 10].

2. Учет зависимости скоростей $S-T$ -конверсии от детального вида энергетического спектра системы, возможный только при выходе за рамки формулы Робинсона и Фроша, позволяет понять изменение люминесцентных свойств молекул не только при переходах между спектрально-люминесцентными классами, но и внутри их.

Здесь на основе общей теории безызлучательных переходов в гармоническом и кондоновском приближениях будут оценены скорости $S-T$ -конверсии между различными электронными состояниями молекул. Основное внимание будет уделено оценке значений факторов Франка—Кондона с учетом природы перехода и детального энергетического спектра системы. Будем предполагать, что примесная молекула находится в твердом растворителе при низкой температуре, такой, что тепловая энергия значительно меньше энергии колебаний молекулы. Взаимодействие электронных движений в молекуле и колебаний растворителя будем считать малым, поскольку колебательная структура полос поглощения и люминесценции в большинстве случаев определяется внутримолекулярными колебаниями [7].

Выражение для скорости перехода

При выполнении указанных предположений в случае, когда вероятность $S-T$ -конверсии меньше вероятности релаксации колебательных состояний, вероятность безызлучательного перехода с нулевого колебательного состояния ¹ терма i на терм f определяется выражением [11, 12]

$$k = \sum_{\{n_v\}} \frac{\Gamma |\beta_{if\{n_v\}}|^2}{\Delta_{\{n_v\}}^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad \hbar = 1, \quad (1)$$

где $\{n_v\}$ набор колебательных квантовых чисел состояний терма f , Γ — их релаксационные ширины, обусловленные процессами колебательной релаксации и (или) внутренней конверсии и полагаемые не зависящими от номера уровня, $\beta_{if\{n_v\}}$ — матричный элемент перехода, $\Delta_{\{n_v\}} = E_{if} - \sum_v \omega_v n_v$ ($\Delta_{\{n_v\}} < 100 \text{ см}^{-1}$) — дефект резонанса между начальным состоянием и конечным колебательно-возбужденным состоянием молекулы, E_{if} — энергия чисто-электронного перехода, ω_v — колебательные частоты молекулы на конечном терме. Если возможен переход на несколько невзаимодействующих между собой термов, выражение (1) нужно просуммировать по всем этим термам. В случае сильной связи термов, когда $k > \Gamma$, скорость безызлучательного перехода становится равной $(1/2)\Gamma$, $(\Gamma/2\hbar)$ — в обычных единицах).

Матричный элемент $\beta_{if\{n_v\}}$ в кондоновском приближении в случае $S-T$ -конверсии имеет вид

$$\beta_{if\{n_v\}} = \beta_{if} \prod_v \langle 0 | n_v \rangle, \quad (2)$$

здесь β_{if} — матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия состояний $|i\rangle$ и $|f\rangle$, $\langle 0 | n_v \rangle$ — фактор Франка—Кондона v -го осциллятора молекулы.

¹ В случае переходов между $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ ($S_{n\pi^*}$ и $T_{n\pi^*}$)-состояниями возможна ситуация, когда конверсия протекает из колебательно-возбужденных состояний терма i , конкурируя с процессами колебательной релаксации. Этот случай требует отдельного рассмотрения.

Так как величина $S-T$ -расщепления не превышает $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, а в наиболее интересных случаях $n\pi^* - \pi\pi^*$ -конверсии заметно меньше и этой величины, при оценках k можно в качестве функций $|0\rangle$ и $|n\rangle$ взять функции гармонического осциллятора. Если ω_1 и ω_2 — частоты осциллятора в состояниях $|i\rangle$ и $|f\rangle$ и Δ — изменение положения его равновесия при электронном переходе, для $|\langle 0|n\rangle|^2$ имеем [13]

$$|\langle 0|n\rangle|^2 = \frac{1}{2^{n-1}n!} \frac{(\omega_1\omega_2)^{1/2}}{\omega_1 + \omega_2} \exp\left(-\frac{\mu\omega_1\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \Delta^2\right) \times \\ \times \left| \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right)^{n/2} H_n \left[-\frac{\omega_2 \sqrt{\mu\omega_1} \Delta}{\sqrt{\omega_1^2 - \omega_2^2}} \right] \right|^2, \quad (3)$$

