

**Г. В. Майер, В. И. Данилова**



**КВАНТОВАЯ  
ХИМИЯ,  
СТРОЕНИЕ И  
ФОТОНИКА МОЛЕКУЛ**



Г. В. Майер, В. И. Данилова

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ,  
СТРОЕНИЕ И  
ФОТОНИКА МОЛЕКУЛ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Томск — 1984



УДК 535.34 : 539.14

Майер Г. В., Данилова В. И. **Квантовая химия, строение и фотоника молекул.** — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984. — 11,5 л. — 1 р. 70 к. 500 экз. 1704060000.

В монографии рассмотрены вопросы применения методов квантовой химии при исследовании связи спектрально-люминесцентных свойств сложных органических молекул с их строением.

Включены основные сведения по теории строения и методам расчетов электронной структуры и спектров многоатомных молекул, спектроскопии и люминесценции. Значительное внимание уделено процессам безызлучательной конверсии энергии электронного возбуждения в молекулах, находящихся как в конденсированной, так и газовой фазах. Приводятся результаты квантово-химического исследования фотоники ароматических конденсированных углеводородов, полифенилов, оксазолов и бензоксазолов.

Для научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся по люминесценции, спектроскопии и квантовой химии.

*Зуб 2, Либ*

Рецензент — Н. А. Прилежаева

М  $\frac{1704060000}{177(012)-84}$  78—84

## Предисловие

Решение многих научных и технических задач, в которых объектом исследования или рабочей средой являются электронно-возбужденные молекулы, затруднительно, а зачастую невозможно без понимания связи спектрально-люминесцентных свойств молекул с их строением. От разрешения этой фундаментальной проблемы зависит прогресс в таких областях науки и техники, как люминесценция и спектроскопия сложных молекул, фотохимия, радиационная химия, химическая кинетика, фотобиология. Актуальность исследования связи оптических свойств молекул с их химическим строением особенно возросла в последнее время в связи с широким использованием многоатомных молекул в качестве компонент активных сред лазеров на парах и растворах органических соединений, с необходимостью направленного поиска и синтеза новых эффективных в генерационном отношении молекулярных структур.

Для фотостабильных ароматических и гетероароматических молекул указанная общая проблема сводится к исследованию зависимостей процессов поглощения, радиационного распада и безызлучательной конверсии от структурных особенностей молекул. Для обозначения области исследований процессов преобразования поглощенного молекулой фотона А. Н. Теренин ввел термин «фотоника», в связи с чем он и появился в названии данной книги. Несмотря на то, что в настоящее время имеются хорошо развитые представления о фотонике ароматических систем, базирующиеся на огромном экспериментальном материале и общетеоретических положениях [1—18], проблема далека еще от своего завершения.

Главным образом это связано с недостаточным развитием работ теоретического плана по исследованию связи оптических свойств с конкретными особенностями строения молекул.

При этом важную роль должны сыграть расчетные методы квантовой химии, позволяющие получать оперативную информацию об изменении спектра электронных синглетных и триплетных состояний при изменении структуры молекул, а ведь именно схема электронных состояний в сочетании с экспериментальными данными позволяет дать объективную и наглядную картину дезактивационных процессов в электронно-возбужденной молекуле. В частности, нельзя не отметить, что результаты и представления квантовой химии сыграли (и играют) положительную роль в создании спектрально-люминесцентной систематики гетероароматических молекул [6, 14, 15].

В то же время, на наш взгляд, методы квантовой химии долго не находили должного применения при исследовании фотоники многоатомных молекул. Первая причина такого положения была связана с отсутствием теории внутримолекулярных фотопроцессов, учитывающих конкретные особенности внутримолекулярного строения. В настоящее время, в основном благодаря работам советских исследователей, в этой области достигнут значительный прогресс [2, 5, 14, 15]. Второй причиной, по-видимому, является то, что такие большие области науки, как квантовая химия и фотоника молекул, развиваются самостоятельно и перекрываются пока не в надлежащей степени.

Данная монография и представляет собой попытку совместного изложения основных понятий квантовой химии, спектроскопии и люминесценции с целью иллюстрации принципов применения расчетных методов и представлений квантовой химии при исследовании связи спектрально-люминесцентных свойств со строением молекул.

Объем первых двух глав, на наш взгляд, позволяет читателю получить необходимые сведения о строении и квантово-химических методах расчета многоатомных молекул, о процессах поглощения и внутримолекулярного преобразования поглощенной энергии (при этом основное внимание уделено изложению современной теории

процессов безызлучательной конверсии в ароматических и гетероароматических молекулах).

Применению квантово-химических расчетов при исследовании фотоники ароматических конденсированных углеводородов, полифенилов и гетероароматических соединений цепочечной структуры посвящена гл. III. В ней показано, что методы квантовой химии могут существенно облегчить решение задач интерпретации экспериментальных данных и установление механизмов внутримолекулярных дезактивационных процессов в рядах сходно построенных соединений.

В гл. IV рассматриваются особенности спектрально-люминесцентных свойств разреженных молекулярных паров, а также иллюстрируется плодотворность применения методов квантовой химии при исследовании фотоники свободных сложных молекул.

Значительная часть гл. III и IV представляет изложение материалов, полученных с участием авторов.

Книга рассчитана на читателей разных специальностей. Этим и обусловлены построение монографии и стиль изложения: при выводе формул сохранялись необходимые математические выкладки, а при обсуждении результатов расчета большее внимание уделялось механизмам физических процессов. Необходимо отметить, что в книге рассмотрено применение квантовой химии при исследовании лишь внутримолекулярных фотофизических процессов. Вопросы, связанные с влиянием межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства органических соединений, совершенно не затрагивались, поскольку эта проблема составляет самостоятельную и очень обширную область фотоники молекул и требует отдельного серьезного рассмотрения.

---

# Глава I

## ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

### 1.1. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

В 1900 г. М. Планк ввел в физику понятие квантов энергии (т. е. дискретности энергии в процессах поглощения и испускания света веществом), тем самым положив начало квантовой теории. Энергия кванта света  $\epsilon$  пропорциональна частоте колебаний  $\omega$  световой волны

$$\epsilon = \frac{h}{2\pi} \omega = \hbar \omega, \quad (1.1)$$

где  $h = 1,05 \cdot 10^{-27}$  эрг · с — постоянная Планка, имеющая фундаментальное значение в современной физике.

К теории строения атомов квантовая теория была применена в 1913 г. Н. Бором. Следует остановиться на модели атома Бора несколько подробнее, поскольку именно в рамках этой модели впервые было дано подлинно научное объяснение возникновения спектральных линий атомов. Модель атома Бора предвлялась предложенной в 1911 г. Э. Резерфордом «планетарной моделью атома», согласно которой атом состоит из ядра, занимающего очень малую часть объема, и вращающихся вокруг ядра по круговым орбитам электронов. Хотя в практическом плане «планетарная модель» дала немного, она сыграла большую роль в формировании мировоззрения о строении микромира, вскрыв недостатки классической механики и электродинамики при описании атомарных явлений. Во-первых, согласно классической электродинамике электрон, вращаясь вокруг ядра, должен был излучать энергию, тормозиться и падать на ядро. Во-вторых, частота обращения при этом должна была непрерывным образом меняться, и спектр излучения должен

быть непрерывным. Однако опыт противоречит этому: атомы стабильны, т. е. электроны на ядра не падают, а спектры атомов представляют наборы резких и четких спектральных линий. Противоречия были устранены Н. Бором, который привлек идеи о квантах энергии к модели Резерфорда. В основу развитой им квантовой теории Н. Бор положил два постулата [19].

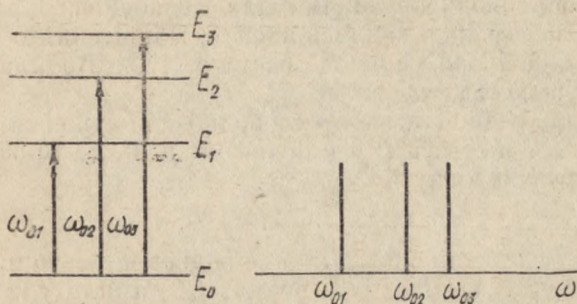


Рис. 1.1. Квантовые переходы между стационарными состояниями и образование спектральных линий

1. Атомные системы могут длительное время пребывать только в определенных состояниях, которые Н. Бор назвал стационарными. В стационарных состояниях атомные системы обладают определенными значениями энергии, образующими дискретный ряд:  $E_1, E_2, \dots, E_n$ .

2. Атомы могут поглощать и испускать свет строго определенной частоты (монохроматический), причем процессы поглощения и излучения осуществляются лишь при скачкообразных переходах между стационарными состояниями (рис. 1.1). Частоты  $\omega_{m,n}$ , поглощаемые или излучаемые системами при квантовом переходе между состояниями с энергиями  $E_m$  и  $E_n$ , представляются в виде разности

$$\omega_{mn} = \frac{E_m}{\hbar} - \frac{E_n}{\hbar}. \quad (1.2)$$

В рамках своей теории Н. Бор нашел радиусы орбит и энергии электрона на этих орбитах для атома водорода (радиус первой, нижней орбиты атома водорода равен  $0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,53 \text{ \AA}$ ). С использованием этих данных он рассчитал линейчатый спектр атома водорода

да, хорошо совпадающий с экспериментальным. Однако было выяснено, что теория Бора не может объяснить спектр более сложных, чем атом водорода и водородоподобных ионов, систем, а также не позволяет вычислить интенсивности спектральных линий. Причины такого положения заключались в классическом характере теории Бора, в которой электроны трактовались как классические частицы, движущиеся по классическим траекториям.

Революционизирующими для дальнейшего развития квантовой физики явились идеи А. Эйнштейна о корпускулярно-волновой природе света и Л. де Бройля о волновых свойствах частиц.

С движением всякой свободно движущейся микро-частицы с энергией  $E$  и импульсом  $p$  Л. де Бройль связал плоскую волну

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C \cdot e^{i(\omega t - \mathbf{\kappa} \mathbf{r})}, \quad (1.3)$$

где  $\omega$  — частота волны;  $\mathbf{\kappa}$  — ее волновой вектор;  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор частицы;  $t$  — время;  $C$  — амплитуда волны.

Основная идея Л. де Бройля заключалась в распространении законов квантовой теории света на движение любых других частиц. Учитывая соотношения, которым подчиняются кванты света:

$$E = \hbar \omega, \quad p = \hbar \mathbf{\kappa}, \quad |\mathbf{p}| = \frac{E}{C}, \quad (1.4)$$

можно записать волну Л. де Бройля в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C \cdot \exp \left\{ i \left( \frac{Et}{\hbar} - \frac{p\mathbf{r}}{\hbar} \right) \right\}. \quad (1.5)$$

Путь выявления смысла волновых свойств элементарных частиц был сложным и противоречивым. Правильное толкование было дано М. Борном, который показал, что интенсивность волн Л. де Бройля в каком-либо месте пространства пропорциональна вероятности обнаружить частицу в этом месте [20].

На основании вышеизложенного примем, что вероятность местонахождения частицы определяется интенсивностью волны (квадратом амплитуды  $C$ ), т. е.  $|\psi|^2$ <sup>1</sup>.

Такого рода волновые функции также применяются в волновой теории света Максвелла, согласно которой свет

<sup>1</sup> В дальнейшем мы будем иметь дело с вещественными волновыми функциями, когда  $\psi^* \psi = |\psi|^2$ .

в пространстве распространяется в виде электромагнитных волн, подчиняющихся обычному уравнению волнового движения (уравнению Д'Аламбера)

$$\Delta \psi(x, y, z, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi(x, y, z, t)}{\partial t^2}, \quad (1.6)$$

где  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  — оператор Лапласа;  $\psi$  — амплитуда волны в момент времени  $t$ ;  $c$  — скорость света в вакууме. Квадрат амплитуды  $\psi$  определяет нахождение фотона в заданной точке пространства  $(x, y, z)$ .

В 1925 г. Э. Шредингер постулировал применение такого вида уравнения не только к фотонам, но и к любым микрочастицам.

Подставляя (1.5) в (1.6) и учитывая (1.4), получаем

$$\Delta \psi(\mathbf{r}, t) + \frac{4\pi p^2}{h^2} \psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.7)$$

или, учитывая, что полная энергия частицы  $E$  равна сумме кинетической  $\frac{p^2}{2m}$  ( $m$  — масса частицы) и потенциальной  $U$  энергий, переходим к уравнению

$$\Delta \psi(\mathbf{r}, t) + \frac{2m}{h^2} (E - U) \psi(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1.8)$$

которое и называется уравнением Шредингера. Необходимо подчеркнуть, что вышеприведенные выкладки не являются выводом этого уравнения; уравнение Шредингера сформулировано на основе общих квантовых представлений и опыта и является постулатом квантовой физики.

В виде (1.8) уравнение Шредингера описывает стационарные (не зависящие от времени) состояния частицы.

Дифференцируя (1.5) по  $t$ , нетрудно записать временно-зависящее уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = E \psi(\mathbf{r}, t). \quad (1.9)$$

Если  $\psi(\mathbf{r}, t)$  описывает некоторую совокупность частиц, то  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  определяет распределение вероятностей значений координат системы ( $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  называется плотностью вероятностей).

Большое количество экспериментальных данных свидетельствует о том, что движение электрона (и других микрочастиц) нельзя описать только с помощью таких динамических переменных, как импульс и координата. Дж. Уленбек и С. Гаудсмит ввели понятие собственного углового момента количества движения (спина) и собственного магнитного момента электрона. Термин «спин» (от английского to spin — вращать, вертеть) возник в результате попыток представить появление собственного углового механического момента как следствие вращения электрона вокруг своей оси. Эта аналогия неверна, так как квантовые частицы не представляют собой шариков, способных вращаться вокруг своей оси. В то же время никаких других правильных аналогий не найдено.

Таким образом, волновые функции квантовых систем зависят также помимо пространственных координат и времени и от спиновых переменных  $\{S\}$ .

## 1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Как было показано в предыдущем разделе, квантовая механика, описывающая атомные явления, должна быть основана на представлениях о движении микрочастиц, принципиально отличных от классических. Значительный результат был получен в 1927 г. В. Гейзенбергом, открывшим принцип неопределенности, который отрицает наличие траекторий у микрочастиц. Столь принципиальное изменение физических представлений о движении частиц потребовало и создания нового математического аппарата для описания движения в квантовой механике. Из подраздела 1.1 следует, что основу квантово-механического описания составляет понятие волновой функции  $\psi(q, t)$ , относительно свойств которой можно сделать ряд утверждений ( $q \equiv r, s$ ):

1.  $|\psi(q)|^2 dq$  есть вероятность обнаружения значений координат  $q$  системы в элементе конфигурационного пространства  $dq$ .

2.  $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(q)|^2 dq = 1$ , т. е. сумма вероятностей всех

возможных координат системы равна единице (частица реально находится в пространстве). Это равенство называется условием нормировки.

3. Если квантовая система состоит из двух независимых подсистем, описываемых волновыми функциями  $\psi_1(q_1)$  и  $\psi_2(q_2)$ , то волновая функция такой системы равна

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2). \quad (1.10)$$

Кроме волновой функции состояния существуют еще два типа квантово-механических понятий: динамические переменные и операторы. Основные динамические переменные, употребляемые в классической механике (время, координата, скорость, импульс, энергия, угловой момент и др.), сохраняют свое значение и в квантовой механике. Кроме них появляется ряд новых динамических переменных: спин и симметрия по отношению к перестановке тождественных частиц. Понятие операторов ассоциировано с динамическими переменными. Оператором называется символическое изображение совокупности математических действий, производимых над функциями; оператор обозначается значком « $\hat{\phantom{A}}$ ».

Действие оператора  $\hat{A}$  на функцию  $\psi$  заключается в переводе ее в функцию  $\psi'$ :

$$\hat{A}\psi = \psi'. \quad (1.11)$$

Перечислим основные сведения об операторах. Оператор  $\hat{A}$  называется линейным, если для любых произвольных чисел  $a$  и  $b$  и функций  $\psi_a$  и  $\psi_b$  выполняется соотношение

$$\hat{A}(a\psi_a + b\psi_b) = a\hat{A}\psi_a + b\hat{A}\psi_b. \quad (1.12)$$

Оператор  $\hat{A}$  является самосопряженным (или эрмитовым), если для любых функций  $\psi_a$  и  $\psi_b$  верно соотношение

$$\int_a^b \psi_a^* \hat{A} \psi_b dq = \int_a^b \psi_b \hat{A} \psi_a^* dq \quad (1.13)$$

для действительных операторов и

$$\int_a^b \psi_a^* \hat{A} \psi_b dq = \int_a^b \psi_b \hat{A}^* \psi_a^* dq \quad (1.14)$$

для комплексных операторов;  $\hat{A}^*$  — оператор, комплексно сопряженный к  $\hat{A}$ .

Операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  являются коммутирующими, если коммутатор

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0, \quad (1.15)$$

что выполняется при  $\hat{A}(\hat{B}\psi) = \hat{B}(\hat{A}\psi)$ .

Если для любого оператора  $\hat{A}$  выполняется соотношение

$$\hat{A}\psi_i = A_i\psi_i \quad (i = 1, 2, \dots), \quad (1.16)$$

то  $A_i$  и  $\psi_i$  называются соответственно собственными значениями и собственными функциями оператора.

