

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

О. А. Пономарев

В работе исследованы методом корреляционных функций константы скорости безызлучательных переходов  $S_1 \leftrightarrow T_1$ ,  $T_1 \leftrightarrow S_0$  и их изменение при комплексообразовании. Получены константы для  $S_1 \leftrightarrow S_0$ -перехода под влиянием неадиабатичности. Подробно исследуется влияние температуры, синглет-триплетного расщепления дейтерозамещения на константы скорости переходов  $S_1 \leftrightarrow T_1$ ,  $T_1 \leftrightarrow S_0$ . В качестве примера рассмотрены аминокислоты. Оценки приводят к возможности разграничения флуоресценции и фосфоресценции при взаимодействии их со спиртами, эфирами и нитробензолом. Результаты совпадают с опытом.

1. Недавно отмечено явление разгорания флуоресценции и фосфоресценции [1, 2] для аминокислот под действием комплексообразования со спиртом и динитробензолом, которые обычно являются тушителями, что, вероятно, связано с изменением вероятности безызлучательных переходов в данных соединениях.

Изучение изменения вероятности безызлучательных переходов необходимо не только для объяснения данного явления, но для изучения кинетики различных процессов, происходящих в конденсированном состоянии [9, 14] (например, диффузии молекул и радикалов, химических и фотохимических реакций, катализа и т. д.).

Теория тепловых переходов была построена в [9] применительно к примесным центрам в решетке. В [9] отмечено, что этот процесс существенно неравновесный и для определения вероятности переходов предложено исходить из его динамического описания. Безызлучательные переходы за счет спин-орбитального взаимодействия для локальных центров в диэлектриках были рассмотрены в [10-12] методами многофоновых процессов [13].

Метод одновременного расщепления [6], который применяется также для получения вероятностей безызлучательных переходов, проще других методов, допускает обобщения на системы с более сложными гамильтонианами, чем в [9-13], и приспособлен для лучшего учета динамических свойств системы, которые существенны в данном процессе. Поэтому его применение здесь оказывается целесообразным.

Рассмотрим случай, когда спин-орбитальное взаимодействие и неадиабатичность малы по сравнению с электрон-фононным взаимодействием, а внутренняя конверсия происходит очень быстро.

Ограничиваясь трехуровневым приближением и приняв при рассмотрении комплекса сепарабельное приближение для основных функций, имеем для гамильтониана комплекса из двух молекул

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i=1}^2 \sum_{\alpha=1}^3 E_{i\alpha} a_{i\alpha}^+ a_{i\alpha} + \sum_q \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{i=1}^2 \sum_{\alpha=1}^3 \sum_q A_q^{i\alpha} a_{i\alpha}^+ a_{i\alpha} (b_q + b_q^+) + \\
 & + \sum_{i=1}^2 \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{q_1} B_{q_1}^{i\alpha} a_{i\alpha}^+ a_{i\alpha} (b_{q_1} + b_{q_1}^+) (b_{q_1} + b_{q_1}^+) + \sum_{i=1}^2 \sum_{\alpha=1}^3 \sum_q C_q^{i\alpha} a_{i\alpha}^+ a_{i\alpha} (b_q - b_q^+) + \\
 & + \sum_{i=1}^2 \sum_{\alpha=1}^3 I_{i\alpha} a_{i\alpha}^+ a_{i\alpha}.
 \end{aligned}$$

где  $E_{i\alpha}$  — энергия  $\alpha$  состояния  $i$  молекулы,  $\omega_q$  — частоты фононов,  $A_q^{i\alpha}$ ,  $B_{q\beta}^{i\alpha}$  — константы электрон-фононного взаимодействия, характеризующие сдвиг минимума и изменения частоты колебания для  $\alpha$  терма  $i$  молекулы;  $C_q^{i\alpha i\alpha}$  — константа неадиабатичности,  $I_{i\alpha i\alpha}$  — параметр спин-орбитального взаимодействия;  $a_\alpha^+$ ,  $b_q^+$  — соответственно электронные и фононные операторы рождения.

Пусть состояния с  $\alpha=1, 2$  являются синглетными, а с  $\alpha=3$  — триплетное. Из-за спин-орбитальных правил отбора вероятности перехода из состояния  $\alpha=2$  на все три подуровня триплетного состояния не равны и отличны от нуля самое большое для двух из них. Мы рассмотрим здесь переход на один подуровень, так как учет вырождения может быть легко выполнен.