где μ — масса осциллятора, H_n — полином Эрмита. Нередко $\omega_1 \simeq \omega_2 \simeq \omega$ и тогда (3) переходит в хорошо известную формулу [15]

$$|\langle 0|n\rangle|^2 = S_n^2 = \frac{y^n e^{-y}}{n!}, \quad y = \frac{\Delta^2 \mu \omega}{2}. \quad (4)$$

Поскольку при оценке значений k речь может идти только о порядке величины, вычисление значения S_n^2 , как показывают расчеты, можно проводить, пренебрегая изменением частот колебаний при электронном переходе, хотя в ряде случаев оно и достигает заметной величины (например, в карбонилсодержащих соединениях). Изменение значений ω необходимо, однако, учитывать при вычислении значений $\Delta_{(n)}$. В таком случае единственным параметром, знание значений которого необходимо, является параметр y . Его величина может быть вычислена квантовохимическими методами, но более надежным является определение значений y из распределения интенсивностей колебательных прогрессий в вибрационных спектрах молекул, которые обычно с удовлетворительной точностью описываются с помощью формул, основанных на (4) [14-16]. Ниже мы приведем ряд типичных значений y , определенных из экспериментальных данных.

Из формулы (4) следует, что в сумму (1) входят колебательно-возбужденные состояния тех осцилляторов системы, положение равновесия которых изменяется при электронном переходе. Среди таких осцилляторов могут быть и осцилляторы межмолекулярных (локальных) колебаний.

Можно получить выражение для (4), используя функции осциллятора Морза [17], но, как показывают вычисления, в интересующих нас случаях учет ангармонизма не приводит к существенным изменениям результатов. Это не так, конечно, в общем случае, например, для $S-S$ - или $T-S$ -конверсии, когда значение E_{if} велико.

Спин-орбитальная связь состояний

Величина спин-орбитальной связи $\pi\pi^*$ - (или $n\pi^*$ -) S - и T -состояний (матричный элемент β_{if}) в плоских молекулах мала и составляет $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$ [9, 18]. Это обусловлено тем, что вклад в выражение для β_{if} в этом случае дают только трехцентровые интегралы. Учет смешивания $\pi\pi^*$ - ($n\pi^*$ -) состояний с высоковозбужденными состояниями $\pi\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $n\sigma^*$ и др. в молекулах, не содержащих тяжелых атомов (Cl, Br, J), не приводит к существенному изменению этой величины, и мы будем использовать указанное значение. Следует отметить, что в случае неплоских молекул (например, многие молекулы ароматических аминов [19]) состояниями, коррелирующими с $\pi\pi^*$ -состояниями плоской конфигурации (πl , π^* -состояния), имеют примесь σ -орбиталей и их спин-орбитальная связь в 2—3 раза выше [19]. Вообще, спин-орбитальная связь $\pi\pi^*$ -состояний резко возрастает в неплоской конфигурации молекулы в ходе реакции цис-, трансизомеризации. Здесь мы будем считать, что молекулы фотохимически неактивны.

Величина спин-орбитальной связи $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояний различной мультиплетности велика вследствие того, что в выражение для матричного элемента β_{if} входят одноцентровые интегралы. Оценки спин-орби-

тальной связи этих состояний приводят к значениям $\beta_{if} \sim 10 \text{ см}^{-1}$ [3]. Значение величины спин-орбитальной связи $S_{\pi\pi^*}$ -состояния и $T_{\pi\pi^*}$ -состояния может быть оценено из данных по времени жизни $T_{\pi\pi^*}$ -состояния, если оно является нижним T -состоянием молекулы. Такие оценки (правда, приближенные, поскольку $T_{\pi\pi^*}$ -состояние взаимодействует со многими $S_{\pi\pi^*}$ -состояниями) приводят к значению β_{if} также $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ [5, 20], которым мы и будем пользоваться.

Оценка величин констант скоростей $S \rightarrow T$ -конверсии

Полагая $\Gamma = 1 \text{ см}^{-1}$ [8, 21, 22] и используя вышеприведенные значения β_{if} , получим для k $S \rightarrow T$ -конверсии между $\pi\pi^*$ - (или $n\pi^*$ -) состояниями выражение

$$k \approx 10^{10} \sum_{\{n_v\}} \left(\Delta_{\{n_v\}}^2 + \frac{1}{4} \right)^{-1} \prod_y S_{n_y}^2 (\text{с}^{-1}) \quad (5)$$

и для k $S \rightarrow T$ -конверсии между $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями — выражение

$$k = 10^{13} \sum_{\{n_v\}} \left(\Delta_{\{n_v\}}^2 + \frac{1}{4} \right)^{-1} \prod_y S_{n_y}^2, \quad (6)$$

где $\Delta_{\{n_v\}}$ берется в обратных сантиметрах.