Линейный самосопряженный оператор всегда имеет полную систему собственных функций  $\psi_i$ , т. е. любую функцию  $\psi$  можно разложить в ряд по  $\psi_i$ :

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i, \quad c_i = \int \psi_i^* \psi dq. \quad (1.17)$$

Если при этом выполняется соотношение  $\int \psi_i^* \psi_j dq = \delta_{ij}$ , где символ Кронекера

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases} \quad (1.18)$$

для любых собственных функций  $\psi_i$  и  $\psi_j$ , то система функций называется полной и ортонормированной.

Если операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  коммутируют, то собственные функции одного оператора являются также собственными функциями и другого.

Рассмотрим операторы некоторых физических величин.

Так, динамическим переменным координатам  $x, y, z$  ставятся в соответствие операторы  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ , означающие умножение функции на  $x, y$  и  $z$ . Компонентам импульса  $p_x, p_y$  и  $p_z$  соответствуют операторы

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{и} \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}.$$

Согласно классической механике все другие динамические переменные могут быть выражены через  $x, y, z, p_x, p_y$  и  $p_z$ . Правила построения соответствующих операторов сводятся просто к замене  $x, y, z, p_x, p_y$  и  $p_z$  в класси-

ческих выражениях соответствующих динамических переменных на указанные выше операторы.

К важнейшим динамическим переменным относятся угловой момент относительно некоторой оси и энергия. Классическое выражение для углового момента относительно оси  $z$  имеет вид

$$\hat{L}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x, \quad (1.19)$$

что приводит к следующему выражению для оператора  $z$ -компоненты углового момента

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (1.20)$$

Классическое выражение для энергии имеет для частицы с массой  $m$  следующий вид:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z), \quad (1.21)$$

где  $U$  — потенциальная энергия частицы.

Соответствующий оператор энергии имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z). \quad (1.22)$$

Спин не имеет классического аналога, поэтому мы не можем построить оператор спина путем замены динамических переменных на соответствующие операторы. По аналогии с операторами углового момента  $\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  вводятся операторы собственного углового момента (спина)  $\hat{S}^2, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ , которые удовлетворяют аналогичным перестановочным соотношениям. Из эксперимента известно, что в магнитном поле возможны две ориентации спина. В связи с этим полагается, что электроны могут описываться двумя спинowymi волновыми функциями, обозначаемыми  $\alpha$  и  $\beta$ . Проекция спинового углового момента на направление оси  $z$  равна  $\pm \frac{1}{2} \hbar$ , а сами функции ортонормированы.

Сформулируем основные положения квантовой механики [20—22].

Состояние квантовой системы полностью описывается волновой функцией  $\psi(q, t)$ , где  $q$  — совокупность прост-

ранственных и спиновых координат составляющих систему частиц.

Волновая функция  $\psi(q, t)$  дается решением уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t}, \quad (1.23)$$

где  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона системы (гамильтониан), в общем случае зависящий от времени.

Если гамильтониан не зависит от времени (квантовая система не взаимодействует с временно зависящими внешними полями), то приходим к уравнению Шредингера для стационарных состояний  $n$ :

$$\hat{H}\psi_n(q, t) = E_n\psi_n(q, t), \quad (1.24)$$

где  $\psi_n$  и  $E_n$  — собственные функции и собственные значения гамильтониана.

Система собственных функций гамильтониана  $\{\psi_n\}$  является полной и ортонормированной.

Если в состоянии с волновой функцией  $\psi_1(q, t)$  некоторое измерение приведет к определенному результату  $R_1$ , а в состоянии  $\psi_2(q, t)$  — к результату  $R_2$ , то всякая линейная комбинация  $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  описывает состояние, в котором измерение дает либо результат  $R_1$  (с вероятностью  $c_1^2$ ), либо  $R_2$  (с вероятностью  $c_2^2$ ). Это утверждение есть принцип суперпозиции состояний.

Единственными возможными значениями, которые могут наблюдаться для динамической переменной  $A$ , являются собственные значения  $A_i$  уравнения

$$\hat{A}\psi_i = A_i\psi_i, \quad (1.25)$$

где  $\psi_i$  — собственная функция оператора  $\hat{A}$ .

Среднее значение любой динамической переменной  $A$  в состоянии  $\psi_i$  ( $\psi_i$  — нормированная функция) будет равно

$$\bar{A} \equiv \langle \hat{A} \rangle = \int \psi_i^* \hat{A} \psi_i dq. \quad (1.26)$$

Волновая функция любой системы частиц с полужелым спином (электроны, нейтрино, нуклоны и др.) антисимметрична относительно перестановок координат любой пары частиц в системе (принцип Паули).

### 1.3. ТЕОРИЯ КВАНТОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ СТАЦИОНАРНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

Пусть на систему, описываемую не зависящим от времени гамильтонианом  $\hat{H}_0$ , в течение некоторого времени  $\tau$  действует переменное электромагнитное поле. Оператор взаимодействия системы с полем имеет вид [21]

$$\hat{H}'(t) = \begin{cases} V(t), & 0 \leq t \leq \tau; \\ 0, & t < 0, \quad t > \tau, \end{cases} \quad (1.27)$$

В таком случае оператор Гамильтониана

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$$

становится зависящим от времени, а поведение системы описывается временным уравнением Шредингера, не имеющим теперь стационарных решений:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi(t). \quad (1.28)$$

Невозмущенные действием поля собственные функции удовлетворяют уравнению для стационарных состояний

$$\hat{H}_0 \phi_n^0 = i\hbar \frac{\partial \phi_n^0}{\partial t} \quad (1.29)$$

и, как известно, имеют вид

$$\phi_n^0(q, t) = \phi_n^0(q) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right). \quad (1.30)$$

Решение уравнения (1.28) с полным гамильтонианом следует искать в виде линейной комбинации (суперпозиции) стационарных решений:

$$\Psi(q, t) = \sum_n c_n(t) \phi_n^0(q, t). \quad (1.31)$$

Такая запись оправдана, с одной стороны, с позиций математики: решение неоднородного уравнения (1.28), как обычно, ищем в виде линейной комбинации решений однородного уравнения (1.29). С другой стороны, представляет интерес то, что состояние, образованное в результате действия на систему, находящуюся в стационар-

ном состоянии, зависящего от времени возмущения, представляет собой суперпозицию стационарных состояний системы. В соответствии с принципом суперпозиции квадрат коэффициента  $c_n(t)$  при этом определяет вероятность обнаружения системы в стационарном состоянии  $\psi_n^0(q, t)$ . В дальнейшем при рассмотрении безызлучательных процессов остановимся на суперпозиционной природе возбужденных молекулярных состояний более подробно. Отметим только, что проводить связь между принципом суперпозиции и записью (1.31) можно при условии, что  $\hat{H}'$  является по отношению к  $\hat{H}_0$  малым возмущением.

Подставляя (1.31) в (1.28) и учитывая (1.30), приходим к уравнению для коэффициентов  $c_n(t)$ :

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \psi_n^0 = \sum_n c_n \hat{H}' \psi_n^0. \quad (1.32)$$

Умножив обе стороны этого уравнения на  $(\psi_m^0)^*$  и проинтегрировав по пространству координат, получаем

$$\frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) H'_{mn}(t), \quad (1.33)$$

где

$$H'_{mn}(t) = \int (\psi_m^0)^* \hat{H}'(t) \psi_n^0 e^{i\omega_{mn}t} dq; \quad (1.34)$$

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^0 - E_n^0}{\hbar}. \quad (1.35)$$

Уравнение (1.33) можно решить методом последовательных приближений. Выберем в качестве невозмущенной волновую функцию  $n$ -го стационарного состояния, чему соответствуют значения коэффициентов в (1.33):  $c_n^0 = 1$ ,  $c_m^0 = 0$ . Для определения поправки в первом приближении ищем  $c_m$  в виде  $c_m^0 + c_m^1$ , причем в правую часть (1.33) подставляем  $c_m^0$ , поскольку эта часть уже содержит малые величины  $H'_{mn}$ .

Получаем

$$i\hbar \frac{\partial c_{mn}^1}{\partial t} = H'_{mn}(t). \quad (1.36)$$

После интегрирования приходим к выражению первого порядка для коэффициента  $c_m(t)$ :

$$c_{mn}^1(t) = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t H'_{mn}(t) \exp(i\omega_{mn}t) dt. \quad (1.37)$$

Отметим, что появление второго индекса ( $n$ ) обусловлено тем, что коэффициент  $c_m(t)$  зависит также от начального невозмущенного состояния. Итак, под действием электромагнитного поля квантовая система может переходить из невозмущенного стационарного состояния  $n$  в любое другое стационарное состояние  $m$ . При этом в первом порядке квадрат коэффициента  $c_{mn}^1$  следует понимать как вероятность квантового перехода  $\omega_{mn}$  из стационарного состояния  $n$  в стационарное состояние  $m$  при взаимодействии системы с электромагнитным полем

$$\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{mn}(t) \exp(i\omega_{mn}t) dt \right|^2. \quad (1.38)$$

Оператор взаимодействия молекулы с электромагнитным полем имеет вид [21]

$$H' = \sum_j \frac{e}{m_j c} \mathbf{A}_j \mathbf{p}_j, \quad (1.39)$$

где  $\mathbf{A}$  — векторный потенциал поля;  $e$ ,  $m_j$  и  $\mathbf{p}_j$  — соответственно заряд, масса, импульс электрона;  $c$  — скорость света. Суммирование проводится по всем электронам молекулы.

Поскольку размеры молекул много меньше длины волны видимого света, то в хорошем приближении можно считать  $\mathbf{A}$  постоянным в пределах молекулы. Для простоты примем, что наше поле является полем плоскополяризованной световой волны, для которой  $A_y$  и  $A_z$  равны нулю. С этими допущениями, а также учитывая, что  $\hat{p}_x = i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ , а  $\psi_m^0(q, t) = \psi_m^0(q) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m t\right)$ , получим для матричного элемента

$$H'_{mn}(t) = -\frac{e \cdot \hbar}{c \cdot i} A_x \exp(i\omega_{mn}t) \sum_j \frac{1}{m_j} \int \psi_m^0 \frac{\partial}{\partial x_j} \psi_n^0 dq. \quad (1.40)$$



Несложно показать, что

$$\int (\psi_m^0)^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_n^0 dq = -\frac{\omega_{mn}}{\hbar} \int (\psi_m^0)^* x \psi_n^0 dq. \quad (1.41)$$

Таким образом,

$$H'_{mn}(t) = -\frac{1}{c} A_x i \omega_{mn} \mu_{mn} \exp(i \omega_{mn} t), \quad (1.42)$$

где  $\mu_{mn} = \int (\psi_m^0)^* \sum_j e_j r_j \psi_n^0 dq$  есть матричный элемент оператора дипольного момента  $\sum_j e_j r_j$  молекулы (в общем случае  $\mu = \sum_j e_j r_j$ ).

Если частота света  $\nu$ , то зависимость  $A_x$  от времени может быть выражена следующим образом [23]:

$$A_x(t) = A_x^0 \cos 2\pi \nu t = \frac{1}{2} A_x^0 (e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}). \quad (1.43)$$

Учитывая (1.43) и (1.42), путем несложного интегрирования (1.37) получаем

$$c_{mn}(t) = \frac{i}{2c} A_x^0 \mu_{mn} \omega_{mn} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{mn} + \nu)t}}{E_m - E_n + \hbar \nu} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \nu)t}}{E_m - E_n - \hbar \nu} \right\}. \quad (1.44)$$

При переходе из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией ( $E_m > E_n$ ) мы будем иметь дело с поглощением света. При этом величина  $c_{mn}(t)$  будет велика при стремлении к нулю знаменателя второго члена в скобках, т. е. при  $E_m \simeq E_n + \hbar \nu$ , и первый член в скобках можно отбросить. Необходимо также отметить, что предположение о строгой монохроматичности поглощаемого света не является реальным, так как идеальных источников света нет. Чтобы получить правильное и согласующееся с опытом выражение для вероятности квантового перехода, необходимо проинтегрировать  $|c_{mn}(t)|^2$  по области частот. Так как величина  $|c_{mn}(t)|^2$  велика (в случае поглощения света) только в области частот  $\nu_{mn} \simeq \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ , то допустимо проведение интегрирования от  $-\infty$  до  $+\infty$ , а величина  $A_x^0$  за-

меняется ее значением при  $\nu_{mn} \simeq \frac{E_m - E_n}{h}$ ; можно показать [23], что  $|A_x^0(\nu)|^2 = \frac{2}{3} \frac{c^2}{\pi^2 \nu_{mn}^2} \rho(\nu_{mn})$ , где  $\rho(\nu_{mn})$  — плотность излучения.

Проводя соответствующие преобразования, для полной вероятности вынужденного внешним возмущением квантового перехода  $n \rightarrow m$  получаем выражение

$$w_{mn} = \frac{2\pi}{3h^2} |\mu_{mn}|^2 \rho(\nu_{mn}) t. \quad (1.45)$$

Обычно принято определять вероятность перехода на единицу времени и единицу плотности энергии излучения для перехода  $n \rightarrow m$ :

$$B_{nm} = \frac{w_{mn}}{\rho(\nu_{mn}) t} = \frac{2\pi}{3h^2} |\mu_{mn}|^2. \quad (1.46)$$

Полностью аналогичное рассмотрение можно провести для случая, когда  $E_n > E_m$ , т. е. для излучения света. При этом вероятность обратного перехода  $m \rightarrow n$  будет

$$B_{mn} = \frac{2\pi}{3h^2} |\mu_{nm}|^2. \quad (1.47)$$

Поскольку оператор дипольного момента молекулы является эрмитовым ( $\mu_{mn} = \mu_{nm}$ ), то

$$B_{mn} = B_{nm}. \quad (1.48)$$

Таким образом, действие электромагнитного поля на молекулярную систему приведет к процессам вынужденного поглощения и (или) излучения света, причем для любого данного значения плотности излучения вероятности вынужденных переходов одинаковы для любой пары стационарных состояний. Эти вероятности  $B_{mn}$  и  $B_{nm}$  носят названия коэффициентов Эйнштейна для вынужденного поглощения и испускания.

В то же время из опыта следует, что, находясь в возбужденном состоянии ( $m > 0$ ), система может излучать и не взаимодействуя с электромагнитным полем, т. е. спонтанно.

Теория спонтанного испускания дана П. Дираком [24], который показал, что спонтанный переход обусловлен электромагнитным взаимодействием квантовой системы с так называемыми нулевыми колебаниями ваку-

ума (согласно квантовой электродинамики вакуум описывается совокупностью монохроматических электромагнитных волн — нулевых колебаний, аналогичных колебаниям гармонического осциллятора в низшем энергетическом состоянии). П. Дирак показал, что, несмотря на слабость, эти взаимодействия вызывают спонтанные переходы из состояний с большей энергией в состояния с меньшей энергией, причем эта разность энергий проявляется в виде фотона.

Однако понятие о спонтанных переходах в физику было введено Эйнштейном при рассмотрении равновесия между двумя стационарными состояниями еще в 1917 г., задолго до создания квантовой механики. Пусть  $N_m$  и  $N_n$  — соответственно числа систем в стационарных состояниях  $m$  и  $n$  и  $E_m > E_n$ . В условиях термического равновесия согласно закону Больцмана

$$\frac{N_m}{N_n} = \exp \left\{ -\frac{E_m - E_n}{kT} \right\} = \exp \left( -\frac{h\nu_{mn}}{kT} \right), \quad (1.49)$$

где  $T$  — абсолютная температура;  $k$  — постоянная Больцмана ( $k \simeq 0,7 \text{ см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ ).

Число систем, совершающих за единицу времени переход с поглощением фотонов, равно

$$N_n B_{nm} \rho(\nu_{mn}), \quad (1.50)$$

а число систем, совершающих за единицу времени переход с испусканием фотонов, согласно Эйнштейну равно

$$N_m \{A_{mn} + B_{mn} \rho(\nu_{mn})\}, \quad (1.51)$$

где  $A_{mn}$  — введенная Эйнштейном вероятность спонтанного испускания.

Поскольку рассматривается случай равновесия, то скорости переходов в прямом и обратном направлениях должны быть одинаковыми, т. е.

$$N_m \{A_{mn} + B_{mn} \rho(\nu_{mn})\} = N_n B_{nm} \rho(\nu_{mn}). \quad (1.52)$$

Учитывая, что согласно Планку плотность излучаемой энергии в равновесной системе равна

$$\rho(\nu_{mn}) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left( \exp \left( \frac{h\nu_{mn}}{kT} \right) - 1 \right), \quad (1.53)$$

нетрудно прийти к выражению для вероятности спонтанного перехода

$$A_{mn} = \frac{8\pi h \nu^3}{c} B_{mn} = \frac{32\pi^3 \nu_{mn}^3}{3c^3 h} |\mu_{mn}|^2. \quad (1.54)$$

Очень существенным моментом является следующий: коэффициенты Эйнштейна для спонтанных и вынужденных переходов зависят только от матричных элементов оператора дипольного момента системы, т. е. являются характеристиками самой молекулы. Если не пренебрегать изменением поля в пределах молекул, то возникнут добавочные члены, соответствующие магнитному дипольному и электрическому квадрупольному излучению. Однако эти эффекты малы по сравнению с электрическим дипольным излучением; их следует учитывать лишь в случае  $\mu_{mn} \simeq 0$ .