Константы скорости  $K_{23}$ ,  $K_{32}$ ,  $K_{31}$  и  $K_{13}$  безызлучательных переходов 23, 32, 31, 13 одной из молекул, входящей в комплекс (индексы молекулы далее всюду опускаем), определяются по формуле

$$K_{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha\beta}^2}{\beta \langle n_\alpha \rangle} \int_0^\beta d\lambda \int_0^\infty dt \langle a_\alpha^\dagger(i\lambda) a_\beta(i\lambda) a_\beta^\dagger(t) a_\alpha(t) \rangle = I_{\alpha\beta}^2 / 2 \langle n_\alpha \rangle \int_{-\infty}^\infty dt \langle a_\alpha^\dagger(0) a_\beta(0) a_\beta^\dagger(t) a_\alpha(t) \rangle, \quad (2)$$

где  $\langle \dots \rangle \equiv [\text{Sp } e^{-\beta H}]^{-1} \{ \text{Sp } e^{-\beta H} \dots \}$ ,  $n_\alpha = a_\alpha^+ a_\alpha$ ,  $a_\alpha^2 = (a_\alpha^+)^2 = 0$ ; а константы  $K_{21}$  и  $K_{12}$  безызлучательных переходов 21 и 12 для нашей модели — по формуле

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{q_1} \frac{C_q^{\alpha\beta} C_{q_1}^{\alpha\beta}}{2 \langle n_\alpha \rangle} \int_{-\infty}^\infty dt \langle (b_{-q}^+ - b_q) a_\alpha^+ a_\beta a_\beta^\dagger(t) a_\alpha(t) b_{q_1}(t) - b_{-q_1}^+(t) \rangle \quad (3)$$

или

$$K_{\alpha\beta} \approx \sum_q \frac{(C_q^{\alpha\beta})^2}{2 \langle n_\alpha \rangle} \int_{-\infty}^\infty dt \langle (b_{-q}^+ - b_q) (b_q(t) - b_{-q}^+(t)) \rangle \langle a_\alpha^+ a_\beta a_\beta^\dagger(t) a_\alpha(t) \rangle. \quad (4)$$

Обычно полагают, что  $K_{21}$ ,  $K_{12}$  пренебрежимо малы [3-5], но мы тем не менее будем их рассматривать. Фононную корреляционную функцию определим в приближении  $I_{\alpha\beta} \rightarrow 0$ ,  $C_q^{\alpha\beta} \rightarrow 0$  из уравнения ( $b_q^- \equiv b_q$ )

$$i \frac{d}{dt} \langle (b_{-q_1}^-(0) - b_{-q_1}^+(0)) | b_q^+(t) \rangle = \pm \omega_q \langle (b_{q_1} - b_{-q_1}^+) | b_q^+ \rangle \pm \sum_{i=1}^2 \sum_\alpha A_{-q}^{i\alpha} \langle (b_{q_1} - b_{-q_1}^+) | a_{i\alpha}^+ a_{i\alpha} \rangle \pm \sum_{i=1}^2 \sum_{\alpha q_2 q_3} B_{q_2 q_3}^{i\alpha} \langle (b_{q_1} - b_{-q_1}^+) | a_{i\alpha}^+ a_{i\alpha} [\delta_{q_2 q_3} (b_{q_2} + b_{-q_2}^+) + \delta_{q_2 q_3} (b_{q_3} + b_{-q_3}^+)] \rangle. \quad (5)$$

Опыт показывает, что колебательные частоты основного, возбужденного и триплетного состояний почти одинаковы. Небольшие различия в их величине не сказываются существенно, так как частоты в выражения входят интегральным образом. Пренебрегая последним членом в (5), имеем при начальных условиях

$$\langle (b_{-q_1}^- + b_{-q_1}^+) b_q^+ \rangle = \delta_{q+q_1} \begin{cases} -N_q \\ N_q + 1 \end{cases}$$

1 Такая аппроксимация годится естественно лишь для малого электрон-фононного взаимодействия.

решение для (5)

$$\langle (b_{q_1} - b_{-q_1}^+) | (b_q^- - b_{-q}^+) \rangle = -\delta_{q+q_1} [N_q e^{-i\omega_q t} + (N_q + 1) e^{i\omega_q t}], \quad (6)$$

где  $N_q = \langle b_q^+ b_q \rangle$  — распределение фононов по частотам не обязательно равновесное.