В вибронных спектрах ароматических молекул в полосах $n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов наиболее интенсивные прогрессии нескольких ($\sim 1-3$) высокочастотных ($\omega \geq 500 \text{ см}^{-1}$) колебаний, значение параметра y для которых ≥ 1 . Низкочастотные колебания ($\omega \leq 500 \text{ см}^{-1}$) образуют прогрессии, интенсивность которых, как правило, на порядок меньше ($y \sim 0.1$), но их число велико. В многоатомных примесных молекулах при энергиях колебательного возбуждения, превышающих значение минимальной колебательной частоты молекулы (локальных кристаллических колебаний примесной молекулы), низкочастотные моды образуют плотный спектр, такой, что всегда найдется колебательный уровень с $\Delta_{\{n_v\}} \approx 0$, который будет определяющим в сумме (4).² Поэтому для оценок значений k можно, уменьшив числовой множитель на порядок, опустив резонансный множитель и учитывая только высокочастотные колебания, получить

$$k \approx 10^9 \sum_{\{n_v\}} \prod_y S_{n_y}^2, \quad k \approx 10^{12} \sum_{\{n_v\}} \prod_y S_{n_y}^2 \quad (7)$$

соответственно для первого и второго случаев. В (7) суммирование проводится по значениям колебательных квантовых чисел высокочастотных осцилляторов, удовлетворяющих условию минимальности выражения $E_{if} - \sum_y n_y \omega_y > 0$. Формулы (7) выражают тот хорошо известный в теории безызлучательных переходов факт, что большую часть электронной энергии акцептируют высокочастотные моды, для которых значение $y \neq 0$.

Таким образом, вычисление значений k сводится к вычислению значений $S_{n_y}^2$, т. е. к определению значений y .

Форма полос флуоресценции (поглощения) и фосфоресценции $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов молекул ароматических углеводородов [7, 15, 16, 23], их карбонид [24-27] и тиокарбонилзамещенных [28], а также азаароматических соединений [29-33] определяется одной наиболее интенсивной прогрессией валентных колебаний ароматических колец ($\omega \approx 900 \text{ см}^{-1}$ для бензола и $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ для высших гомологов). Параметры y_f и y_p этого колебания, определенные из спектров флуоресценции (y_f) и фосфоресценции (y_p), близки по значению и составляют ~ 1 для начальных членов ряда и уменьшаются с ростом числа π -электронов молекул [23]. Поскольку как в $S_{\pi\pi^*}$, так и в $T_{\pi\pi^*}$ -состояниях происходит разрыхление π -связей

² Случай безызлучательных переходов при квазивыврождении состояний и слабом взаимодействии растворителя и молекулы нуждается в отдельном рассмотрении, которое мы проведем в другом месте.

и увеличение размеров колец ($\Delta > 0$), значение y для $S_{\pi\pi^*}-T_{\pi\pi^*}$ -перехода этих соединений может быть определено как $(\sqrt{y_f} - \sqrt{y_p})^2$. Значение y , вычисленное таким образом, не превышает 0.3. Такую же оценку можно получить, используя данные работы Ермолаева [34], из которых следует, что разница стоксовых сдвигов полос флуоресценции и фосфоресценции для переходов из $\pi\pi^*$ -состояний не превышает $\sim 1/3$ от стоксового сдвига полосы флуоресценции. Таким образом, в случае конверсии между $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями названных соединений активно одно высокочастотное колебание с $y \leq 0.3$.