Интенсивность спонтанного излучения частоты равна

$$I(\nu_{mn}) = N_m \cdot A_{mn} \cdot h \cdot \nu_{mn}. \quad (1.55)$$

Можно, по аналогии с классической механикой, ввести понятие силы осциллятора перехода, которое широко распространено среди спектроскопистов и квантовых химиков и также является мерой вероятности (интенсивности) перехода:

$$f_{mn} = \frac{8\pi^2 \nu_{mn} m}{3he^2} |\mu_{mn}|^2 \quad (1.56)$$

Итак, квантовая механика в принципе позволяет с использованием собственных значений и собственных волновых функций рассчитать положения и интенсивности всех спектральных линий квантовой системы. Трудность состоит в том, что уравнение Шредингера для стационарных состояний не решается точно для более сложных, чем атом водорода и водородоподобные ионы, квантовых систем. Это обстоятельство и вынуждает при проведении расчетов спектров молекул главное внимание обращать на создание методов приближенного решения уравнения Шредингера.

#### 1.4. СТАЦИОНАРНОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Итак, в случае, когда гамильтониан не зависит от времени (случай изолированной системы, не взаимодействующей с внешними временно зависящими полями), приходим к уравнению Шредингера для стационарных состояний:

$$\hat{H}\psi_n(q, t) = E_n\psi_n(q, t), \quad (1.57)$$

где  $\psi_n(q, t)$  — нормированная волновая функция  $n$ -го стационарного состояния с энергией  $E_n$ ;  $q$  — набор пространственных и спиновых координат частиц системы.

Гамильтониан молекулы, состоящей из  $M$  ядер и  $N$  электронов, имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \hat{T}_R + U(r, r') + U(R, R') + U(r, R) + H_{so}, \quad (1.58)$$

где

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu} \Delta_{r_{\mu}} \quad (1.59)$$

оператор кинетической энергии электронов;

$$\hat{T}_R = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{R_{\alpha}} \quad (1.60)$$

оператор кинетической энергии ядер в (1.59) и (1.60)

$\left( \Delta_Q = \frac{\partial^2}{\partial Q_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_z^2}, \quad \{r_{\mu}\} \text{ — координаты электронов, } \{R_{\alpha}\} \text{ — координаты ядер} \right);$

$$U(r, r') = \sum_{\mu > \mu'}^N \frac{e^2}{|r_{\mu} - r_{\mu'}|} \quad (1.61)$$

оператор электростатического электрон-электронного взаимодействия ( $e$  — заряд электрона);

$$U(R, R') = \sum_{\alpha > \alpha'}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\alpha'} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\alpha'}|} \quad (1.62)$$

оператор электростатического взаимодействия ядер ( $Z_\alpha e$  — заряд ядра);

$$U(r, R) = - \sum_{\mu}^N \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_{\mu} - R_{\alpha}|} \quad (1.63)$$

оператор электрон-колебательного взаимодействия.

Операторы (1.59) — (1.63) получены подстановкой в соответствующие классические выражения вместо динамических переменных  $r, R, p$  соответствующих операторов; физический смысл этих операторов хорошо понятен.

Зависящий от спиновой переменной оператор  $\hat{H}_{SO}$  обусловлен релятивистскими эффектами, однако смысл его качественно можно понять и в рамках квантово-механического формализма. Рассмотрим дополнительное взаимодействие в молекуле, обусловленное наличием у электрона спина. Вместе со спиновым моментом  $S$  электрон имеет собственный магнитный момент  $\mu_S$ . Движение электрона (представим для наглядности, что электрон в молекуле движется по круговой орбите) как электрически заряженной частицы эквивалентно наличию электрического тока и, естественно, связанного с ним дополнительного орбитального магнитного момента  $\mu_L$  электрона. Согласно законам электродинамики имеет место взаимодействие собственного магнитного момента электрона с его орбитальным магнитным моментом, так называемое спин-орбитальное взаимодействие является лишь небольшой поправкой к кулоновскому, в то же время им могут быть обусловлены некоторые внутримолекулярные эффекты (например, как будет показано ниже, интеркомбинационная конверсия). Оператор спин-орбитального взаимодействия  $\hat{H}_{SO}$  с достаточной степенью точности можно записать в виде [21]

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\mu} \frac{Z_{\alpha}^{\text{эф}}}{|r_{\mu} - R_{\alpha}|} (\hat{l}_{i\alpha} \cdot \hat{s}_i), \quad (1.64)$$

где  $Z_{\alpha}^{\text{эф}}$  — эффективный заряд ядра  $\alpha$ ;  $\hat{l}_{i\alpha}$  и  $\hat{s}_i$  — операторы спинового и орбитального моментов электрона.

Для молекул, не содержащих тяжелых атомов (атомов с большим порядковым номером в таблице Менделеева, например галогенов), влияние спин-орбитального взаимодействия на энергетическое положение электрон-

ных состояний  $\psi_n$  мало, поэтому на первом этапе  $\hat{H}_{S0}$ , можно опустить из рассмотрения. Состояния, описываемые собственными функциями оператора Гамильтона  $\hat{H} - \hat{H}_{S0}$ , называются чисто спиновыми состояниями.

Итак, стационарные состояния молекулы, не взаимодействующей с переменными внешними полями, находятся из решения уравнения Шредингера

$$[\hat{T}_r + \hat{T}_R + U(r, r') + U(r, R) + U(R, R')] \psi_n(r, R) = E_n \psi_n(r, R). \quad (1.65)$$

Для решения уравнения (1.65) используется следующее обстоятельство: атомные ядра в десятки тысяч раз тяжелее электронов, в связи с чем они движутся в среднем значительно медленнее электронов. Поэтому в нулевом приближении можно рассматривать движение электронов в поле покоящихся ядер, а движение ядер учитывать в следующих приближениях, например по теории возмущений. Такой подход носит название адиабатического приближения, а нулевое приближение — приближение Борна—Оппенгеймера [23].

Таким образом, использование адиабатического приближения для решения уравнения (1.65) сводится к предположению о том, что оператор кинетической энергии ядер  $\hat{T}_R$  можно рассматривать как малое возмущение. Гамильтониан уравнения (1.65) при этом представляется в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1.66)$$

где

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_r + U(r, r') + U(R, R') + U(r, R); \quad (1.67)$$

$$\hat{V} = \hat{T}_R. \quad (1.68)$$

В дальнейшем под адиабатическими волновыми функциями понимаются собственные функции гамильтониана  $\hat{H}_0$ ; обозначим их  $\varphi_n(r, R)$ , где индекс  $n$  определяет совокупность квантовых чисел, характеризующих  $n$ -е стационарное состояние.

Итак, в нулевом приближении (приближение Борна—Оппенгеймера), т. е. при условии бесконечно большой

массы ядер, задача отыскания стационарных состояний системы сводится к решению уравнения Шредингера

$$H_0 \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.69)$$

для фиксированных значений координат ядер  $\{\mathbf{R}\}$ . Энергия  $\varepsilon_n$  и волновые функции  $\varphi_n$  стационарных состояний при этом параметрически зависят от координат ядер.

В дальнейшем изложении будем пользоваться обозначениями Дирака, который сопоставил стационарным состояниям векторы и ввел для них специальные обозначения [24]:  $\psi$ -функции сопоставляется кет-вектор, обозначенный символом  $|\rangle$ . Им же были введены и так называемые бра-векторы ( $\langle|$ ). Так, в обозначениях Дирака интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(q) \hat{A} \psi_m(q) dq \quad (1.70a)$$

можно записать как

$$\langle \psi_n(q) | \hat{A} | \psi_m(q) \rangle. \quad (1.70b)$$

Уравнение (1.69) в обозначениях Дирака будет выглядеть следующим образом:

$$\hat{H}_0 |\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \varepsilon_i(\mathbf{R}) |\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle. \quad (1.71)$$

Предположим, что нам известны решения этого уравнения. Тогда решения неоднородного по отношению к (1.71) уравнения с полным гамильтонианом (1.65), т. е. решения стационарного уравнения

$$(\hat{H}_0 + \hat{T}_R) |\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_n |\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (1.72)$$

следует искать в виде линейной комбинации решений уравнения (1.71):

$$|\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \chi_{in}(\mathbf{R}). \quad (1.73)$$

Подставим (1.73) в (1.72), умножим все выражение слева на  $\varphi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , проинтегрируем по координатам электронов  $\mathbf{r}$ , в результате чего приходим к системе уравнений:

$$\left\{ \varepsilon_j(\mathbf{R}) + \hat{T}_R - E \right\} \chi_{jn}(\mathbf{R}) = \sum_{i \neq j} \Omega_{ij} \chi_{in}(\mathbf{R}), \quad (1.74)$$

где

$$\Omega_{ij} = \sum_x \frac{l_i^2}{M_x} \langle \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial R_x} | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle - \langle \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{T}_R | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \quad (1.75)$$

определяет действие так называемого оператора неадиабатичности (обозначим его условно  $\hat{\Omega}$ ).

Приближению Борна—Оппенгеймера (нулевому адиабатическому приближению) соответствует пренебрежение матричными элементами оператора неадиабатичности  $\Omega_{ij}$ . Таким образом, в приближении Борна—Оппенгеймера задача на отыскание стационарных состояний молекулярной системы сводится к решению независимых уравнений [21]:

$$[\hat{T}_r + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] | \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = \varepsilon_i(\mathbf{R}) | \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle; \quad (1.76)$$

$$[\hat{T}_R + \varepsilon_i(\mathbf{R})] | \chi_{in}(\mathbf{R}) \rangle = E_{in} | \chi_{in}(\mathbf{R}) \rangle. \quad (1.77)$$

Первое из этих уравнений описывает стационарные состояния молекулярной системы при фиксированных ядрах, т. е. описывает движение электронов. Второе уравнение описывает движение ядер, причем в качестве потенциальной энергии выступает электронная энергия  $\varepsilon_i(\mathbf{R})$ , параметрически зависящая от координат ядер.

При этом волновая функция в приближении Борна—Оппенгеймера (необходимо отметить, что, как правило, это приближение и называется адиабатическим) записывается в виде (1.10):

$$| \psi_{in}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = | \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle | \chi_{in}(\mathbf{R}) \rangle \equiv | i \{ n \} \rangle, \quad (1.78)$$

т. е. каждому состоянию движения электронов, определяемому набором квантовых чисел  $i$ , будут соответствовать состояния движения ядер, различающихся квантовыми числами  $n$ .

Применение адиабатического приближения достаточно оправдано в том случае, когда решения уравнения нулевого приближения (1.77) мало отличаются от решений точного уравнения (1.74). При использовании теории

возмущений можно показать, что условие применимости адиабатического приближения сводится к выполнению неравенства

$$|\langle \chi_{in}(R) | \Omega_{ij} | \chi_{jn'}(R) \rangle| \ll |E_{in} - E_{jn'}(R)| \quad (1.79)$$

при  $i \neq j$  для любых  $n$  и  $n'$ .

Установлено, что достаточным условием этого является малость частот колебаний молекул по сравнению с энергиями электронных переходов, что выполняется для нижних колебательных состояний основного электронного состояния. Для электронно-возбужденных состояний условие применимости адиабатического приближения нарушается, что, как будет показано в следующей главе, заставляет при описании процессов, происходящих в молекуле при поглощении кванта света, учитывать оператор неадиабатичности.

Наиболее распространенным является грубое адиабатическое приближение, когда пренебрегается зависимостью электронных волновых функций от координат ядер и используются их выражения при равновесных значениях координат ядер  $\psi(r, R_0) \equiv |i(R_0)\rangle = |i_0\rangle$ . Существенно, что выражения для матричных элементов операторов  $\Omega_{ii'}$  и  $\hat{H}_{SO}$  в таком случае могут вычисляться по формулам соответственно:

$$\sum_{\alpha} \frac{\hbar}{M_{\alpha}} \langle i_0 | \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} | i'_0 \rangle \langle n | \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} | n' \rangle - \\ - \langle i_0 | \hat{T}_R | i'_0 \rangle \langle n | n' \rangle; \quad (1.80a)$$

$$\langle i_0 \{n\} | \hat{H}_{SO}(R) | i'_0 \{n'\} \rangle = \langle i_0 | \hat{H}_{SO} | i'_0 \rangle \langle n | n' \rangle, \quad (1.80b)$$

где производные берутся в точке равновесия. Это приближение известно так же, как приближение Кондона, которым в дальнейшем и будем пользоваться.

Итак, решая уравнение Шредингера для многоатомной молекулы в адиабатическом приближении, получаем набор электронных состояний, каждому из которых соответствует набор колебательных состояний. Если при электронном возбуждении осуществляется переход с нулевого колебательного уровня без изменения его номера, то такой переход называется чисто электронным, или О—О-переходом (рис. 1.2). Переходы между электрон-

ными состояниями с изменением  $n$  называются электронно-колебательными, или (по предложению Малликена) вибронными. Если энергии колебательных состояний в различных электронных состояниях одинаковы, то переходы с  $\Delta n = 0$  при  $n \neq 0$  по энергии равны 0—0 переходу.

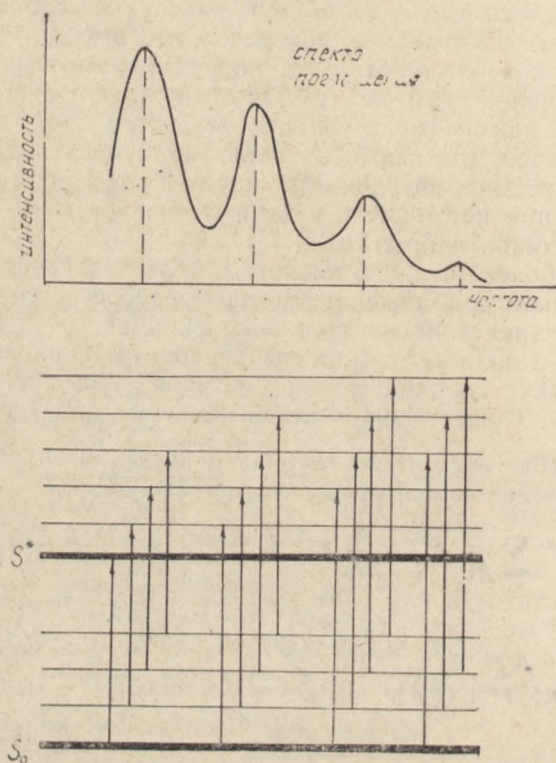


Рис. 1.2. Электронно-колебательные переходы в многоатомной молекуле и образование структурного спектра поглощения

Важнейшей характеристикой молекулярной системы является распределение энергии по колебательным уровням электронного состояния. В основном электронном состоянии ( $S_0$ -состоянии) вследствие его практически бесконечной длительности обычно реализуется полное термодинамическое равновесие с окружающей средой и

внутри молекулы. В этом случае распределение описывается функцией Больцмана

$$\rho_n = c(T) g_n \exp\left(-\frac{E_n}{\kappa T}\right), \quad (1.81)$$

где  $E_n$  — энергия колебательного уровня;  $\kappa$  — постоянная Больцмана;  $T$  — значение абсолютной температуры;  $g_n$  — статистический вес уровня  $n$ ; т. е. число разных независимых колебательных состояний, обладающих одинаковым значением  $E_n$  — степень вырождения  $n$ -го уровня;  $c(T)$  — постоянная, легко находящаяся из условий нормировки, если известны  $g_n$  и  $E_n$ :  $c(T) = [\sum g_n \exp(-E_n/\kappa T)]^{-1}$ . Статистический вес является важной характеристикой, если  $g_n$  неизвестно, то даже при полном равновесии функция  $\rho_n$  не является известной. В многоатомных молекулах  $g_n$  определить очень трудно. Для двухатомных молекул колебательные уровни не вырождены, т. е.  $g_n = 1$ . Несколько подробнее о функциях распределения см. подразд. 2.3.

## 1.5. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ

### 1.5.1. Уравнение Шредингера для атома. Физическая интерпретация атомных волновых функций

В целях логичности дальнейшего изложения целесообразно на первом этапе рассмотреть свойства решения уравнения Шредингера для атома. Отметим, что точные решения уравнения Шредингера получены только для атома водорода и водородоподобных ионов, имеющих 1 электрон ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  и т. п.). Решение уравнения Шредингера для атома водорода детально рассматривается в любом курсе квантовой механики, поэтому остановимся лишь на важном для дальнейшего изложения качественном обсуждении решений уравнения Шредингера для атома водорода. Полная волновая функция атома водорода получается зависящей от трех квантовых чисел:  $n$ ,  $l$  и  $m$ , дискретность и взаимосвязь которых вытекают из математических условий, налагаемых на волновую функцию в процессе решения уравнения. Главное квантовое число  $n$  можно рассматривать как меру протяженности области пространства, в которой преимущественно находится электрон, вернее, области, в которой

квадрат волновой функции достаточно велик. Главное квантовое число  $n$  определяет энергии состояний атома

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \text{ где} \quad (1.82)$$

$m_e$ ,  $e$  — масса и заряд электрона;  $Z$  — заряд ядра; этот результат совпадает с полученным в теории Бора.