Для определения электронных корреляционных функций после пренебрежения малой величиной  $I_{\alpha\beta}$  и  $C_q^{\alpha\beta}$  имеем уравнение

$$i \frac{d}{dt} \langle Q | a_\alpha^+ a_\beta \rangle = -(E_\alpha - E_\beta) \langle Q | a_\alpha^+ a_\beta \rangle - \sum_q (A_q^\alpha - A_q^\beta) \langle Q | (b_q + b_{-q}^+) a_\alpha^+ a_\beta \rangle - \sum_{qq_1} (B_{qq_1}^\alpha - B_{qq_1}^\beta) \langle Q | (b_q + b_{-q}^+) (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) a_\alpha^+ a_\beta \rangle. \quad (7)$$

В этом приближении

$$\sum_q (A_q^\alpha - A_q^\beta) \langle Q | (b_q + b_{-q}^+) a_\alpha^+ a_\beta \rangle = M_{\alpha\beta}(t) \langle Q | a_\alpha^+ a_\beta \rangle, \quad (8)$$

где  $M_{\alpha\beta}(t)$  — функция времени, которая находится из решения уравнения для корреляционной функции из (8) в предположении факторизуемости по способу, изложенному в работе [6] коррелятора следующего ранга, и равна

$$M_{\alpha\beta}(t) = \sum_q \left\{ \frac{(A_q^\beta)^2 - (A_q^\alpha)^2}{\omega_q} + \frac{(A_q^\alpha - A_q^\beta)^2}{\omega_q} [(N_q + 1) e^{i\omega_q t} - N_q e^{-i\omega_q t}] + \frac{(A_q^\alpha - A_q^\beta) A_q^\beta}{\omega_q} (e^{i\omega_q t} + e^{-i\omega_q t}) \right\}. \quad (9)$$

Тогда

$$\langle a_\beta^+ a_\alpha | a_\alpha^+ a_\beta \rangle = \langle n_\beta \rangle \exp \left\{ it (E_\alpha - E_\beta) + i \int_0^t M_{\alpha\beta}(\varepsilon) d\varepsilon \right\}, \quad (10)$$

а константа скорости  $K_{\beta\alpha}$  безызлучательного перехода  $\beta \rightarrow \alpha$  при выборе начала координат в минимуме терма  $E_\beta (A_\beta^\beta \equiv 0)$

$$K_{\beta\alpha} = \frac{I_{\alpha\beta}^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ \left( E_\alpha - E_\beta - \sum_q \frac{(A_q^\alpha)^2}{\omega_q} \right) it + \sum_q \frac{(A_q^\alpha)^2}{\omega_q^2} [(N_q + 1) (e^{i\omega_q t} - 1) + N_q (e^{-i\omega_q t} - 1)] \right\} \quad (11)$$

для  $K_{23}$ ,  $K_{32}$ ,  $K_{31}$  и  $K_{13}$  и

$$K_{\beta\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{q_1} (C_{q_1}^{\alpha\beta})^2 \int_{-\infty}^{\infty} [N_{q_1} e^{-i\omega_{q_1} t} + (N_{q_1} + 1) e^{i\omega_{q_1} t}] \exp \left\{ \left( E_\alpha - E_\beta - \sum_q \frac{(A_q^\alpha)^2}{\omega_q} \right) it + \sum_q \frac{(A_q^\alpha)^2}{\omega_q^2} [(N_q + 1) (e^{i\omega_q t} - 1) + N_q (e^{-i\omega_q t} - 1)] \right\} dt \quad (12)$$

для  $K_{12}$  и  $K_{21}$ , что совпадает для малого взаимодействия с формулой (27) в [9].