Особый случай представляют собой молекулы нитробензола и нитроанилинов [35, 36]. Несмотря на то что спектры этих соединений грубо-структурны, из них можно сделать вывод о том, что колебательная структура полос флуоресценции (поглощения) и фосфоресценции различается. В случае $T_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ -переходов доминирует прогрессия симметричных валентных колебаний NO_2 -группы с $\omega \simeq 1300 \text{ см}^{-1}$ и $y \geq 1$, в случае $S_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ -переходов — прогрессия колебаний бензольного кольца с $\omega \simeq 900 \text{ см}^{-1}$ и $y \sim 1$. Это объясняется тем, что нижнее $T_{\pi\pi^*}$ -состояние является состоянием, локализованным на NO_2 -группе, в то время как состояние $S_{\pi\pi^*}$ является смешанным состоянием, построенным из возбужденных конфигураций бензольного кольца и конфигураций переноса заряда с кольца (и NH_2 -группы в случае нитроанилинов) на NO_2 -группу. Отсюда следует, что в этих соединениях в случае конверсии между $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями активно два высокочастотных колебания с $y \simeq 1$. (Для нитросоединений, содержащих более развитую цепь сопряженных связей, не получено структурных вибранных спектров, но можно утверждать, что по мере роста числа π -электронов геометрические характеристики их в $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниях будут отличаться все меньше, и доминирующей прогрессией будет прогрессия колебаний ароматических колец).

Колебательная структура полос люминесценции, связанных с $n\pi^*$ -переходами, существенно отличается от полос $\pi\pi^*$ -переходов. В случае молекул карбонильных соединений доминирующей прогрессией является прогрессия валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -группы³ ($\omega \simeq 1700 \text{ см}^{-1}$ в S_0 - и $\omega \simeq 1200 \text{ см}^{-1}$ в $n\pi^*$ -состояниях) с $y=1 \div 1.5$ [24–26], а в тиокарбонильных соединениях — валентных колебаний $\text{C}=\text{S}$ -группы ($\omega \simeq 1200 \text{ см}^{-1}$) с $y \sim 1$ [28]. В азаароматических соединениях доминирует прогрессия деформационных колебаний угла $\text{C} \backslash \text{N} / \text{S}$ с $\omega \sim 600\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ и

$y \sim 1$ [29–33]. Особенно важно при этом отметить, что колебания, активные в $\pi\pi^*$ -полосах, в данном случае не проявляются или малоактивны ($y < 0.3$). Колебательная структура полос $n \rightarrow \pi^*$ -переходов нитроароматических соединений неизвестна, но следует ожидать, что определяющей будет прогрессия валентных колебаний NO_2 -группы (см. по этому поводу [36]). Геометрические характеристики молекул в $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ близки так же, как и в $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниях [9]. Значение y для высокочастотной моды не превышает при переходе между $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями 0.3.

Из сказанного следует вывод, что в большинстве случаев при $S-T$ -конверсии между $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями активны две высокочастотные моды с $y \sim 1$. Исключение составляют некоторые нитросоединения, и этот случай мы обсудим ниже особо. Необходимо сделать еще одно замечание по поводу возможной роли высокочастотных валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей ($\omega \sim 3000 \text{ см}^{-1}$) в процессах конверсии между $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями. В полосах $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -переходов это колебание практически не проявляется (для $\pi\pi^*$ -перехода молекулы бензола значение y этого колебания равно 10^{-2} [16]). Следует, однако, ожидать, что длина ближайшей к группе связи $\text{C}-\text{H}$, содержащей n -электроны, будет различной в $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниях. Это различие, даже если соответствующий пара-

³ Мы при этом отвлекаемся от тонких эффектов электронно-колебательного взаимодействия, проявляющегося при малом расстоянии между состояниями $n\pi^*$ и $\pi\pi^*$ [27].

метр y не превышает 10^{-1} , может быть существенным для процессов конверсии между $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями, когда E_{if} превышает $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$. На рис. 1 приведена зависимость величины фактора Франка—Кондона от колебательного квантового числа n при $y=0.3$ и $y=1$. На рис. 2 приведена зависимость колебательного фактора ($\mathcal{G} = \sum_{n_i} \prod_{n_y} S_{n_y}^2$) от энергии E_{if} для случая двух активных высокочастотных мод с $y=1$. Теперь, используя эти данные и формулы (7), можно перейти к обсуждению скоростей S — T -конверсии в конкретных случаях.

В случае конверсии между $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями значение E_{if} составляет $2000 \div 4000 \text{ см}^{-1}$. С использованием первой из формул (7)

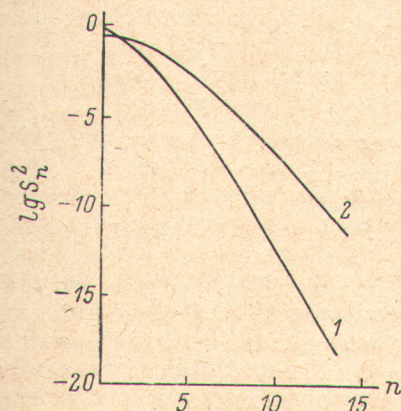


Рис. 1. Зависимость фактора Франка—Кондона от значения колебательного квантового числа n .