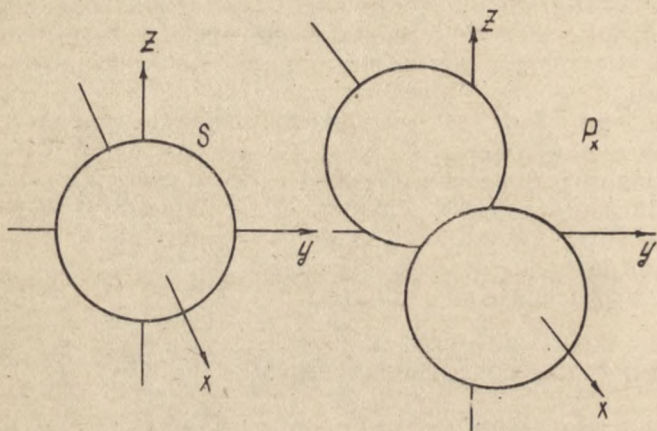


Рис. 1.3. Пространственное изображение  $S$ - и  $P_x$ -орбиталей свободного атома

Орбитальное квантовое число  $l$  определяет величину углового момента электрона в атоме;  $l$  принимает лишь целочисленные значения  $0, 1, 2, \dots$ , т. е. величина углового момента квантуется. При  $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  состояния называются соответственно  $s, p, d, f, g, h \dots$ -состояниями. Орбитальное квантовое число указывается после главного квантового числа, например состояния  $1S, 2P, 3d$  и т. д. Соответственно электроны, находящиеся в  $1S$ -,  $2P$ -,  $3d$ - и т. д. состояниях, называются  $1S$ -,  $2P$ -,  $3d$ - и т. д. электронами.

Магнитное квантовое число  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  определяет проекцию углового момента на выбранную ось, например в направлении внешнего поля.

Волновая функция атома, соответствующая определенному набору квантовых чисел  $n, l$  и  $m$ , по предложению Малликена называется атомной орбиталью (АО).

В качественном поле под орбиталью обычно понимается область пространства, вероятность нахождения в которой электрона составляет не менее 90%. Анализ решений уравнения Шредингера показывает, что *S*-электроны имеют орбитали в форме шара, *P*-электроны — в форме гантели и т. д. (рис. 1.3).

Отметим, что свободный атом водорода Н имеет один электрон на 1*S*-орбитали, т. е. его электронная конфигурация — 1*S*<sup>1</sup>. Атом углерода С (заряд ядра  $Z = +6$ ) имеет электронную конфигурацию 1*S*<sup>2</sup>2*S*<sup>2</sup>2*P*<sup>2</sup>, атом азота N ( $Z = 7$ ) — 1*S*<sup>2</sup>2*S*<sup>2</sup>2*P*<sup>3</sup>, атом кислорода О ( $Z = 8$ ) — 1*S*<sup>2</sup>2*S*<sup>2</sup>2*P*<sup>4</sup>. Из этих атомов и состоит множество ароматических и гетероароматических молекул, являющихся объектом наших исследований.

### 1.5.2. Образование молекул. Гибридизация и химическая связь

Впервые модель химической связи в рамках квантовой теории была разработана Ф. Лондоном и В. Гайтлером, которые, используя уравнение Шредингера, провели в 1927 г. расчет молекулы водорода. Не затрагивая

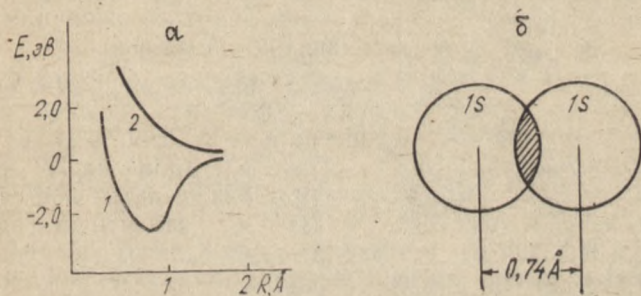


Рис. 1.4. Молекула водорода: *a* — потенциальные кривые синглетного (1) и триплетного (2) возбужденных состояний; *б* — перекрывание атомных *S*-орбиталей

математической стороны вопроса (см. [25]), воспроизведем некоторые качественные результаты их работы. На рис. 1.4 приведена полученная авторами кривая потенциальной энергии для молекулы Н<sub>2</sub>, откуда следует, что при расстоянии между атомами Н 0,87 Å и при условии, что электроны обладают противоположными спина-

ми, система  $H_2$  характеризуется минимумом потенциальной энергии и при такой конфигурации является устойчивой (кривая 1). В ситуации, когда спины обоих электронов имеют одинаковые значения, система не обладает минимумом потенциальной энергии, т. е. неустойчива (кривая 2). Хотя расчет Ф. Лондона и В. Гайтлера не был точен (расчет:  $R=0,87 \text{ \AA}$  и энергия связи  $E_c = -72,3$  ккал/моль; эксперимент:  $R=0,74 \text{ \AA}$  и  $E_c = -104$  ккал/моль [26]), но он выявил принципы образования ковалентной химической связи. Существенно, что расстояние между ядрами  $0,74 \text{ \AA}$  значительно меньше суммы двух боровских радиусов ( $1,06 \text{ \AA}$ ), т. е.  $1S$ -орбитали атомов водорода  $H$  при образовании  $H_2$  перекрываются (см. рис. 1.4). Область перекрывания содержит повышенную электронную плотность, к которой в свою очередь притягиваются положительно заряженные ядра. Таким образом, Ф. Лондон и В. Гайтлер показали, что валентные связи обязаны своим возникновением перекрыванию валентных электронных оболочек атомов, имеющих неспаренные электроны. В молекулах ароматических и гетероароматических соединений не происходит принципиального изменения механизма образования химической связи, хотя ситуация много сложнее.

Рассмотрим образование молекулы бензола  $C_6H_6$ . Как уже упоминалось в предыдущем параграфе, углерод имеет электронную конфигурацию  $1S^2 2S^2 2P^2$ , т. е. два внешних валентных неспаренных электрона на  $2P$ -орбитали, вследствие этого может образовывать две связи с другими элементами, т. е. быть двухвалентным (радикал —  $CH_2$ ). Однако имеется огромное число соединений, в которых углерод четырехвалентен. Можно предположить, что при образовании химической связи происходит перестройка электронной конфигурации углерода, заключающаяся в промотировании одного электрона с  $2S$ -орбиталями на  $2P$ -орбиталь, и образование конфигурации  $1S^2 2S^1 2P_x^1 2P_y^1 2P_z^1$  с четырьмя неспаренными электронами. Следует подчеркнуть, что перестройка электронных оболочек атомов при образовании молекул логически понятна и ее возможность обусловлена понижением энергии атома в молекуле по сравнению со свободным атомом вследствие образования химической связи. Однако при этом углерод должен бы был образовывать с по-

мощью  $2P$ -орбиталей три сильные связи, расположенные под углом в  $90^\circ$  друг к другу, и одну слабую—с помощью  $2S$ -орбитали. В то же время из опыта известно, что четырехвалентный углерод образует четыре тетраэдрически расположенные связи одинаковой прочности, т. е. все связи равноценны.

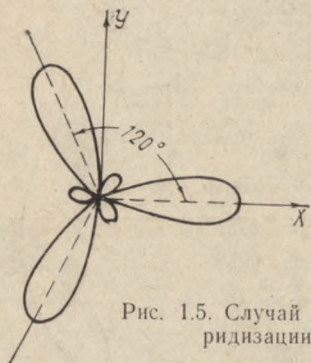


Рис. 1.5. Случай  $sp^2$ -гибридизации

Такая ситуация описывается введением понятия гибридизации орбиталей, когда из орбиталей  $2S$ -электрона и трех  $2P$ -электронов строятся четыре новые (гибридные) орбитали, волновые функции которых представляют линейные комбинации негибридных орбиталей (математическая сторона этого вопроса хорошо изложена в [25]). На рис. 1.5 приведены волновые функции четырехвалентных электронов атома С; в плоскости  $xy$  формируются под углом в  $120^\circ$  три эквивалентные орбитали (случай  $sp^2$ -гибридизации), а орбиталь  $2P_z$  остается негибридизированной.

При образовании молекулы бензола  $sp^2$ -гибридизованные орбитали образуют три химические связи в плоскости молекулы (плоскость  $xy$ ): неспаренные электроны двух  $sp^2$ -гибридных орбиталей тратятся на образование валентных связей с соседними атомами углерода, а электрон третьей  $sp^2$ -гибридной орбитали — на образование химической связи с атомом водорода (рис. 1.6). Химические связи, расположенные в плоскости молекулы, называются  $\sigma$ -связями, а электроны —  $\sigma$ -электронами. В отличие от такого типа связей в молекулах возможны так называемые  $\pi$ -связи, образованные с участием негибридных  $2P_z$ -орбиталей (рис. 1.7), электроны которых называются  $\pi$ -электронами. В молекуле бензола шесть

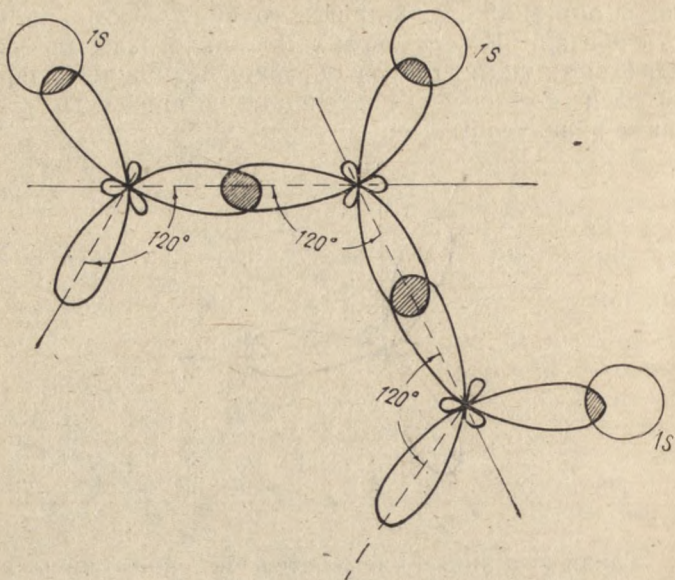


Рис. 1.6. Образование  $\sigma$ -связей в молекуле бензола

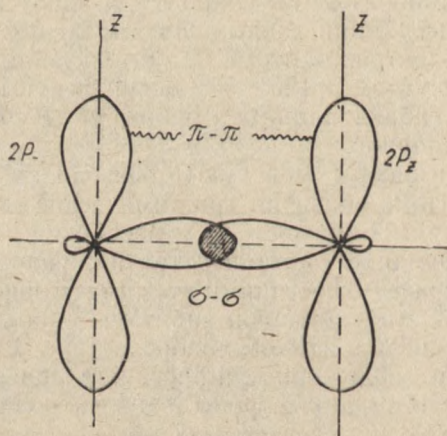


Рис. 1.7. Образование связей типа  $\pi$ — $\pi$  и  $\sigma$ — $\sigma$  в молекулах органических соединений

$\pi$ -электронов образуют три  $\pi$ -связи. Нельзя с определенностью сказать, что эти три  $\pi$ -связи образованы между определенными парами индивидуальных атомов. Для удобства считают, что в бензоле и подобных молекулах двойные связи ( $\sigma$ — $\sigma$  и  $\pi$ — $\pi$ ) чередуются с одинарными ( $\sigma$ — $\sigma$ ).

Рассмотрим связи атома N в молекуле пиридина  $C_5H_5N$ , получающейся заменой одной группы CH бензола на атом N. Атом N имеет электронную конфигурацию  $1S^22S^22P^3$ , т. е. обладает тремя неспаренными электронами, орбитали которых в пространстве направлены под прямыми углами. Такими конфигурациями N образована молекула  $N_2$ . В то же время в молекуле пиридина экспериментальный угол между валентными орбиталями в плоскости молекулы близок к  $120^\circ$ . Таким образом, ясно, что имеет место  $sp^2$ -гибридизация с образованием трех  $sp^2$ -гибридных орбиталей в плоскости молекулы и негибридной  $2P_z$ -орбитали. Коренное отличие от бензола заключается в том, что три  $sp^2$ -гибридные орбитали содержат не три, а четыре электрона, т. е. на одной из  $sp^2$ -гибридных орбиталей находятся не один (как в бензоле), а два спаренных электрона, вследствие чего эта орбиталь не является валентной и не может образовывать химическую  $\sigma$ — $\sigma$ -связь. Такие орбитали называются несвязывающими  $n$ -орбиталями (от английского nonbonding — несвязывающий), а электроны, находящиеся на таких орбиталях, называются  $n$ -электронами;  $n$ -электроны имеются также и у атомов O, S и ряда других.

Итак, образование ковалентной химической связи в органических соединениях обусловлено перекрыванием атомных орбиталей, т. е. в молекуле происходит обобществление электронов индивидуальных атомов. При этом, очевидно, следует движение электронов в молекуле описывать обобществленными (молекулярными) орбиталями.

### 1.5.3. Одноэлектронное приближение. Уравнения Хартри—Фока

Итак, электронные стационарные состояния находятся из решения уравнения

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu} \Delta_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \mu'} \frac{e^2}{r_{\mu\mu'}} + \sum_{\mu, \alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_{\mu} - R_{\alpha}|} \right] |\varphi_i(r, R_0)\rangle = 0. \quad (1.83)$$

Точно это многоэлектронное уравнение не решается, обычно для его решения используются приближенные методы, наиболее эффективным из которых является метод, предложенный в 1927 г. Д. Хартри.

В многоэлектронной системе все электроны взаимодействуют между собой, движение любого электрона определяется всеми остальными. Идея Д. Хартри заключалась в том, что он предложил считать электрон движущимся в поле, создаваемом ядрами и всеми остальными электронами. При этом движение каждого электрона определяется лишь его собственными координатами в этом эффективном поле. Согласно Д. Хартри следует заменить в (1.83) член  $\sum_{\mu\mu'} (r_{\mu\mu'})^{-1}$  на  $\sum_{\mu} V_{\mu}^{\text{эф}}$ . Тогда уравнение (1.83) переходит в

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mu} + V_{\mu}^{\text{эф}} + \sum_a \frac{Z_a e^2}{|r_{\mu} - R_a|} \right) | \varphi_{\mu}(r, R_0) > \equiv \\ \equiv \sum_{\mu} h_{\mu} | \mu_0 > = E_{\mu} | \mu_0 > , \end{aligned} \quad (1.84)$$

таким образом, совершен переход от многоэлектронной задачи к одноэлектронной.

Это уравнение записано для бесспиновых частиц, так как не содержит в явном виде спиновых координат, что достаточно корректно в используемом нами нерелятивистском приближении. Поскольку спиновые и пространственные переменные при этом независимы, волновая функция электрона с учетом спина записывается в виде произведения орбитальной и спиновой волновой функций:

$$\psi(r, \xi) = \varphi(r) \eta(\xi), \quad \eta = \alpha, \beta \quad (1.85)$$

и носит название спин-орбитали.

Вследствие независимости движения электронов, следующей из идеи Д. Хартри, полную волновую функцию многоэлектронной системы следует записать в виде произведения одноэлектронных спин-орбиталей, где орбитальные функции находятся из (1.83).

В то же время любая многоэлектронная волновая функция должна удовлетворять принципу Паули, т. е. быть антисимметричной относительно взаимных перестановок любых пар электронов. Это означает, что полная волновая функция на деле должна представлять не про-

стое, а антисимметризованное произведение одноэлектронных спин-орбиталей. Подход с учетом этого обстоятельства, представляющий принципиальное усовершенствование идей Д. Хартри, был развит В. А. Фоком и носит название метода Хартри—Фока. Дж. Слэтером было показано, что для системы, включающей  $N=2n$  электронов, единственной возможной формой построения волновой функции, удовлетворяющей вышеперечисленным требованиям, является определитель  $N$ -го порядка (определитель Слэтера):

$$\begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) \alpha & \varphi_1(\mathbf{r}_2) \beta & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_n) \alpha; \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) \beta & \varphi_2(\mathbf{r}_2) \beta & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_n) \beta; \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1) \beta & \varphi_n(\mathbf{r}_2) \beta & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \beta. \end{vmatrix} \quad (1.86)$$

Перестановка любой пары электронов соответствует перестановке столбцов определителя, который при этом меняет знак, т. е. выполняется требование антисимметричности волновой функции. Если любые два электрона будут описываться одинаковыми волновыми функциями, то это будет означать тождественность соответствующих строк определителя, при этом определитель равен нулю. Такая ситуация отражает тот факт, что два электрона не могут одновременно иметь одинаковые наборы квантовых чисел, в частности, два электрона с одинаковым значением спина не могут находиться в одной точке пространства. Два электрона, имеющие спины противоположной направленности, могут описываться одной орбитальной волновой функцией и называются в таком случае спаренными; многоэлектронная система, состоящая из таких пар электронов, называется системой с замкнутыми оболочками.