Наиболее простым для исследования является случай безызлучательного перехода из синглетного состояния в триплетное той же природы, так как изменение константы скорости при комплексообразовании в основном определяется одним параметром  $2K$ , равным синглет-триплетному

расщеплению. В приближении нулевого дифференциального перекрывания атомных орбиталей  $\chi_p$

$$2K = 2 \sum_{pq} c_{pi} c_{pj} c_{qi} c_{qj} \gamma_{pq} \geq 0, \quad (13)$$

где  $c_{pi}$  — коэффициенты разложения молекулярной орбитали по атомным, а

$$\gamma_{pq} = \int \chi_p^*(r) \chi_p(r) e^2 / |r - r'| \cdot \chi_q^*(r') \chi_q(r') dr^3 d^3 r'.$$

Величина  $K$  уменьшается, если при комплексообразовании электроны могут двигаться по большей части пространства. Она мала для переходов с переносом заряда. Эксперимент показывает, что изменение  $K$  не скажется на спин-орбитальном взаимодействии. Мы этим фактом воспользуемся при исследовании влияния комплексообразования на безызлучательные переходы и будем считать, что  $I_{\alpha\beta}$  не меняется существенно при комплексообразовании. Теоретическим обоснованием этого для нашей модели является почти сепарабельность  $\pi$ -функций компонентов комплекса.

Для того чтобы безызлучательный переход был возможен, а формулы (7)–(12) верны, необходимо взаимодействие с системой с непрерывным спектром состояний. В противном случае, хотя поглощенная энергия из одного электронного состояния переходит в другое [что учитывается уравнением (7)], но через время  $\tau_{II}$ , равное времени цикла Пуанкаре, снова возвращается в первоначальное состояние [этот процесс опущен в (7)], где и высвечивается полностью после некоторого числа подобных циклов.

Для таких систем квантовый выход флуоресценции равен единице и безызлучательный переход невозможен. С увеличением числа степеней свободы  $\tau_{II}$  растет и в пределе делается бесконечным, т. е. система ведет себя необратимо. В гамильтониане (4) растворитель включен, как фоновое поле, взаимодействующее с электронной подсистемой и имеющее бесконечное число степеней свободы и сплошной спектр, что и обеспечивает необходимые релаксационные свойства системы и правомерность описания ее поведения с помощью уравнения (7). (Считаем, что электронные возбуждения растворителя лежат высоко и не принимают участия в процессе). Иногда удобно выделять динамическую подсистему (в нашем случае люминесцирующая молекула с ее степенями свободы) и диссипативную, имеющую (в пределе) бесконечное число степеней свободы и непрерывный спектр (в нашем случае растворитель). Впрочем для необратимости достаточно, чтобы  $\tau_{II}$  было много больше времени опыта, и этим, вероятно, объясняется экспериментальный факт, что даже изолированная достаточно большая молекула имеет квантовый выход флуоресценции меньше единицы.

2. Чтобы исследовать выражения (11) и (12), введем среднюю фоновую частоту  $\omega^\alpha(t)$  по формуле

$$\begin{aligned} & \sum_q \left( \frac{A_q^\alpha}{\omega_q} \right)^2 (N_q + 1) e^{i\omega^\alpha(t)t} + \sum_q \left( \frac{A_q^\alpha}{\omega_q} \right)^2 N_q e^{-i\omega^\alpha(t)t} = \\ & = \sum_q \left( \frac{A_q^\alpha}{\omega_q} \right)^2 (N_q + 1) e^{i\omega_q t} + \sum_q \left( \frac{A_q^\alpha}{\omega_q} \right)^2 N_q e^{-i\omega_q t} \end{aligned} \quad (14)$$

и рассмотрим случай слабой зависимости  $\omega^\alpha(t)$  от времени, полагая  $\omega^\alpha(t) \approx \omega^\alpha(0) \equiv \omega$ . (Это приближение эквивалентно случаю узкой полосы частот в [9]). Тогда вычисления интеграла в (11) можно провести точно. Окончательно получаем

$$K_{\beta\alpha} = \frac{I_{\alpha\beta}^2}{2} e^{-(2\Delta+B)} \begin{cases} (A+B)^{-\Delta/2} A^{\Delta/2} I_\Delta [2A^{1/2} (A+B)^{1/2}], & \Delta > 0, \\ (A+B)^{\Delta/2} A^{-\Delta/2} I_{|\Delta|} [2A^{1/2} (A+B)^{1/2}], & \Delta < 0, \end{cases} \quad (15)$$

где

$$A = \sum_q \left( \frac{A_q^\alpha}{\omega_q} \right)^2 N_q, \quad B = \sum_q \left( \frac{A_q^\beta}{\omega_q} \right)^2, \quad \Delta = \omega^{-1} \left( E_\alpha - E_\beta - \sum_q \frac{(A_q^\alpha)^2}{\omega_q} \right).$$