1 — $y=0.3$, 2 — $y=1$.

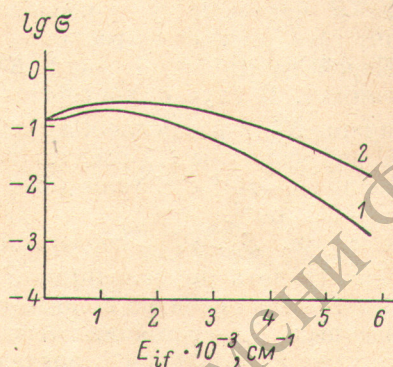


Рис. 2. Зависимость колебательного фактора $\mathcal{G} = \sum_{n_i} \prod_{n_y} S_{n_y}^2$ от E_{if}

в модели двух активных высокочастотных мод с $y=1$.

1 — $\omega_1=1000 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2=500 \text{ см}^{-1}$; 2 — $\omega_1=1000 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2=1000 \text{ см}^{-1}$.

в модели одной высокочастотной моды с $y \sim 0.3$ получаем $k=10^7 \div 10^6 \text{ с}^{-1}$. Эти значения либо равны, либо несколько выше (не более чем на порядок) значений излучательных констант распада $S_{\pi\pi^*}$ -состояний [7, 9].

Несколько сложнее обстоит дело в случае интеркомбинационной конверсии между $\pi\pi^*$ -состояниями. Дело в том, что между нижним $T_{\pi\pi^*}$ -состоянием и нижним $S_{\pi\pi^*}$ -состоянием расположены другие $T_{\pi\pi^*}$ -состояния [9, 16, 37], переходами на которые и определяется скорость S — T -конверсии. (Мы здесь считаем, что $T_{\pi\pi^*}$ -состояния расположены выше нижнего $S_{\pi\pi^*}$ -состояния, либо их вообще нет.) Значение E_{if} , следовательно, будет меньше, чем величина S — T -интервала, определяемая из спектра. При $E_{if} \sim 3000\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$, что, по-видимому, характерно для полициклических углеводородов [9, 16, 37, 38], и $y=0.3$ и $\omega=1400 \text{ см}^{-1}$ значения k лежат в интервале $\sim 10^6 \div 10^7 \text{ с}^{-1}$ и по порядку величины близки к излучательным константам распада $S_{\pi\pi^*}$ -состояний или меньше их [9].

В случае нитроанилинов (две высокочастотные моды с $y \sim 1$) с учетом кривой 1 на рис. 2 при $E_{if} \sim 4000 \text{ см}^{-1}$ значение k равно $\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ и не выходит за границы интервала изменения излучательных констант распада $S_{\pi\pi^*}$ -состояний.

Если энергия нижнего $S_{\pi\pi^*}$ -состояния совпадает с энергией какого-либо $T_{\pi\pi^*}$ -состояния, значения n_y в (7) равны нулю и независимо от величины y , если $y < 0,3$, $k \geq 10^8 \text{ с}^{-1}$. В такой ситуации, которая рассматривалась в [37], выход S — T -конверсии может на порядок превышать выход флуоресценции. С ростом числа π -электронов молекулы, как уже отмечалось, значение параметров y для всех колебаний стремится к нулю, и,

если $S_{\pi\pi^*}$ -состояние не совпадает по энергии с каким-либо $T_{\pi\pi^*}$ -состоянием (чего можно достичь введением в молекулу заместителей [37]), выход $S \rightarrow T$ -конверсии будет стремиться к нулю. Учитывая, что при этом обычно возрастает сила осциллятора $S_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ -перехода, можно сделать вывод о том, что квантовый выход флуоресценции в таких молекулах будет близок к единице. Примером таких систем, которые в силу большого квантового выхода флуоресценции обладают нередко хорошими генерационными свойствами, являются многие молекулы красителей.