Уравнение (1.84) с использованием идей Д. Хартри и В. А. Фока позволяет найти одноэлектронные орбитали для любых многоэлектронных систем. Изложим кратко (согласно [27]) основные преобразования, приводящие к уравнениям Хартри—Фока. Выражение для полной электронной энергии имеет вид

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (1.87)$$

где гамильтониан  $\hat{H}$  записан как в (1.83), а волновая функция системы  $N=2n$  электронов с замкнутыми обо-

лочками взята в виде слэтеровского определителя. Можно показать [25, 27], что при этих условиях

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (1.88)$$

где

$$H_i = \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} | \varphi_i \rangle - \quad (1.89)$$

основной интеграл, представляющий сумму кинетической энергии электрона на орбитали  $\varphi_i$  и потенциальной энергии его притяжения к ядрам;

$$J_{ij} = \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \quad (1.90)$$

кулоновский интеграл, представляющий среднюю энергию электростатического (кулоновского) взаимодействия электронов, находящихся на орбиталях  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$ ;

$$K_{ij} = \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \quad (1.91)$$

обменный интеграл, смысл которого заключается в следующем. Как уже упоминалось, согласно принципу Паули любые два электрона с одинаковыми спинами не могут одновременно находиться в одной точке пространства. Следовательно, в такой ситуации происходит увеличение среднего расстояния между электронами, соответственно должна уменьшиться электростатическая энергия отталкивания, что и отражается фактом вычитания обменной энергии из кулоновской. Прямого классического аналога обменная энергия не имеет. Отметим, что обменный член обусловлен учетом требования антисимметричности волновой функции, поэтому возникает только в методе Хартри—Фока.

Для нахождения неизвестных функций  $\varphi_i$  применяется вариационный метод, согласно которому решение  $\varphi_i$  для рассматриваемой многоэлектронной системы находится из условия минимизации электронной энергии при дополнительном условии ортонормированности одноэлектронных орбиталей

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.92)$$

В связи с последним обстоятельством необходимо проводить минимизацию не просто энергии  $E$ , а, как следует из теоретической механики, функционала

$$\Phi = E - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \equiv E - \sum_i \varepsilon_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle, \quad (1.93)$$

где  $\varepsilon_{ij}$  — так называемые множители Лагранжа. Необходимым условием минимальности энергии по отношению к орбиталям  $\varphi_i$  является равенство нулю первой вариации  $\delta\Phi$ , откуда и находятся функции  $\varphi_i$ :

$$\delta\Phi = \delta E - \delta \left( \sum_i \varepsilon_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \right) = 0 \quad (1.94)$$

или

$$2 \sum_i \delta H_i + \sum_{i>j} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \sum_i \langle \delta \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0. \quad (1.95)$$

Подставляя в (1.95) выражения для интегралов  $J_{ij}$  и  $K_{ij}$  и проводя соответствующие операции, приходим к системе связанных интегро-дифференциальных нелинейных уравнений для нахождения одноэлектронных функций, называемых уравнениями Хартри—Фока:

$$\begin{aligned} H_i(1) \varphi_i(1) + \sum_j (2\varphi_i(1) \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \rangle - \varphi_j(1) \langle \varphi_j(2) | \times \\ \times \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(2) \rangle) = \varepsilon_i \varphi_i(1). \end{aligned} \quad (1.96)$$

Отметим, что, опустив обменный член, мы получим уравнения Хартри. Из вида этих уравнений следует, что  $\varepsilon_i$  описывает энергию электрона на  $i$ -й орбитали. Можно показать [25, 27], что  $\varepsilon_i$  есть энергия, необходимая для удаления из системы электрона, находящегося в состоянии с волновой функцией  $\varphi_i$ , т. е.  $\varepsilon_i = -I_i$ , где  $I_i$  — соответствующий потенциал ионизации системы (теорема Купменса).

Решение уравнений Хартри—Фока представляет сложную в математическом отношении задачу. Аналитические решения не находятся, эта система уравнений решается методом последовательных приближений. В качестве начальных волновых функций выбираются некоторые пробные орбитали, например орбитали свободного атома. С этим пробным набором рассчитываются матричные элементы гамильтониана и решаются уравнения

с целью нахождения волновых функций первого приближения  $\varphi_j^1$ . Затем функции  $\varphi_j^1$  вновь используются для расчета матричных элементов гамильтониана и нахождения волновых функций следующего приближения. Процедура повторяется до получения совпадения  $\varphi_j^n$  и  $\varphi_j^{n+1}$  с наперед заданной точностью, что является признаком согласования потенциалов  $V_j^{\text{эф}}$  и волновых функций  $\varphi_j$ . В связи с этим подобная итерационная процедура называется методом самосогласованного поля (ССП).

Хотя метод Хартри—Фока позволяет найти наилучшее приближение к решению уравнения Шредингера, в чистом виде на практике он применяется редко. Во-первых, одноэлектронные уравнения решаются только для атомов и только в предположении о сферической симметрии потенциала  $V_j^{\text{эф}}$ . Во-вторых, атомные орбитали Хартри—Фока представляют собой числовые таблицы и не могут быть получены в аналитической форме. В частности, последнее обстоятельство затрудняет необходимое для большого круга задач вычисление матричных элементов операторов физических величин типа  $\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle$ . В связи с этим используются менее точные решения с целью получения орбиталей в виде аналитических функций, например атомные орбитали Слэтера—Зенера, двухэкспоненциальные и гауссовские АО [27].

Тем не менее эти орбитали нельзя использовать при описании многоатомных молекул, поэтому необходимо создание более общего и точного приближения для получения решения уравнений Хартри—Фока.

#### 1.5.4. Приближение молекулярных орбиталей. Уравнения Рутана

При переходе от атома к молекуле возникает проблема определения волновой функции молекулы. Ясно, что электрону в молекуле нельзя прямо сопоставить атомную орбиталь. Современная трактовка волновой функции молекулы была разработана в 1927—1929 гг. Ф. Хундом, Дж. Леннардом-Джонсом и Р. Малликоном, которые предложили так называемый метод молекулярных орбиталей (МО). В этом методе предполагается, что электроны в молекуле принадлежат не отдельным атомам, а всей молекуле в целом. При этом они движутся в потенциальном поле, зависящем от координат отдельного электрона

и создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами (в поле так называемого молекулярного остова). Молекулярная орбиталь при этом аналогична атомной, с той лишь разницей, что в отличие от атомной является многоцентровой, т. е. зависит от координат всех ядер молекулы. Такая аналогия позволяет перенести на молекулы основные положения и методы многоэлектронного атома. Полная волновая функция молекулы, содержащей  $N=2n$  электронов, записывается в виде определителя Слэтера, содержащего молекулярные спин-орбитали. Аналогичным образом записывается выражение для энергии молекулы  $E$  (необходимо отметить появление в выражении для  $E$  члена электростатического отталкивания ядер

$$\sum_{\alpha, \alpha'} \frac{Z_{\alpha} Z_{\alpha'} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\alpha'}|} \Bigg).$$

Для поиска МО целесообразно воспользоваться вариационным методом, причем выбирать пробные молекулярные функции с такими параметрами, чтобы они были как можно более близкими к орбиталям Хартри—Фока. Для многоатомных молекул оказалось, что одноэлектронную молекулярную орбиталь  $\phi$  следует выбирать в виде линейной комбинации орбиталей свободного атома  $\chi$  (приближение МО ЛКАО):

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (1.97)$$

где  $\{\chi_{\mu}\}$  — ортонормированная система АО.

Качественно такая запись достаточно очевидна, поскольку из нее следует, что на электрон, находящийся на МО вблизи какого-либо атома, действует поле, обусловленное главным образом этим атомом. Такая форма записи также целесообразна в связи с возможностью применения вариационного принципа Ритца для нахождения молекулярных волновых функций.

Приближение МО ЛКАО при выборе полной волновой функции в виде определителя Слэтера в рамках метода Хартри—Фока приводит к уравнениям, полученным в 1951 г. С. Рутаном и обычно называемым либо уравнениями Хартри—Фока—Рутана, либо просто уравнением Рутана. При этом коэффициенты  $c_{\mu i}$  разложения МО по АО находятся из условий минимума полной энергии молекулы с учетом ортонормированности МО; в качестве АО выбираются орбитали свободных атомов. Применяя

вариационный метод Ритца и воспроизводя выкладки, аналогичные проведенным при выводе уравнений Хартри—Фока, приходим к уравнениям Рутана [28]:

$$\sum_{\mu}^N c_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0, \mu = 1, 2, \dots, N, \quad (1.98)$$

где

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{j\lambda\sigma} c_{j\lambda} c_{j\sigma} [2 \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]; \quad (1.99)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(1) | H_1^{core} | \chi_{\nu}(1) \rangle; \quad (1.100)$$

$$H_1^{core} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \quad (\text{оператор остова}); \quad (1.101)$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \int \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}^*(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) dq; \quad (1.102)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(1) | \chi_{\nu}(1) \rangle. \quad (1.103)$$

Матрица  $S_{\mu\nu}$  характеризует степень пространственного перекрывания атомных орбиталей  $\chi_{\mu}$  и  $\chi_{\nu}$  и называется матрицей интегралов перекрывания;  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  — интегралы электрон-электронного взаимодействия;  $H_1^{core}$  — оператор, представляющий сумму операторов кинетической энергии электрона и потенциальной энергии его притяжения к ядру.

Можно ввести матрицу электронной плотности

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i}^*, \quad (1.104)$$

где суммирование ведется по всем занятым электронами МО, эта матрица часто называется матрицей порядков связей. Матричный элемент гамильтониана можно теперь записать в виде

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right]. \quad (1.105)$$

Решение уравнений Рутана дает набор  $N$  коэффициентов разложения МО по АО и  $\frac{N}{2} = n$  энергий МО  $\varepsilon_i$ .

Уравнения Рутана являются нелинейными (кубическими) однородными уравнениями, которые решаются, так же как и уравнения Хартри—Фока, итерационным спосо-

бом. На первом этапе  $F_{\mu\nu}^0$  выбирается равным  $H_{\mu\nu}$  и решается линейная система уравнений:

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} (F_{\mu\nu}^0 - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0, \mu = 1, 2, \dots, N, \quad (1.106)$$

которая имеет нетривиальные решения при условии равенства нулю детерминанта

$$|F_{\mu\nu}^0 - \varepsilon S_{\mu\nu}| = 0. \quad (1.107)$$

Это позволяет из решения уравнения (1.107) найти значения  $\varepsilon_i^0$ , а затем из (1.106) —  $c_{\mu i}^1$ . Найденные значения  $c_{\mu i}^1$  используются для вычисления  $F_{\mu i}^1$ , далее вновь вычисляются  $\varepsilon_i^1$  и  $c_{\mu i}^2$  и т. д. до самосогласования, т. е. до совпадения с заданной точностью предыдущего и последующего значений, либо полной электронной энергии, либо матрицы порядков связей.

Таким образом, в результате решения уравнений Рутана для системы  $N=2n$  электронов получаем  $N$  значений  $\varepsilon_i$  и  $\varphi_i$ , причем нижние  $n$  уровней энергии заняты парами электронов с противоположно направленными спинами, а последующие электронные уровни являются незанятыми — виртуальными (рис. 1.8). Виртуальные МО не участвуют в минимизации полной энергии [27], поэтому их соответствие истинным энергетическим уровням молекулы не вполне определено.

Для нас важно отметить, что наличие виртуальных орбиталей означает возможность промотирования на них электронов с занятых молекулярных орбиталей при возбуждении молекул, например, светом. Такая ситуация означает поглощение света с образованием электронно-возбужденных молекулярных состояний.

Рассмотрим [27] двухэлектронную систему (примером могут служить атом гелия и молекула водорода), для которой решение уравнений Рутана дает две МО: занятую  $\varphi$  и вакантную  $\varphi^*$ . Основные состояния описываются детерминантом Слэтера (1.86)

$$\begin{aligned} \phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi(1)\alpha(1) & \varphi(2)\alpha(2) \\ \varphi(1)\beta(1) & \varphi(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi(1)\varphi(2) \times \\ \times \begin{vmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (1.108)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — спинные функции первого и второго электронов. Функции возбужденных состояний получаются

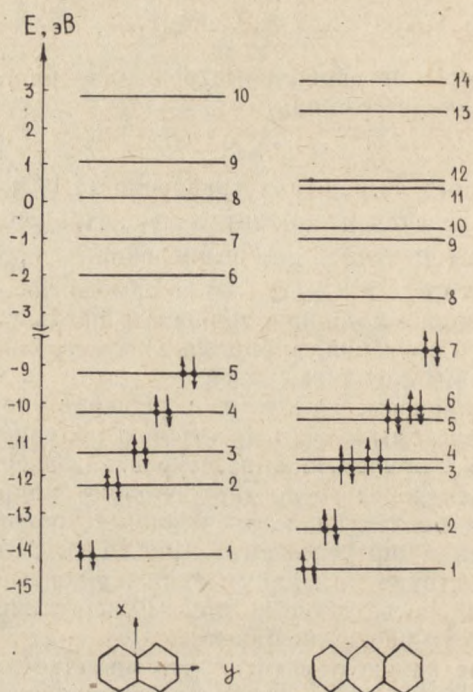


Рис. 1.8. Занятые и виртуальные (вакантные) молекулярные орбитали системы с замкнутыми оболочками

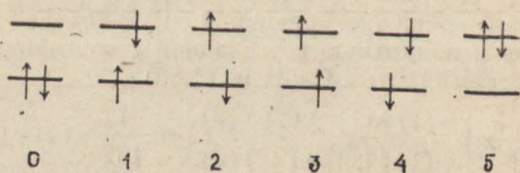


Рис. 1.9. Основное и возбужденные состояния двухэлектронной системы

заменой заполненной орбитали на вакантную; различные варианты расположения электронов на орбиталях представлены на рис. 1.9. Соответствующие им волновые функции выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi(1) \alpha(1) & \varphi(2) \alpha(2) \\ \varphi^*(1) \alpha(1) & \varphi^*(2) \alpha(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1) \alpha(2) \begin{vmatrix} \varphi(1) & \varphi(2) \\ \varphi^*(1) & \varphi^*(2) \end{vmatrix};\end{aligned}\quad (1.109)$$

$$\begin{aligned}\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi(1) \beta(1) & \varphi(2) \beta(2) \\ \varphi^*(1) \beta(1) & \varphi^*(2) \beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1) \beta(2) \begin{vmatrix} \varphi(1) & \varphi(2) \\ \varphi^*(1) & \varphi^*(2) \end{vmatrix};\end{aligned}\quad (1.110)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi(1) \beta(1) & \varphi(2) \beta(2) \\ \varphi^*(1) \alpha(1) & \varphi^*(2) \alpha(2) \end{vmatrix};\quad (1.111)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi(1) \alpha(1) & \varphi(2) \alpha(2) \\ \varphi^*(1) \beta(1) & \varphi^*(2) \beta(2) \end{vmatrix};\quad (1.112)$$

$$\begin{aligned}\psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi^*(1) \alpha(1) & \varphi^*(2) \alpha(2) \\ \varphi^*(1) \beta(1) & \varphi^*(2) \beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^*(1) \varphi^*(2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}.\end{aligned}\quad (1.113)$$

Волновые функции  $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_5$  являются собственными функциями спиновых операторов  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$ . Функции  $\psi_3$  и  $\psi_4$  не являются собственными функциями  $\hat{S}^2$  (т. е. гамильтониана системы  $\hat{H}$ ), однако можно показать, что их линейные комбинации

$$\psi = \psi_3 \pm \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi(1) & \varphi(2) \\ \varphi^*(1) & \varphi^*(2) \end{vmatrix} (\alpha(1) \beta(2) \pm \alpha(2) \beta(1))\quad (1.114)$$

являются собственными функциями операторов  $\hat{S}^2, \hat{S}_z$  и  $\hat{H}$ .

Видно, что состояния, описываемые  $\psi_1, \psi_2$  и  $\psi_3 - \psi_4$ , имеют одинаковую энергию (пространственные части их одинаковы). Эти функции имеют симметричные относительно перестановки первого и второго электронов спи-

новые и антисимметричные пространственные части. Из рис. 1.9 и (1.109), (1.110), (1.114) ясно, что функциям  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и  $\psi_3 - \psi_4$  соответствуют значения спина  $+1$ ,  $-1$ ,  $0$ . Волновые функции, спиновая часть которых симметрична, описывают триплетное состояние ( $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\psi_3 - \psi_4$  описывают вырожденные по электронной энергии подуровни триплетного состояния). Волновые функции  $\psi_0$ ,  $\psi_5$ ,  $\psi_3 + \psi_4$ , имеющие антисимметричную спиновую и симметричную пространственную часть, описывают синглетные состояния, спин которых равен  $0$ . Триплетные состояния принято обозначать  $T$ , а синглетные —  $S$  (либо  $^3\psi$  и  $^1\psi$ ).

В общем случае  $N = 2n$  электронов волновая функция синглетных и триплетных состояний, возникающих при возбуждении электрона с орбитали  $\varphi_k$  на орбиталь  $\varphi_m$ , имеет вид [27]

$${}^{1,3}\psi_{k \rightarrow m} = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \{ \det(\varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \dots \varphi_k(2k-1) \alpha(2k-1) \varphi_m(2k) \beta(2k) \dots) \pm \det(\varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \dots \varphi_k(2k-1) \beta(2k-1) \varphi_m(2k) \alpha(2k) \dots \varphi_n(2n) \beta(2n)) \}, \quad (1.115)$$

где « $+$ » и « $-$ » соответствуют синглетной и триплетной конфигурациям.