Подобное выражение получено другим способом в [11, 12]. Для сплет-синглетного перехода величина вероятности перехода в этом приближении приведена в [9] [формула (45)] и поэтому здесь не приводится. При низкой температуре ( $N_2 \ll 1$ ) имеем

$$K_{\beta\alpha} = \frac{I_{\alpha\beta}^2}{2} e^{-2(A+B)} \begin{cases} [\Gamma(1+\Delta)]^{-1} A^\Delta, & \Delta \geq 0, \\ [\Gamma(1-\Delta)]^{-1} (A+B)^{-\Delta}, & \Delta \leq 0, \end{cases}$$

т. е.  $K_{\beta\alpha}$  экспоненциально мала. Для перехода  $S_1 \rightarrow T_1$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  вводя  $\Delta_1 = -\Delta$  и  $\Delta_1 = \Delta_1^0 + \Delta x$ , имеем с точностью до первого порядка по  $\Delta x$

$$K_{\beta\alpha}/K_{\beta\alpha}^0 = 1 + \Delta x (\ln(A+B) - \psi(\Delta_1^0)).$$

Для  $T_1 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow T_1$  аналогично получим при  $\Delta = \Delta^0 + \Delta x$

$$K_{\beta\alpha}/K_{\beta\alpha}^0 = 1 + \Delta x [\ln A - \psi(\Delta^0)],$$

где  $\psi(x)$  — логарифмическая производная  $\Gamma$ -функции. Она отрицательна при  $0 \leq x < 0.5$  и положительна при остальных  $x$ . Для малого синглет-триплетного расщепления ( $\Delta \ll 1$ ,  $\Delta_1 \ll 1$ ) коэффициент при  $\Delta x$  отрицателен для  $0 \leq A$  (или  $A+B \leq 0.66$ ) и положителен при больших  $A$  (или  $A+B$ ). При больших  $\Delta$ ,  $\Delta_1$  коэффициент при  $\Delta x$  отрицателен при любых практически приемлемых значениях  $A$  (или  $A+B$ ).

Так как частоты внутримолекулярных колебаний  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ , то обычно экспериментально исследуется случай низких температур. Температурная зависимость  $K_{31}$  или  $K_{23}$  в этом случае оказывается слабой. Наоборот, константы скорости  $K_{32}$  и  $K_{13}$  сильно зависят от температуры. Из распределения интенсивности по линиям в спектре Шпольского можно оценить, что при низких температурах  $A+B$  (или  $A$ )  $< 1$ . Тогда с уменьшением  $\Delta$  ( $\Delta_1$ ) константы скорости  $K_{23}$ ,  $K_{32}$ ,  $K_{13}$  и  $K_{31}$  растут, как следует из формулы (16). Они растут также с ростом температуры, что соответствует экспериментам [7, 8].

3. С учетом дисперсии фононных частот интеграл (11) можно оценить методом перевала. Если пренебречь дисперсией, получим бесконечное множество перевальных точек, определяемых выражением

$$t = t_0 + \frac{2\pi n}{\omega}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

При наличии дисперсии будет одна седловая точка при  $n=0$ . Определим перевальную точку при  $n=0$ , пренебрегая дисперсией фононов и опустив остальные точки с  $n \neq 0$ , которые не появляются при наличии дисперсии.

Тогда

$$e^{i\omega t_0 x_\alpha} - e^{-i\omega t_0 y_\alpha} + E'_\alpha - E_\beta = 0,$$

$$\text{где } E'_\alpha = E_\alpha - \sum_q (A_q^\alpha)^2 \omega_q^{-1}, \quad x_\alpha = \sum_q \frac{(A_q^\alpha)^2}{\omega_q} (N_q + 1), \quad y_\alpha = \sum_q \frac{(A_q^\alpha)^2}{\omega_q} N_q.$$

Отсюда

$$e^{i\omega t_0} = \frac{1}{2} a + \left[ \frac{1}{4} a^2 + y_\alpha/x_\alpha \right]^{1/2} \equiv A,$$

где  $a = (E_\beta - E'_\alpha)/x_\alpha$ .