Большой квантовый выход флуоресценции следует ожидать в молекулах, построенных из слабосвязанных сопряженных фрагментов типа полифенилов. Даже слабое их взаимодействие приводит к полной делокализации π -электронов и уменьшению вследствие этого значения y процесса $S \rightarrow T$ -конверсии. С другой стороны, малость этого взаимодействия не приводит к чрезмерному уменьшению энергии нижнего $S_{\pi\pi^*}$ -состояния, препятствуя резкому возрастанию скорости конверсии $S_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$.

Перейдем к рассмотрению $S \rightarrow T$ -конверсии между $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями. В случае конверсии $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{n\pi^*}$ значение E_{if} не превышает величины $S \rightarrow T$ -расщепления $n\pi^*$ -состояний, т. е. $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$. Из рис. 2 и второй формулы (7) следует в таком случае, что скорость конверсии составляет $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$, если даже частота одной из активных мод составляет $\sim 500 \text{ см}^{-1}$.

В случае $S_{n\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -конверсии значение E_{if} может быть несколько больше (вплоть до величины $S \rightarrow T$ -расщепления $\pi\pi^*$ -состояний, что, впрочем, мало вероятно в связи с вышеупомянутым фактом наличия возбужденных $T_{\pi\pi^*}$ -состояний между $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -нижними состояниями). Если даже $E_{if} = 6000 \text{ см}^{-1}$, значение k , вычисленное в модели двух активных высокочастотных мод, превышает $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$. (Отметим, что в связи с возможным участием высокочастотных $S \rightarrow N$ -колебаний в процессе $S_{n\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -конверсии эта оценка занижена. Отсутствие надежных экспериментальных данных об относительной интенсивности прогрессии этого колебания в $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -полосах не позволяет найти значение y и уточнить величину k . Но для наших целей это не является необходимым). Учитывая, что значение радиационного времени жизни $S_{n\pi^*}$ не превышает $\sim 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, получаем, что в любом случае, когда возможна $S \rightarrow T$ -конверсия между $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состоянием квантовый выход флуоресценции не может превышать $\sim 10^{-3}$.

Нам остается обсудить еще случай $S_{n\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -конверсии в нитропроизводных бензола. Если, как отмечалось выше на основании данных работ [35, 36], в этом случае активна одна высокочастотная мода валентного колебания NO_2 группы с параметром $y \sim 0.3$ или даже $y \sim 1$, то значение k получается равным $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$. Этот результат, однако, получен в предположении, что между нижним $T_{\pi\pi^*}$ -состоянием и $S_{n\pi^*}$ -состоянием нет других состояний $T_{\pi\pi^*}$, которые по своей природе близки к соответствующим состояниям бензола. Поскольку это не так [9] и конверсия протекает через возбужденные $T_{\pi\pi^*}$ -состояния, когда возбуждение локализовано на ароматическом кольце, в этом случае применима модель с двумя высокочастотными активными модами с $y \simeq 1$ (колебания кольца и колебания NO_2 группы). Значение k тогда равно $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

Заключение

Проведенное рассмотрение показывает, что скорость $S \rightarrow T$ -конверсии между состояниями различной орбитальной природы в молекулах, не содержащих тяжелых атомов, на два—четыре порядка выше, чем скорость конверсии между состояниями одинаковой орбитальной природы. В случае, когда возможен первый тип конверсии ($S_{n\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ или $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{n\pi^*}$) квантовый выход флуоресценции не может превышать $10^{-3} \div 10^{-4}$. Первостепенное значение в этом играет то, что величина спин-орбитальной связи $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний относительно велика, и значение E_{if}

нередко мало. Существенное значение (но в меньшей степени) имеет и различная пространственная структура молекулы в $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниях. В случае, когда $S_{\pi\pi^*}$ -состояние является нижним синглетным состоянием, существенно также то, что его радиационное время жизни велико. Эти результаты совпадают с выводами работы [4], полученными на полуэмпирической основе, и находят экспериментальное подтверждение на большом числе систем [4, 7-9].

Из результатов работы следует, что максимальный выход флуоресценции из $S_{\pi\pi^*}$ -состояний следует ожидать для систем с развитой системой сопряженных связей, когда $n\pi^*$ -состояния расположены выше $S_{\pi\pi^*}$ -состояния, параметры y для всех колебаний молекулы малы и отсутствует квазивыврождение $S_{\pi\pi^*}$ -состояния с каким-либо $T_{\pi\pi^*}$ -состоянием.