В конкретных ситуациях МО  $\varphi_k$  и  $\varphi_m$  могут описывать  $\pi$ -,  $p$ -,  $\sigma$ -электроны, в связи с чем синглетные и триплетные состояния могут быть образованы  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$  и т. д.-переходами (звездочкой обозначена виртуальная МО). В молекулярной спектроскопии, люминесценции и фотохимии принято обозначать электронные состояния с указанием их мультиплетности ( $S$  или  $T$ ) и орбитальной природы ( $\pi\pi^*$ ,  $n\pi^*$  и т. д.):  $S_{\pi\pi^*}$ ,  $T_{\pi\pi^*}$ ,  $S_{n\pi^*}$ ,  $T_{n\pi^*}$  и т. д.

## 1.5.5. Полуэмпирические методы квантовой химии

### 1.5.5.1. Необходимость полуэмпирических методов. Приближение нулевого дифференциального перекрывания

Решение уравнений Рутана для многоатомных молекул с прямым вычислением интегралов электрон-электронного взаимодействия — *ab initio* расчеты (от лат. *ab*

initio — от начала) — в настоящее время представляет исключительно сложную проблему вследствие огромного числа этих интегралов. Как указывается в [27], ab initio расчеты с использованием современных ЭВМ возможны для сравнительно малоатомных молекул (не более  $\sim 20$  атомов и  $\sim 150$  электронов). В то же время применение квантовой химии для исследования связи физико-химических свойств молекул с их строением диктует необходимость проведения массовых расчетов большого круга соединений. В связи с этим при решении задач оптики молекул всегда применяются полуэмпирические методы, когда большей частью интегралов электронного взаимодействия пренебрегается, а целый ряд различных матричных элементов принимается параметрами, откалиброванными от условий наилучшего совпадения рассчитанных и экспериментальных значений физических величин. Разумеется, целесообразно иметь для исследований разных свойств молекул и разные системы параметров.

Наиболее распространенным является валентное приближение, когда в рассмотрение принимаются электроны только валентных оболочек атомов. В основе наиболее распространенных для спектроскопических исследований полуэмпирических методов лежит приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП), введенное в 1952 г. Р. Парром: полагается, что дифференциальное перекрывание удовлетворяет требованию

$$\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)d\tau = \delta_{\mu\nu}, \quad (1.116)$$

т. е. разные атомные орбитали одного электрона не перекрываются в пространстве молекулы. Это приближение обращает в нуль большое число кулоновских интегралов, а именно выполняется соотношение

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma}. \quad (1.117)$$

Существенно также, что оставшиеся двухцентровые интегралы вычисляются значительно проще трех- и четырехцентровых. Интегралы перекрывания удовлетворяют условиям:

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle = \delta_{\mu\nu}. \quad (1.118)$$

Как показано в [27], при числе базисных функций  $N=10$  общее число интегралов  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  равно 4595, а в приближении НДП необходимо вычислить только 45 интегралов.

В приближении НДП уравнения Рутана примут вид

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0, \quad (1.119)$$

где матричные элементы фокиана будут:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \sum_{\nu} P_{\nu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle; \quad (1.120)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle, \quad \nu \neq \mu. \quad (1.121)$$

Эти уравнения лежат в основе современных полуэмпирических методов Паризера—Парра—Попла (ППП), *CNDO*, *INDO* и др. Для расчета спектров плоских  $\pi$ -электронных молекул наиболее целесообразно в настоящее время использовать метод ППП. Этот метод обладает развитой параметризацией, обеспечивает достаточно большую точность при расчете положений максимумов спектров поглощения (ошибка не превышает в среднем 5%), неплохо указывает величины сил осцилляторов электронных переходов, пропорциональных интенсивностям спектральных полос, очень экономичен по сравнению с всевалентными методами.

В то же время метод ППП не позволяет прямо вычислить энергии  $\pi\pi^*$ - и  $\sigma\pi^*$ -состояний, часто играющих основную роль в процессах преобразования поглощенного молекулой света, а также ограниченно применим для исследования неплоских соединений. В таких ситуациях целесообразно проводить расчеты методами *CNDO* и *INDO*; они хорошо изложены в [27, 29, 30].

Кратко рассмотрим метод ППП, преследуя цель не только изложения основных его положений, но главным образом иллюстрации на его основе возможностей квантово-химических методов при исследовании спектральных свойств молекул.

#### 1.5.5.2. $\pi$ -электронное приближение. Метод Паризера—Парра—Попла и расчет спектров многоатомных молекул

Как известно (см. 1.5.2), в плоских ароматических и гетероароматических молекулах остов молекул образован с участием  $\sigma$ -электронов, а электронную оболочку

образуют  $\pi$ -электроны, описываемые  $2P_z$ -атомными функциями (ось  $z$  перпендикулярна плоскости молекулы). В связи с этим многие физико-химические свойства таких систем определяются  $\pi$ -электронами. Так, естественно утверждать, что спектры поглощения также обусловлены взаимодействием света с подвижными  $\pi$ -электронами, движущимися в поле, создаваемом ядрами и  $\sigma$ -электронами, и «обволакивающими» остов молекулы.  $\pi$ -приближение приводит к тому, что вместо решения уравнений Рутана для всех электронов можно ограничиться его решением только для  $\pi$ -электронов, что значительно понижает порядок системы уравнений. Этого, однако, оказывается недостаточно для проведения массовых расчетов. В работах Р. Паризера, Р. Парра и Дж. Попла [31, 32] был проведен ряд упрощающих предположений, которые поставили тем не менее их метод на одно из первых мест по экономичности и надежности.

Для решения уравнения Рутана в НДП- и  $\pi$ -приближениях необходимо задать величины одно- ( $\gamma_{\mu\mu} = \langle \mu | \mu | \mu \rangle$ ) и двухцентровых ( $\gamma_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu | \nu \rangle$ ) кулоновских интегралов, а также диагональные и недиагональные матричные элементы оператора остова

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu(i) | H_i^{core} | \nu(i) \rangle. \quad (1.122)$$

Остовный потенциал был представлен (согласно идее М. Гепперт—Майера и А. Склера [33]) через потенциал нейтрального атома

$$\langle \mu(i) | H_i^{core} | \mu(i) \rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{\alpha} \langle \mu(i) | \left| \frac{Z_{\alpha}^{\text{эф}} e^2}{r_{i\alpha}} \right| | \mu(i) \rangle. \quad (1.123)$$

$U_{\mu\mu}$  представляет энергию  $i$ -го электрона, находящегося на орбитали  $\mu$ , т. е. является индивидуальной характеристикой атома; обычно для  $U_{\mu\mu}$  используют полуэмпирические значения (в грубом приближении  $U_{\mu\mu}$  равно потенциалу ионизации, взятому с обратным знаком). Второй член представляет энергию кулоновского взаимодействия электрона, находящегося на  $\mu$ -й орбитали одного атома, с эффективными остовами других атомов. Нетрудно показать, что это взаимодействие будет описываться членом

$$-P_{\lambda\lambda} \langle \mu | \lambda | \lambda \rangle.$$

Таким образом,

$$H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu} \simeq U_{\mu\mu} - \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \gamma_{\mu\lambda}. \quad (1.124)$$

Недиагональный матричный элемент  $H_{\mu\nu}$  не будем рассматривать столь подробно (см. [27, 29]). Отметим только, что он характеризует связь атомов  $\mu$  и  $\nu$  (при этом неявно содержится информация о  $\sigma$ -связях), и обычно является параметром метода (резонансный интеграл  $\beta_{\mu\nu}$ ).

В методе ППП предложено величины  $\gamma_{\mu\mu}$ ,  $\gamma_{\mu\nu}$ ,  $\alpha_{\mu}$ ,  $\beta_{\mu\nu}$  определять полуэмпирически. Для оценки интеграла  $\alpha_{\mu}$ , представляющего по смыслу энергию электрона в поле остова атома, используется значение потенциала ионизации (с обратным знаком) нейтрального атома. Для резонансного интеграла, по смыслу отражающего степень взаимодействия атомов  $\mu$  и  $\nu$ , чаще используются формулы, связывающие его с интегралом перекрывания между орбиталями, образующими  $\pi$ -связи, и энергиями этих орбиталей. Существует много типов формул для расчета  $\beta_{\mu\nu}$  [27], что оправдано различными схемами расчета различных физико-химических свойств. В спектроскопических исследованиях рекомендуется применять формулу Вольфсберга—Гельмгольца [34]

$$\beta_{\mu\nu} = -S_{\mu\nu} \cdot \frac{I_{\mu} + I_{\nu}}{2}, \quad (1.125)$$

где  $I$  — потенциал ионизации, или формулу из [35]

$$\beta_{\mu\nu} = 0,56 \frac{I_{\mu} + I_{\nu}}{1 + S_{\mu\nu}} S_{\mu\nu}. \quad (1.126)$$

Интеграл кулоновского отталкивания одноцентрового типа предложено определять через разность

$$\gamma_{\mu\mu} = I_p - A_{\mu}, \quad (1.127)$$

где  $A_{\mu}$  — электронное сродство нейтрального атома (энергия, необходимая для присоединения электрона к нейтральному атому).

Для оценки двухцентровых интегралов  $\gamma_{\mu\nu}$  также используются, в зависимости от схемы расчета, различные формулы [29].

Формула Матаги—Нишимото:

$$\gamma_{\mu\nu} = 14,3986 (R_{\mu\nu} + a)^{-1}, \text{ эВ.} \quad (1.128)$$

Формула Оно:

$$\gamma_{\mu\nu} = 14,3986 [V \sqrt{R_{\mu\nu}^2 + a^2}], \text{ эВ}, \quad (1.129)$$

где  $a = 28,7972 (\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu})^{-1}$ ,  $R_{\mu\nu}$  — расстояние между атомами  $\mu$  и  $\nu$  (в Å).

Формула Паризера—Парра:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{7,1957}{R_{\mu\nu}} \left[ \left\{ 1 + \left( \frac{d_\mu - d_\nu}{2R_{\mu\nu}} \right)^2 \right\}^{-1/2} \right], \quad (1.130)$$

$$R_{\mu\nu} \geq d_\mu + d_\nu,$$

где  $d = 9,194/\xi$  (Å);  $\xi$  — слейтеровский показатель экспоненты [33] и

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}}{2} - \lambda R_{\mu\nu} - \mu R_{\mu\nu}^2, \quad R_{\mu\nu} < 2,8 \text{ Å}, \quad (1.131)$$

где коэффициенты  $\lambda$  и  $\mu$  из условий равенства  $\gamma_{\mu\nu}$ , рассчитываемых по (1.130) и (1.131), при  $R_{\mu\nu} = 2,8$  и  $3,7$  Å.

Использование для оценки  $\gamma_{\mu\nu}$  формулы Паризера—Парра, на наш взгляд [36], позволяет достичь большей точности, по сравнению с формулами Матаги—Нишимо-го и Оно, расчета положения нижнего триплетного состояния  $T_1$ . В то же время три типа формул обеспечивают достаточно хорошую точность расчета нижних синглетных возбужденных состояний.

В зависимости от конкретного класса молекул все параметры естественным образом откалибровываются, подправляются, т. е. несколько отличаются от основных параметров данной схемы. Отметим, что при исследовании спектрально-люминесцентных свойств ароматических и гетероароматических молекул хорошие результаты достигаются с использованием схем параметризации, изложенных в работах [35, 37].

Известно, что наилучшим приближением волновой функции является суперпозиция конфигураций типа (1.115). Поэтому для расчета спектров было предложено использовать следующие уравнения:

$$\hat{H}|s\rangle = E_s|s\rangle, \quad (1.132)$$

где  $E_s$  — энергия возбуждения молекулы из электронного состояния  $|0\rangle$  в состояние  $|s\rangle$ ;  $|s\rangle$  — волновая функция  $s$ -го возбужденного состояния, представляемая в виде суперпозиции конфигураций. В методе ППП ис-

пользуются однократно возбужденные (в определителе Слэтера занятая МО заменяется на виртуальную) конфигурации, для метода *CNDO* имеются программы с учетом дважды возбужденных (в определителе Слэтера две занятые МО заменяются на две виртуальные) конфигураций [38]. Ограничимся случаем однократно возбужденных конфигураций

$$|s\rangle = \sum_{\kappa \rightarrow m} c_{\kappa \rightarrow m}^s |\kappa \rightarrow m\rangle, \quad (1.133)$$

где  $\kappa$  — занятая МО;  $m$  — виртуальная, суммирование ведется по всем однократно возбужденным конфигурациям  $|\kappa \rightarrow m\rangle$  типа (1.115).

Если подставить разложение (1.125) в функционал энергии, то варьирование коэффициентов  $c_{\kappa \rightarrow m}^s$  при соблюдении условий нормировки  $\langle s|s\rangle = 1$  приводит к системе линейных уравнений:

$$\sum_J (H_{JK} - E_s S_{JK}) c_J = 0, \quad (1.134)$$

где  $J \equiv |\kappa \rightarrow m\rangle$ ,  $K \equiv |\kappa' \rightarrow m'\rangle$  (перебираются все конфигурации).

Матричные элементы молекулярного гамильтониана при этом имеют вид

$${}^1H_{\kappa \rightarrow m, \kappa \rightarrow m} = \varepsilon_m - \varepsilon_\kappa - J_{m\kappa} + 2K_{m\kappa}; \quad (1.135)$$

$${}^1H_{\kappa \rightarrow m, \kappa' \rightarrow m'} = - \left[ \sum_{\alpha, \beta} (c_{\alpha\kappa} c_{\alpha\kappa'} c_{\beta m} c_{\beta m'} - 2c_{\alpha\kappa} c_{\alpha m} c_{\beta\kappa'} c_{\beta m'}) \right] \gamma_{\alpha\beta}; \quad (1.136)$$

$${}^3H_{\kappa \rightarrow m, \kappa \rightarrow m} = \varepsilon_m - \varepsilon_\kappa - J_{m\kappa}; \quad (1.137)$$

$${}^3H_{\kappa \rightarrow m, \kappa' \rightarrow m'} = - \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha\kappa} c_{\alpha\kappa'} c_{\beta m} c_{\beta m'} \gamma_{\alpha\beta}, \quad (1.138)$$

где формулы (1.135), (1.136) применимы для нахождения энергий и волновых функций синглетных состояний, а (1.137), (1.138) — триплетных. Отметим, что формулы (1.135) — (1.138) записаны в приближении НДП, т. е.

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \delta_{\mu\lambda} \sigma_{\gamma\sigma} \gamma_{\mu\nu}.$$

Сила осциллятора  $0 \rightarrow s$  электронного перехода, характеризующая его интенсивность, определяется как [27]

$$f_{0s} = 1,085 \cdot 10^{11} E_s |\mu_{0s}|^2, \quad (1.139)$$

где  $E_s$  берется в  $\text{см}^{-1}$ ;  $\mu_{0s} = \langle 0 | \mu | s \rangle$ ;  $\mu$  — электронная составляющая дипольного момента молекулы.

Здесь

$$|\mu_{0s}|^2 = |\mu_{0s}^{(x)}|^2 + |\mu_{0s}^{(y)}|^2 \quad (1.140)$$

и

$$\mu_{0s}^{(q)} = \sqrt{2} \sum_{K \rightarrow m, \gamma} c_{K \rightarrow m}^s \cdot c_{\mu K} \cdot c_{\gamma m} \cdot q_{\gamma}, \quad (1.141)$$

где  $q_{\gamma}(x_{\gamma}, y_{\gamma})$  — координаты атомов.

Z-составляющая момента перехода отсутствует по следующей причине. Любые молекулярные орбитали, между которыми происходит электронный переход (например, верхняя заполненная и нижняя вакантная), представляют линейные комбинации  $2P_z$ -орбиталей; по виду эти МО отличаются друг от друга только коэффициентами разложения. Таким образом, при электронном переходе происходит лишь перераспределение этих коэффициентов разложения, а не изменение вида  $P$ -орбиталей свободных атомов, в связи с чем момент перехода в  $\pi$ -электронном приближении ориентирован в плоскости молекулы и характеризуется только  $x$ - и  $y$ -компонентами. Это не так в неплоских системах при нарушении  $\pi$ -приближения, когда из-за  $\sigma$ - $\pi$ -взаимодействия возникает и  $z$ -компонента момента перехода.

Важной характеристикой при анализе природы электронно-возбужденных состояний, а также при химических приложениях является распределение электронной плотности. Матрица плотности возбужденных состояний  $P_{\mu\nu}$  связана с матрицей плотности основного состояния  $P_{\mu\nu}^0$  следующим образом:

$${}^1,3P_{\mu\nu} = {}^1,3P_{\mu\nu}^0 + \sum_{m, \kappa} ({}^1,3c_{K \rightarrow m})^2 (c_{\mu K} c_{\gamma \kappa} - c_{\mu m} c_{\gamma m}). \quad (1.142)$$

Диагональные матричные элементы матрицы плотности представляются в методе ППП  $\pi$ -электронные заряды на атомах.