Тогда

$$K_{\beta\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} T_{\alpha\beta}^2 A (E_{\alpha} - E_{\beta}) \omega^{-1} e^{-a/kT} e^{-\frac{(\Delta\varepsilon)^2 \tau^2}{2}} \quad (\omega\tau \ll 1), \quad (21)$$

$$\varepsilon_{\alpha} = -kT \sum_q \left( \frac{A_q^{\alpha}}{\omega_q} \right)^2 [(N_q + 1) (A^{\omega_q/\omega} - 1) + N_q (A^{-\omega_q/\omega} - 1)],$$

$$\tau^{-2} = \sum_q (A_q^{\alpha})^2 [(N_q + 1) A^{\omega_q/\omega} + N_q A^{-\omega_q/\omega}],$$

$$\Delta\varepsilon = \sum_q \frac{(A_q^{\alpha})^2}{\omega_q} [(N_q + 1) (A^{\omega_q/\omega} - A) + N_q (A^{-\omega_q/\omega} - A)],$$

— время перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ ,  $\Delta\varepsilon$  — поправка на неточность определения перенормальной точки. Полагая, как и ранее, что при комплексообразовании меняется лишь положение уровней, а константы взаимодействия существенно не меняются, и пренебрегая малыми членами, получаем при  $(E_{\alpha} - E_{\beta})/\omega = -x - \Delta x$  в первом порядке по  $\Delta x$

$$K_{\beta\alpha}/K_{\beta\alpha}^0 = 1 - C\Delta x, \quad (22)$$

где

$$C = \ln A_0 - \left[ \sum_q \frac{(A_q^{\alpha})^2}{\omega\omega_q} - x - \frac{1}{2} \tau_0^{-2} \sum_q \frac{(A_q^{\alpha})^2 \omega_q}{\omega} \right] \left[ \frac{x\omega}{x_{\alpha}} + \left( \frac{x^2\omega^2}{x_{\alpha}^2} + 4 \frac{y_{\alpha}}{x_{\alpha}} \right)^{1/2} \right]^{-1} \times \\ \times \left[ \frac{\omega}{x_{\alpha}} + \left( \frac{x^2\omega^2}{x_{\alpha}^2} + 4 \frac{y_{\alpha}}{x_{\alpha}} \right)^{1/2} \frac{x\omega^2}{4x_{\alpha}^2} \right], \quad (23)$$

Для оценки величины  $C$  полагаем  $\omega_q \approx \omega$ ,  $E_{\beta} - E'_{\alpha} \approx 0.5$  эв,  $\omega \approx 0.1$  эв,  $\sum (A_q^{\alpha})^2 \approx 10^{-3}$  (эв)<sup>2</sup>,  $N_q \sim 5$ . Тогда  $x_{\alpha} \approx y_{\alpha} \approx 0.5 \cdot 10^{-1}$  эв,  $x\omega/x_{\alpha} \approx 10$  и  $C \approx \ln 10 + 1$ . При  $E_{\beta} - E'_{\alpha} \approx 3$  эв и этих же параметрах имеем  $C = \ln 60 + 1$ . При  $N_q = 10$  имеем  $x_{\alpha} \approx y_{\alpha} \approx 10^{-1}$  эв,  $x\omega/x_{\alpha} \approx 5$ ,  $C \approx \ln 5 + 1$ . Таким образом, результат не очень чувствителен к температуре, причем основную роль играет логарифмический член.

4. Вернемся к (16) и (21) и рассмотрим влияние на скорость безызлучательных переходов замещения легких атомов более тяжелыми.

При таком замещении  $\partial E_{\alpha} / \partial r$  меняется незначительно, а  $A_q^{\alpha}$  уменьшается. Частоты колебаний тоже уменьшаются так, что  $(A_q^{\alpha})^2 / \omega_q^2$  меняются незначительно (так как  $A_q^{\alpha} \sim 1/\sqrt{M}$ ,  $\omega_q \sim 1/\sqrt{M}$ ). Поэтому в формуле (16)  $A$  и  $B$  существенно не меняются, а  $\Delta$  увеличивается, так как  $\omega$  уменьшается. Это приводит к уменьшению  $K_{23}$  и  $K_{32}$ , а также  $K_{31}$  и  $K_{13}$ . Подобный результат получен экспериментально при дейтерировании нафталина. Для константы скорости  $T_1 \leftrightarrow S_0$  существенный вклад связан с колебаниями матрицы, которая за счет межмолекулярных колебаний влияет на  $K_{31}$  и  $K_{13}$ . Для  $K_{23}$  и  $K_{32}$  это влияние слабее из-за короткого времени жизни возбужденного синглетного состояния. Эксперименты по флуоресценции в растворителе из тяжелой воды показали, что  $K_{31}$  в  $D_2O$  меньше чем  $K_{31}$  в  $H_2O$ , что следует и из теории. Уменьшение  $\omega$  при дейтерозамещении приводит, согласно (21), к убыли  $K_{23}$  и росту  $K_{32}$ . Аналогично  $K_{31}$  убывает, а  $K_{13}$  растет.