Возможны дальнейшие уточнения моделей, использованных в работе. В первую очередь необходимо выяснить влияние смешивания электронных состояний молекул под действием оператора неадиабатичности и электронно-колебательного взаимодействия на скорость $S \rightarrow T$ -конверсии. (Другими словами, отказаться от кондоновского приближения при вычислении k). На этом пути можно, в частности, понять, как будет показано в следующей работе этой серии, влияние тяжелых атомов на люминесцентные свойства молекул.

Авторы благодарны Е. Н. Бодунову, Е. А. Гаспилову, В. Л. Ермолаеву, Г. Г. Коноплеву, Р. Н. Нурмухаметову, Е. Б. Свешниковой и Д. Н. Шигорину за многочисленные обсуждения.

Литература

- [1] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин. ЖФХ, 40, 1154, 1966.
- [2] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 20, 589, 1966.
- [3] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 22, 735, 1967.
- [4] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 23, 39, 1967.
- [5] M. A. El-Sayed. J. Chem. Phys., 38, 2834, 1963.
- [6] G. W. Robinson, R. P. Frosch. J. Chem. Phys., 38, 1187, 1963.
- [7] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. «Химия», М., 1971.
- [8] В. В. Грузинский, Л. А. Баркова, Н. М. Полтора. Ж. прикл. спектр., 20, 619, 1974.
- [9] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киноста. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. «Мир», М., 1972.
- [10] А. П. Симонов. Автореф. докт. дисс., ФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1975.
- [11] Е. Д. Трифонов, В. Л. Шехтман. ФТТ, 11, 2985, 1969.
- [12] В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев. ФТТ, 15, 680, 1973; Препринт ИТФ АН УССР, 74-55Р, Киев, 1974.
- [13] И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. ФМ, М., 1963.
- [14] Ю. Е. Перлин. Усп. физ. наук, 80, 553, 1963.
- [15] М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин. Усп. физ. наук, 116, 193, 1975.
- [16] E. F. McCouy, I. G. Ross. Australian J. Chem., 15, 573, 1962.
- [17] Л. Д. Ландау, И. М. Лифшиц. Квантовая механика, 747. «Наука», М., 1974.
- [18] E. Clementy. J. Mol. Spectry, 6, 497, 1961.
- [19] В. М. Комаров, В. Г. Плотников. Теор. и эксп. химия, 10, 62, 1974.
- [20] Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова. Опт. и спектр., 36, 740, 1974.
- [21] S. H. Lin. J. Chem. Phys., 61, 3810, 1974.
- [22] D. Ricard. J. Chem. Phys., 63, 3841, 1975.
- [23] В. П. Ключков, В. Л. Богданов. Опт. и спектр., 34, 70, 1973.
- [24] В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин. Усп. физ. наук, 71, 137, 1960.
- [25] Н. С. Строкач, Е. А. Гаспилову, Д. Н. Шигорин. Опт. и спектр., 35, 239, 1973.
- [26] Е. А. Гаспилову, Г. Т. Крючкова, К. А. Мишенина, Д. Н. Шигорин. Опт. и спектр., 39, 235, 1975.
- [27] M. A. Souto, C. T. Lin. Chem. Phys., 17, 129, 1976.
- [28] L. Mahaney, J. R. Huber. Chem. Phys., 9, 371, 1975.
- [29] K. K. Innes, J. P. Byrne, I. G. Ross. J. Mol. Spectry, 22, 125, 1967.
- [30] F. Dörr, H. Goppel. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 67, 193, 1963.

- [31] N. Kanamaru, E. C. Lim. J. Chem. Phys., 61, 1582, 1974.
[32] A. E. W. Knight, G. M. Lamburgh, C. S. Parmenter. J. Chem. Phys., 63, 4336, 1975.
[33] Л. А. Климова, Г. И. Нерсесова, В. А. Прозоровская. Ж. прикл. спектр., 24, 857, 1976.
[34] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 16, 705, 1964.
[35] O. S. Khalil, C. J. Seliskar, S. P. McGlynn. J. Chem. Phys., 58, 1607, 1973.
[36] O. S. Khalil, S. P. McGlynn. J. Luminescence, 11, 185, 1975.
[37] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2259, 1975.
[38] E. R. Bernstein, S. D. Colson. J. Chem. Phys., 45, 3873, 1966.

Поступило в Редакцию 22 ноября 1976 г.