## 1.6. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Для нахождения колебательных уровней энергии и соответствующих волновых функций необходимо решить уравнение Шредингера (1.77)

$$[\hat{T}_R + \epsilon_i(\vec{R})] |i\{n\}\rangle = E_{in} |i\{n\}\rangle. \quad (1.143)$$

Решение этого уравнения, так же как и электронного, удастся найти в аналитическом виде лишь с помощью ряда приближений. Во-первых, предполагается, что при обычных температурах молекулы находятся в состоянии теплового равновесия и совершают малые колебания, т. е. амплитуды отклонения ядер от положения равновесия много меньше межатомных расстояний. В случае малых колебаний функцию  $\varepsilon_i(R)$  можно записать в виде ряда Тейлора

$$\varepsilon_i(R) = \varepsilon_i(R_0) + \sum_a \frac{\partial \varepsilon_i(R)}{\partial R_a} (R_a - R_0) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 \varepsilon_i(R)}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} (R_\alpha - R_0)(R_\beta - R_0) + \dots \quad (1.144)$$

Второй член разложения равен нулю, так как в равновесном положении электронная энергия  $\varepsilon_i$  имеет экстремум. Члены, начиная с четвертого, обычно отбрасываются, что соответствует гармоническому приближению (смысл термина «гармонический» будет объяснен ниже) [39]. На следующем этапе вместо смещений атомов, выраженных через декартовы (естественные) координаты ( $\{R_\alpha - R_0\}$ ), вводятся нормальные координаты:

$$Q_\mu = \sum_a L_{\mu a} (\{R_a - R_0\}). \quad (1.145)$$

Важным свойством нормальных координат является то, что при любом нормальном колебании все атомы колеблются с одинаковой частотой, причем фазы колебаний всех атомов тоже одинаковы.

Это говорит о том, что в реально наблюдаемых спектрах проявляются именно нормальные колебания.

Матрица преобразования  $L_{\mu a}$  называется матрицей форм колебаний; для каждого нормального колебания она дает соотношение всех амплитуд, с которыми изменяются естественные координаты.

Очень ценным свойством нормальных координат является то, что их введение приводит к разделению переменных уравнения (1.138), которое приобретает квадратичный вид и распадается на  $3M-6$  уравнений ( $M$  — число атомов в молекуле):

$$\sum_a \left( \frac{\hbar^2}{M_a} \frac{\partial^2}{\partial Q_a^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_i(Q)}{\partial Q_a^2} Q_a^2 \right) |n_a(Q)\rangle = F_{in} |n_a(Q)\rangle. \quad (1.146)$$

В классической механике подобными уравнениями описываются физические системы с одной степенью свободы, имеющие минимум энергии при некотором значении координаты, например осциллирующий пружинный маятник.

Если потенциальную энергию такого маятника (осциллятора) аппроксимировать параболической функцией

$$V_x = \frac{1}{2} \kappa x^2 \left( \text{сравним с } \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial Q^2} Q^2 \right), \quad \text{то осциллятор}$$

будет совершать колебания по гармоническому закону

$$x(t) = A \cos(\omega t + \varphi), \quad (1.147)$$

где  $\omega$  — частота колебаний;  $\varphi$  — начальная фаза.

В связи с этим квантовая система с одной степенью свободы, имеющая минимум энергии при некотором значении (нормальной) координаты и совершающая гармонические колебания, называется гармоническим осциллятором.

Например, двухатомная молекула может быть описана как гармонический осциллятор, причем в этом случае нормальная координата  $Q$  совпадает с естественной  $R - R_0$ .

Таким образом, (1.146) представляет 3М-6 уравнений Шредингера для стационарных состояний гармонического осциллятора. Нахождение решений этого уравнения описано в любом курсе квантовой механики.

Собственные значения энергии состояний гармонического осциллятора получаются в виде

$$E_\alpha = \hbar \omega_\alpha \left( n_\alpha + \frac{1}{2} \right), \quad (1.148)$$

где  $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$  — колебательное квантовое число;  $\omega_\alpha$  — частота колебаний осциллятора, а собственные функции

$$|n_\alpha(Q)\rangle = A_{n_\alpha} \exp\left(-\frac{1}{2} \beta_\alpha Q_\alpha^2\right) H_{n_\alpha}, \quad (1.149)$$

где  $A_{n_\alpha}$  — нормировочный множитель, равный

$$\left( \frac{V \bar{\beta}_\alpha}{V \bar{\pi} \cdot 2^n \cdot (n_\alpha)!} \right)^{1/2};$$

$H_{n_\alpha}$  — полином Чебышева — Эрмита степени  $n_\alpha$  относительно  $Q_\alpha$ ;  $\beta_\alpha = 4\pi\mu_\alpha\omega_\alpha$ ;  $\mu_\alpha$  — приведенная масса осциллятора.

На рис. 1.10 показаны потенциальная кривая, энергетические уровни и несколько собственных функций гармонического осциллятора.

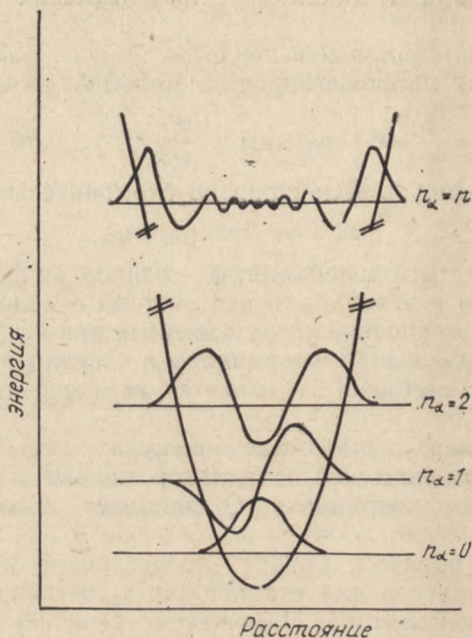


Рис. 1.10. Собственные значения и собственные волновые функции гармонического осциллятора

В тех случаях, когда необходимо учесть более высокие члены разложения, т. е. колебания не являются гармоническими, вводится в рассмотрение ангармонический осциллятор. Наиболее распространенный прием — использование в качестве  $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial Q^2} Q^2$  потенциала Морза [23]

$$U(Q) = D(1 - e^{-\alpha Q}), \quad (1.150)$$

где  $D$  — энергия диссоциации связи;  $\alpha$  — постоянная, связанная с силовой постоянной (в атомных единицах  $\alpha \simeq 1$ ). Можно показать, раскладывая экспоненту в ряд, что в случае малых колебаний формула Морза переходит

дит в уравнение параболы, т. е. описывает гармонический осциллятор.

Собственные значения и собственные функции осциллятора Морза имеют вид [40]

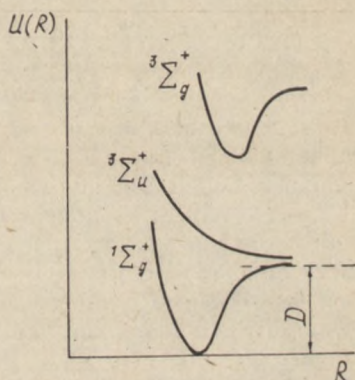
$$E'_{n_x} = -D + \hbar\omega_x \left\{ \left( n_x + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{\xi} \left( n_x + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}; \quad (1.151)$$

$$|n_x\rangle = A_1 y^{\beta/2} e^{-y/2} {}_1F_1(a, c; y), \quad (1.152)$$

где  ${}_1F_1(a, c; y)$  — гипергеометрическая функция;  $y = \xi e^{-\alpha x}$ ;  $\xi = 2R_0 \sqrt{2MD/n_x}$ ;  $x \doteq R_0(R - R_0)^{-1}$ ;  $\mu$  — приведенная масса осциллятора;  $\beta^2 = -2MDR_0^2/\hbar^2$ ;  $\beta^2 > 0$ ;  $c = 2\beta/\alpha$ ;  $\gamma^2 = 2MDR_0^2/\hbar^2$ ;  $a = \frac{c}{2} - \frac{\gamma}{2}$ . Значение  $A_1$  фиксируется условием нормировки.

Необходимо отметить, что в общем случае разным электронным состояниям соответствуют различные зависимости  $\varepsilon_i(R)$ , поэтому в разных электронных состояниях ядра движутся в разных потенциальных полях. Например, на рис. 1.11 приведена типичная диаграмма по-

Рис. 1.11. Потенциальные кривые возбужденных синглетного ( $^1\Sigma_g^+$ ) и триплетных состояний двухатомной молекулы с энергией диссоциации  $D$



тенциальных кривых  $\varepsilon_i(R)$ , соответствующих разным электронным состояниям двухатомной молекулы. Поскольку потенциальные кривые в разных электронных состояниях могут характеризоваться различными формами, то это приведет к разным частотам колебаний в этих электронных состояниях.

Вследствие того, что (1.146) является системой независимых уравнений, полная колебательная волновая

функция представляется в виде произведения функций отдельных осцилляторов:

$$|n\rangle = \prod_{\alpha} |n_{\alpha}\rangle, \quad (1.153)$$

а энергия колебательного состояния —

$$E = \sum_{\alpha} E_{\alpha}. \quad (1.154)$$

Из (1.153) и (1.154) следует, что в силу независимости нормальных осцилляторов можно — для каждого из них ввести потенциальные кривые. В то же время следует иметь в виду, что в общем случае в каждом электронном состоянии существует своя система нормальных координат, т. е. не всегда можно говорить о потенциальных кривых осциллятора в разных электронных состояниях. В таких случаях говорят о перепутывании нормальных координат, а именно «новая» система нормальных координат  $Q'$  выражается через «старую» как

$$Q' = IQ + \Delta Q, \quad (1.155)$$

где  $\Delta Q$  — сдвиг равновесного положения осциллятора;  $I$  — матрица поворота «старой» системы нормальных координат.

Можно показать [18], что при малом изменении силовой постоянной  $\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial Q^2}\right)$  при электронном возбуждении перепутыванием нормальных координат можно пренебречь; в дальнейшем изложении мы будем использовать это предположение.

Таким образом, в используемом нами приближении многоатомная молекула представляется в виде совокупности нормальных осцилляторов, аналогичных двухатомным молекулам, причем электронное возбуждение не приводит к потере индивидуальных свойств осцилляторов.

## 1.7. ВЕРОЯТНОСТИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ. ВИБРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ

### 1.7.1. Вибронная структура разрешенных электронных переходов

Образование спектра многоатомной молекулы (будем пока в целях определенности говорить о поглощении)

обусловлено переходами между электронно-колебательными (вибронными) состояниями. Энергетическое положение спектральной линии определяется правилом частот Бора, а интенсивность линий пропорциональна вероятности соответствующего квантового перехода, т. е. квадрату матричного элемента оператора дипольного момента молекулы между соответствующими состояниями (см. подразд. 1.3). Рассмотрим переход из  $n$ -го колебательного уровня основного электронного  $S_0$ -состояния на  $m$ -й колебательный уровень электронно-возбужденного  $S_i$ -состояния (см. рис. 1.2). Вероятность этого перехода пропорциональна квадрату следующего матричного элемента:

$$\langle \varphi_0 \chi_{0n} | \mu | \varphi_i \chi_{in} \rangle \equiv \langle 0 \{n\} | \mu | i \{m\} \rangle, \quad (1.156)$$

где  $\varphi$  — электронные, а  $\chi$  — колебательные волновые функции.

Здесь  $\mu = \mu_e + \mu_n$ , где  $\mu_e$  — электронная составляющая

$$\mu_e = \sum_i e_i r_i - \quad (1.158)$$

полного оператора дипольного момента молекулы;

$$\mu_n = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e R_{\alpha} - \quad (1.159)$$

ядерная составляющая.

Учитывая (1.151) и (1.78) для (1.150) получаем

$$\begin{aligned} \langle 0 \{n\} | \mu | i \{m\} \rangle &= \langle 0(r, R) | \mu_e(r) | i(r, R) \rangle + \\ &+ \langle n(R) | \mu_n(R) | m(R) \rangle \langle 0(r, R) | i(r, R) \rangle. \end{aligned} \quad (1.160)$$

Квадрат интеграла  $\langle 0 | \mu_e | i \rangle$  пропорционален вероятности чисто электронного  $S_0 \rightarrow S_i$ -перехода, соответственно  $\langle n | m \rangle$  пропорционален вероятности колебательного  $n \rightarrow m$ -перехода. Отметим, что функции  $|n\rangle$  и  $|m\rangle$  относятся к разным электронным состояниям, т. е. к разным наборам, в связи с чем  $\langle n | m \rangle \neq 0$ . Таким образом, первый член (1.160) описывает электронно-колебательные (вибронные) переходы. Электронные волновые функции принадлежат к одному ортонормированному набору функций, т. е.  $\langle 0 | i \rangle = 0$ . С учетом

этого обстоятельства становится ясно, что второй член (1.160) описывает переходы между колебательными состояниями  $n$  и  $m$  в рамках одного электронного состояния  $S_0$ ; такие переходы обуславливают инфракрасные спектры и данные о них в дальнейшем будем привлекать по мере надобности.

Рассмотрим выражение для вероятности вибронного  $0\{n\} \rightarrow i\{m\}$ -перехода:

$$\begin{aligned} <0(r, R) | M_0(r) | i(r, R) >|^2 | <n(R) | m(R) >|^2 = \\ &= \mu_{0i}^2(R) | <n | m >|^2. \end{aligned} \quad (1.161)$$

Обычно полагают, что

$$\mu_{0i}(R) = \mu_{0i}(R_0) + \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial \mu_{0i}(R)}{\partial R_{\alpha}} \right)_{R_{\alpha}=0} (R_{\alpha} - R_0) + \dots, \quad (1.162)$$

и ограничиваются первым членом разложения, т. е.  $\mu_{0i}(R)$  вычисляются при равновесной геометрии ядер молекул, что соответствует приближению Кондона. В этой ситуации приближение Кондона равнозначно рассмотрению вероятностей вибронных переходов в грубом адиабатическом приближении. Необходимо отметить, что приближение Кондона достаточно хорошо выполняется лишь для разрешенных электронных переходов. Вибронная структура электронного спектра описывается квадратом интеграла наложения колебательных волновых функций электронных состояний, который называется фактором Франка—Кондона  $F_{nm}$ .

$$F_{nm} = | <n | m >|^2. \quad (1.163)$$

Как было показано в 1.6, при переходе к нормальным координатам колебательную волновую функцию следует записать в виде произведения волновых функций отдельных осцилляторов:

$$|n\rangle = \prod_{\mu} |n_{\mu}\rangle. \quad (1.164)$$

Таким образом,

$$F_{nm} = \prod_{\mu, \nu} | <n_{\mu} | m_{\nu} >|^2. \quad (1.165)$$

Расчет факторов Франка—Кондона является центральной задачей теории вибронных спектров молекул и достаточно сложен, поскольку, как уже упоминалось в

1.6, в разных электронных состояниях ядерные подсистемы могут различаться равновесным положением, частотами колебаний и самими системами нормальных координат. Однако для большого числа сложных органических молекул их геометрия и частоты колебаний мало изменяются при электронном возбуждении, поэтому будем полагать, что при электронном возбуждении происходит лишь сдвиг равновесных положений, а изменением частот и перепутыванием нормальных координат можно пренебречь. Отметим только, что существует ряд работ, в которых факторы Франка—Кондона рассчитываются без указанных допущений [41—43].

Удобной в теоретическом и важной в практическом отношении является ситуация низких температур ( $kT \simeq 0$ ), когда молекулы в основном электронном состоянии преимущественно находятся на нулевом колебательном уровне. Используя функции гармонического осциллятора (1.143), для фактора Франка—Кондона получаем [18]

$$| \langle 0 | m \rangle |^2 = y^m (m!)^{-1} \exp(-y), \quad (1.166)$$

где  $m$  — номер колебательного уровня гармонического осциллятора в возбужденном электронном состоянии;

$$y = \frac{\mu \omega^2 \Delta^2}{2\hbar}, \quad (1.167)$$

где  $\Delta = R'_0 - R_0$  (рис. 1.12) — изменение положения равновесия осциллятора при электронном переходе;  $\omega$  — частота колебаний осциллятора;  $\mu = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}$  — приведенная масса осциллятора,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — массы атомов осциллятора.

С функциями осциллятора Морза выражение для  $F_{0m}$  выглядит следующим образом [43]:

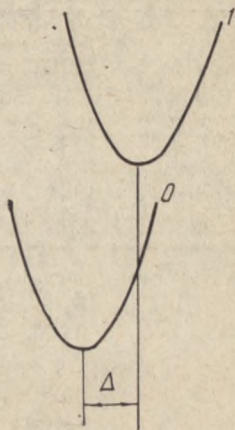


Рис. 1.12. Сдвиг равновесного положения ( $\Delta$ ) осциллятора при электронном переходе  $0 \rightarrow 1$

$$|\langle 0|m\rangle|^2 = \frac{\Gamma(2s-m+1)\Gamma^2(2s-m)}{m!\Gamma(2s-m)\Gamma(2s-m+1)\Gamma(2s)} \times \quad (1.168)$$

$$\xi^{2s} z^{2m-4s} \Gamma^2\left(-m, 2s-m, 2s-m+1; \frac{1}{z}\right),$$

где  $\alpha$  — параметр потенциала Морза ( $\sim 1$  а. е.);  $\xi = e^{\Delta\alpha}$ ;  $z = 1 + \xi/2$ ;  $\Gamma(x)$  — гамма-функция;  $\Gamma(\alpha, \beta, \gamma; x)$  — гипергеометрическая функция;  $s = \frac{4D - \omega}{2\omega}$ ;  $D$  — энергия диссоциации осциллятора (см. рис. 1.11).