5. В комплексах аминокислот со спиртами и апротонными растворителями наблюдается разгорание флуоресценции [1] и фосфоресценции [2]. Авторы работ [1, 2], однако, затрудняются назвать причину разгорания, так как подробное квантовохимическое исследование карбонильных соединений еще не проведено. Известно, что в этих соединениях  ${}^3(\pi\pi^*)$  уровень энергии лежит между  ${}^1(n\pi^*)$  и  ${}^3(n\pi^*)$ , т. е. безызлучательный переход идет в  ${}^3(\pi\pi^*)$  состояние. Синглет-триплетное расщепление в этих соединениях  $\sim 2000$  см<sup>-1</sup>. Бензойная и аминокислоты фосфоресцируют с  ${}^3(\pi\pi^*)$  уровня [8], длинноволновые полосы

поглощения имеют одинаковую природу, лежат в области 29 000 см<sup>-1</sup> поляризованы в плоскости, параллельной большой оси молекулы и являются <sup>1</sup>(ππ\*)-переходами, связанными с частичным переносом электронов с бензольного кольца на СООН группу. Тушение флуоресценции аминных бензойных кислот определяет безызлучательный <sup>1</sup>(ππ\*) → <sup>3</sup>(ππ\*)-переход, а фосфоресценции <sup>3</sup>(ππ\*) → S<sub>0</sub>-переход. Поэтому рассмотрим коэффициенты K<sub>23</sub> и K<sub>31</sub> и изменение их при комплексообразовании.

Бензойная и аминобензойные кислоты при взаимодействии со спиртами и эфирами имеют одинаковое (голубое) смещение полосы поглощения в области 340 нм. Это свидетельствует о том, что при малой концентрации спирта комплекс образуется за счет Н-связи и имеет структуру Н<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СООН...ОНR. При увеличении концентрации спирта появляется дополнительное взаимодействие НООСС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Н<sub>2</sub>N...НОR. При таком виде комплексообразования, так как отсутствует перекрывание π-состояний, член спин-орбитального взаимодействия меняется незначительно и основным эффектом, приводящим к дополнительному затуханию, являются удары второго рода. Мы не будем рассматривать здесь этот механизм, который должен быть учтен дополнительно, а рассмотрим лишь тушение за счет изменения вероятности безызлучательного перехода под действием комплексообразования.

Изменение вероятности безызлучательного перехода определяется в данном примере изменением синглет-триплетного расщепления, так как частоты и положение минимума энергии возбужденного состояния в зависимости от гладкости потенциала взаимодействия меняются незначительно. Мы эти изменения в первом приближении пренебрегаем. Опыт показывает, что энергия S<sub>1</sub> → T<sub>1</sub>-перехода в молекуле слабо зависит от универсальных свойств растворителя и определяется в основном свойствами молекулы.

Разность энергии E<sub>β</sub> - E<sub>α</sub> для этого примера есть синглет-триплетное расщепление, равное примерно 2000 см<sup>-1</sup>. Изменение синглет-триплетного перехода при комплексообразовании связано только с изменением функции распределения электронной плотности за счет изменения электронной отрицательности атомов около комплексообразующего Н. Обозначим изменение Δα<sub>q</sub>. Тогда для перехода (i → k)

$$\tilde{\Delta} \equiv \Delta(E^s - E^T) \approx 4 \sum_{\mu, \nu} \gamma_{\mu, \nu} \left\{ \sum_j \frac{c_{jq} c_{iq}}{\epsilon_i - \epsilon_j} c_{j\mu} c_{k\mu} + \sum_j \frac{c_{jq} c_{kq}}{\epsilon_k - \epsilon_j} c_{j\mu} c_{i\mu} \right\} c_{i\nu} c_{k\nu} \Delta \alpha_q,$$

$$\gamma_{\mu, \nu} = \frac{\alpha_{\mu, \nu}}{1 + \alpha_{\mu, \nu} r_{\mu, \nu}}, \quad \alpha_{\mu, \nu} = \frac{1}{2} (\gamma_{\mu} + \gamma_{\nu}), \quad \gamma_{\mu} = I_{\mu} - A_{\mu},$$

где I<sub>μ</sub>, A<sub>μ</sub> — потенциал ионизации и электронное средство атомов. Расчеты для бензойной кислоты и о-, м-, п-аминобензойных кислот привели к результатам соответственно: -0.748 Δα<sub>q</sub>, -0.932 Δα<sub>q</sub>, -0.780 Δα<sub>q</sub> и 0.940 Δα<sub>q</sub>. Так как для этого типа комплекса изменения (в § 3) величины Δα<sub>q</sub> < 0, то Δ̃ > 0 для всех рассмотренных молекул. А так как Δx = Δ̃/ω > 0, то из K<sub>23</sub>/K<sub>23</sub><sup>0</sup> = 1 - CΔ̃/ω < 1 имеем для интенсивности разгорания Q: Q<sub>БК</sub> < Q<sub>м</sub> < Q<sub>о</sub> ≤ Q<sub>п</sub> (где БК — означает бензойную кислоту, а м, о, п — соответствующие изомеры аминобензойных кислот). Эти результаты согласуются с экспериментом [1]. (Бензойная кислота приводится для общности, так как у нее тушение определяется переходом в <sup>3</sup>(nπ\*) состояние и она не флуоресцирует).

Для уменьшения интенсивности безызлучательного перехода T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> определяющегося константой K<sub>31</sub> необходимо, чтобы было Δ(E<sub>3</sub> - E<sub>1</sub>) > 0. В нашем случае Δ(E<sub>2</sub> - E<sub>1</sub>) > 0 (голубой сдвиг), тогда Δ(E<sub>3</sub> - E<sub>1</sub>) = Δ(E<sub>2</sub> - E<sub>1</sub>) - Δ̃. Обычно Δ(E<sub>2</sub> - E<sub>1</sub>) > Δ̃, поэтому наличие голубого сдвига при комплексообразовании почти всегда должно приводить к разгоранию фосфоресценции. Отметим, что из разгорания флуоресценции еще не следует разгорание фосфоресценции, и наоборот.

## Литература

- [1] Э. К. Ли, Р. М. Фофонова. Изв. вузов, физика, № 4, 60, 1968.
- [2] О. В. Вяземский. Сцинтиляционный метод в радиометрии. Госатомиздат, М., 1961.
- [3] E. Lim, J. Larosa. J. Chem. Phys., 41, 3287, 1964.
- [4] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 13, 90, 1962.
- [5] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. Опт. и спектр., 16, 587, 1964.
- [6] С. И. Кубаев, О. А. Ропотаев. Phys. Lett., 26A, 633, 1968.
- [7] Г. А. Мокеева, Б. Я. Свешников. Опт. и спектр., 10, 86, 1961.
- [8] А. В. Аристов, Б. Я. Свешников. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 638, 1963.
- [9] М. А. Кривоглаз. ЖЭТФ, 25, 91, 1953.
- [10] Ю. Е. Перлин, В. А. Коварский, Б. С. Цукерблат. Опт. и спектр., 20, 657, 1966.
- [11] Б. С. Цукерблат, Ю. Е. Перлин. Опт. и спектр., 21, 13, 1966.
- [12] Б. С. Цукерблат, Ю. Е. Перлин. ФТТ, 7, 3278, 1965.
- [13] Ю. Е. Перлин. Усп. физ. наук, 80, 553, 1963.
- [14] С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей химических реакций. ИЛ, М., 1948.

Поступило в Редакцию 27 января 1971 г.

00 см  
ы и в  
эктро  
амин  
\*)-пер  
и коф  
о спл  
глобо  
гощен  
уктур  
ляети  
м вил  
ояни  
осно  
яютс  
авизи  
шенн  
ствие  
ся дл  
к ка  
в сил  
этим  
т, что  
ьны  
куль  
етно  
тног  
функ  
ктро  
м эт  
(24)  
а в.  
при  
Δz  
ели  
как  
стей  
кис  
от)  
юта  
дом  
S<sub>0</sub>  
) >  
) =  
ого  
раз-  
дин