Из (1.166) и (1.168) следует, что если возбуждение осциллятора осуществляется не на нулевой колебательный уровень ( $m \neq 0$ ), то при отсутствии сдвига равновесного положения осциллятора при электронном переходе ( $\Delta \rightarrow 0, y \rightarrow 0$ ) факторы Франка—Кондона обращаются в нуль как для гармонического, так и ангармонического осцилляторов. При  $y=0$  отличны от нуля лишь факторы Франка—Кондона типа  $|\langle 0|0\rangle|^2$ , описывающие переход без изменения колебательного квантового числа. Эти выводы имеют фундаментальное значение для спектроскопии многоатомных молекул, поскольку означают, что вибронная структура спектра формируется не всеми нормальными колебаниями (осцилляторами), а только теми, у которых отлична от нуля величина сдвига равновесного положения осциллятора  $\Delta$  (или параметр  $y$ ). Такие колебания ( $y \neq 0$ ) называются оптически активными.

На рис. 1.13 для гармонического осциллятора приведены зависимости  $F_{0n}$  от  $n$  для разных значений  $y$ , из которого видно, что большие значения  $F_{0n}$  характерны для больших значений  $y$  (для  $n > 1$ ). Если допустить, что несколько оптически активных осцилляторов имеют одинаковые значения сдвигов равновесного положения  $\Delta$ , то увеличение  $y$  можно связать с увеличением  $\omega$ . Отсюда следует, что для высокочастотных колебаний факторы Франка—Кондона будут больше, чем для низкочастотных, т. е. высокочастотные колебания будут проявляться в оптическом спектре более активно. Необходимо отметить, что определенные условия на величину интеграла Франка—Кондона накладывает симметрия колебательных волновых функций.

Из теории групп следует [44], что интеграл  $\langle 0|n \rangle$  равняется нулю, если прямое произведение неприводимых представлений, к которым относятся функции  $|0 \rangle$  и  $|n \rangle$ , не содержит полносимметричного представления. Колебательная волновая функция  $|0 \rangle$ , описывающая

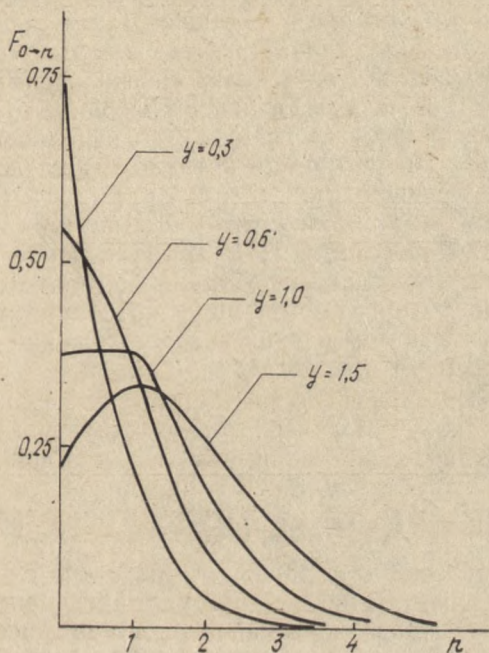


Рис. 1.13. Зависимость факторов Франка—Кондона  $F_{0n}$  от колебательного квантового числа  $n$  в электронно-возбужденном состоянии при различных значениях  $y$

невозбужденное (нулевое) состояние осциллятора, естественно, относится к полносимметричному представлению, так как в нулевом колебательном состоянии молекуле присуща геометрия (и значит, симметрия) равновесного состояния. Таким образом, необходимым условием того, чтобы подынтегральное выражение соответствовало полносимметричному представлению, является полносимметричность колебания  $n$ , поскольку полносимметричное представление можно получить прямым про-

изведением либо полносимметричных, либо неполносимметричных колебаний.

Вероятность электронно-колебательного перехода с нулевого колебательного уровня  $n$  основного электронного состояния, заселенного вследствие температурного распределения, на колебательный уровень  $n'$  электронно-возбужденного состояния также будет обусловлена требованиями симметрии. При этом в соответствии с вышесказанным, если  $|n\rangle$  является полносимметричной функцией, то оптически активное колебание будет также полносимметричным, а если  $|n\rangle$  — неполносимметричная функция, то оптически активные колебания будут неполносимметричными.

Таким образом, колебательная структура разрешенного (для которого  $\langle 0(r, R) | \mu_{эл} | i(r, R) \rangle \neq 0$ ) электронного перехода главным образом формируется высокочастотными полносимметричными колебаниями с отличным от нуля сдвигом равновесного положения соответствующего осциллятора.

Из анализа очень большого количества экспериментальных данных по колебательной структуре электронно-возбужденных состояний был сделан вывод о том, что для класса ароматических соединений оптически активными являются валентные ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) и деформационные ( $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ) колебания углеродного скелета молекулы с частотами соответственно  $\sim 1400$  и  $400 \text{ см}^{-1}$ , причем для многих соединений (например, антрацена) колебательная структура образована одним оптически активным осциллятором с частотой  $1400 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1.14). Отметим, что неполносимметричное деформационное колебание в эксперименте проявляется именно по той причине, что при реальных температурах осциллятор деформационного колебания оказывается заселенным на ненулевой колебательный уровень.

Нетрудно видеть, что в гармоническом приближении вычисление факторов Франка—Кондона упирается в  $y$ . В принципе методы квантовой химии позволяют провести расчет  $\Delta$ , но, во-первых, это очень трудоемкая процедура, и, во-вторых, точность таких расчетов пока неудовлетворительна. Однако применение формулы типа (1.168) позволяет с помощью эксперимента получить данные о значении  $y$  [18]. Предположим, что колебательную структуру электронного спектра формирует один осциллятор (экспериментально такие случаи очень лег-

ко выделяются). Тогда теоретическое отношение интенсивности  $m$ -го вибронного пика к нулевому имеет вид

$$\frac{|\langle S_0 | \mu_{эл} | S_i \rangle|^2 e^{-y} y^m (m!)^{-1}}{|\langle S_0 | \mu_{эл} | S_i \rangle|^2 e^{-y} y^0 (0!)^{-1}} = \frac{y^m}{m!}. \quad (1.169)$$

С другой стороны, это отношение  $\left(\frac{J_m}{J_0}\right)^{\text{эксп}}$  находится из эксперимента, т. е.

$$\left(\frac{J_m}{J_0}\right)^{\text{эксп}} = \frac{y^m}{m!}. \quad (1.170)$$

Таким образом, из экспериментальных данных по колебательной структуре электронных спектров можно

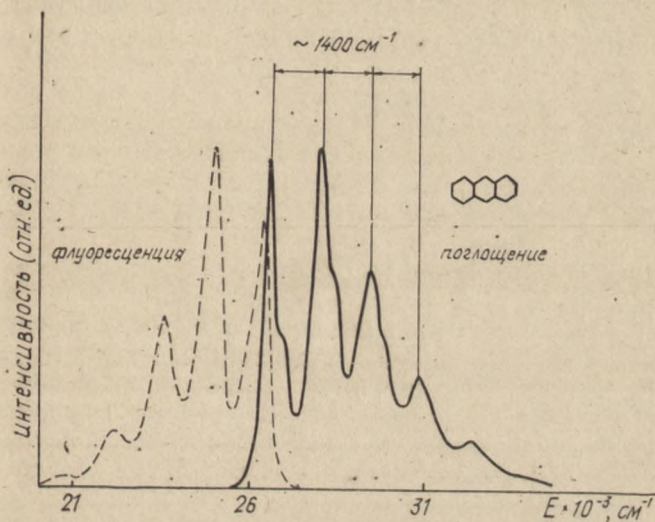


Рис. 1.14. Электронно-колебательные спектры поглощения и флуоресценции антрацена

определить значение  $y$ , которое затем использовать при вычислении факторов Франка—Кондона, причем не только для задач по построению вибронных спектров. (В следующей главе будет показано, что найденные таким образом значения  $y$  используются при вычислении констант скоростей фотофизических процессов). Надо подчеркнуть, что на практике процедура выделения прогрессий (последовательностей вибронных переходов с участием одного осциллятора) достаточно сложная за-

дача, поскольку могут проявляться несколько оптически активных колебаний, различные типы уширений, наложения разных электронных переходов и т. д.

Все же для ароматических соединений было установлено, что для валентных колебаний  $C=C$ -связей с частотой  $1400\text{ см}^{-1}$  значение  $y \simeq 1$ , а для деформационных  $C-C-C$ -колебаний с частотой  $400\text{ см}^{-1}$  значение  $y \simeq 0,5$  [43]. Отметим, что оптически активные колебания и соответствующие значения  $y$  были найдены также и для гетероароматических соединений.

В молекулах ароматических (и гетероароматических) соединений кроме двух вышеуказанных есть еще один тип высокочастотных осцилляторов, соответствующих ангармоническим колебаниям  $C-H$ -связей (с начальной частотой  $\omega \sim 3000\text{ см}^{-1}$ ). Было установлено [43], что значения  $y$   $C-H$ -колебаний близки к нулю, и эти колебания поэтому не являются оптически активными.

Введение крайне ограниченного (1—2) числа оптически активных колебаний (осцилляторов) позволяет применять при рассмотрении оптических свойств молекул потенциальные кривые двухатомных молекул, что очень удобно для наглядной интерпретации многих внутримолекулярных процессов.

Дальнейшее рассмотрение мы будем преимущественно проводить в предлагаемой трехосцилляторной модели, которая позволяет выявить основные оптические свойства ароматических и гетероароматических молекул.

Рассмотрим еще один вывод, вытекающий из рис. 1.13. Видно, что с увеличением  $y$  (т. е.  $\Delta$ ) рост  $n$  приводит к росту фактора Франка—Кондона оптически активного осциллятора. Рассматривая этот результат совместно с рис. 1.2, можно прийти к выводу, что при возбуждении наиболее вероятен вертикальный электронный переход, т. е. в процессе поглощения электрон переходит в возбужденное состояние, в первоначальный момент времени обладающее такой же геометрической конфигурацией ядер, как и основное электронное состояние. Рассмотренные утверждения составляют содержание принципа Франка—Кондона — одного из главных принципов теории электронно-колебательных спектров.

В заключение этого раздела отметим, что большая библиография по расчету распределения интенсивностей в электронно-колебательных спектрах приведена в монографии Л. А. Грибова [16].

### 1.7.2. Колебательная структура запрещенных электронных переходов

В предыдущем параграфе был рассмотрен вопрос о колебательной структуре разрешенного электронного перехода, т. е. мы полагали, что  $\mu_{0i}(R_0) \neq 0$ . В то же время такая ситуация не является общей. В частности, в приближении Кондона запрещены переходы между электронными состояниями одинаковой симметрии. Это обусловлено тем, что оператор дипольного момента  $\mu$  антисимметричен, а интеграл  $\mu_{ik}$  отличен от нуля, только если подынтегральное выражение является четной функцией, что реализуется лишь в случае разной симметрии комбинирующих электронных состояний. Запрещенные (т. е.  $\mu_{0i}(R_0) = 0$ ) электронные переходы часто присущи и несимметричным молекулам и обусловлены малым перекрытием волновых функций начального и конечного электронных состояний. Отметим, что запрет по симметрии не является абсолютно строгим в реальных ситуациях, поскольку внешние возмущения, например межмолекулярные взаимодействия, часто понижают симметрию, что может приводить к некоторому разрешению переходов.

В данном параграфе мы рассмотрим внутримолекулярные причины разрешения запрещенных в приближении Кондона электронных переходов, в основном следуя [45].

Для описания этого эффекта разработаны два теоретических подхода: теория Герцберга—Теллера и теория нарушения приближения Борна—Оппенгеймера.

В начале рассмотрим теорию Герцберга—Теллера. Поскольку для запрещенного перехода  $\mu_{0i}(Q_0) = 0$ , то следует обратить внимание на второй член разложения

$\mu_{0i}(Q)$ , а именно на  $\left( \frac{\partial \mu_{0i}(Q)}{\partial Q_\alpha} \right)_{Q_\alpha=0}$ , где

$$\mu_{0i}(Q) = \langle i(Q_\alpha, r_i) | \sum e r_j | 0(Q_\alpha, r_i) \rangle; \quad (1.171)$$

$Q_\alpha$  — нормальные координаты;  $\{r_j\}$  — координаты электронов;  $0(r_i, Q_\alpha)$  и  $i(r_i, Q_\alpha)$  — начальная и конечная электронные волновые функции адиабатического приближения [типа (1.78)].

Дифференцируя интеграл (1.171) по  $Q_\alpha$ , приходим к выражению

$$\frac{\partial \mu_{0i}(Q_a, r_i)}{\partial Q_a} = \left\langle \frac{\partial i(Q_a, r_i)}{\partial Q_a} \left| \sum_j e_j r_j \right| 0(r_i, Q_a) \right\rangle + \\ + \left\langle i(Q_a, r_i) \left| \sum_j e_j r_j \right| \frac{\partial 0(Q_a, r_i)}{\partial Q_a} \right\rangle. \quad (1.172)$$

Необходимые для вычисления этого выражения функции  $|0\rangle$ ,  $|i\rangle$  представим в виде разложения по теории возмущений:

$$|i(Q_a, r_i)\rangle = |i(Q_a^0, r_i)\rangle + \\ + \sum_{m \neq i} \frac{V_{mi} |m(Q_a^0, r_i)\rangle}{E_i(Q_a^0, r_i) - E_m(Q_a^0, r_i)}, \quad (1.173)$$

где  $|i(Q_a^0, r_i)\rangle$ ;  $|m(Q_a^0, r_i)\rangle$  — волновые функции равновесной конфигурации молекулы (функции грубого адиабатического приближения);  $V_{mi}$  — матричные элементы оператора взаимодействия невозмущенных состояний  $|i(Q_a^0, r_i)\rangle$  и  $|m(Q_a^0, r_i)\rangle$ ;  $E_i(Q_a^0, r_i)$  и  $E_m(Q_a^0, r_i)$  — электронные энергии, соответствующие функциям  $|i_0\rangle$  и  $|m_0\rangle$ .

Разложим полный электронный гамильтониан  $\hat{H}(\vec{Q}_a, \vec{r}_i)$  в ряд относительно равновесного значения  $Q_a^0$ :

$$\hat{H}(Q_a, r_i) = H(Q_a^0, r_i) + \sum_a \left( \frac{\partial H(Q_a, r_i)}{\partial Q_a} \right)_{Q_a=0} (Q_a - Q_a^0) + \dots \quad (1.174)$$

Ясно, что функции  $|m(Q_a^0, r_i)\rangle$ ,  $|i(Q_a^0, r_i)\rangle$  являются собственными функциями оператора  $\hat{H}(Q_a^0, r_i)$ , а оператором взаимодействия состояний  $|m_0\rangle$  и  $|i_0\rangle$  является второй член разложения (1.174), на деле представляющий оператор электронно-колебательного взаимодействия, поскольку остальные члены полного гамильтониана (1.58) от  $Q$  не зависят.

Таким образом,

$$V_{mi} = \langle m(Q_a^0, r_i) | \left( \frac{\partial H(Q_a, r_i)}{\partial Q_a} \right)_{Q_a=0} | i(Q_a^0, r_i) \rangle. \quad (1.175)$$

Аналогичным образом получается выражение для волновой функции основного состояния  $|0(Q_a^0, r_i)\rangle$ .

Подставляя разложения  $|i\rangle$  и  $|0\rangle$  в (1.171), получим общее выражение для матричного элемента электронно-колебательного перехода  $0\{0\} \rightarrow i\{m\}$ :

$$\mu_{00}^{im} = \mu_{0i}(Q_\alpha) \langle 0|m\rangle + \langle \mu|Q_\alpha|0\rangle \left[ \sum_n \frac{V_{ni}\mu_{0n}}{E_i - E_n} + \sum_{\kappa \neq 0} \frac{V_{\kappa 0}\mu_{\kappa i}}{E_0 - E_\kappa} \right], \quad (1.176)$$

где первый член соответствует приближению Кондона и описывает электронно-колебательную структуру разрешенного электронного перехода. Второй член разложения представляет общее выражение матричного элемента электронно-колебательного перехода, запрещенного в приближении Кондона; он позволяет понять и объяснить появление электрического дипольного поглощения в том месте спектра, которое соответствует запрещенному электронному переходу (эффект Герцберга—Теллера).

Отметим, что для практических целей удобнее матричные элементы  $V_{\kappa i}$  выражать не через оператор  $\left(\frac{\partial H}{\partial Q_\alpha}\right)_{Q_\alpha=0}$ , а через оператор  $\frac{\partial}{\partial Q_\alpha}$ . Это достигается с

использованием теоремы Гельмана — Феймана [27, 45] согласно которой

$$\begin{aligned} \langle \kappa(Q_\alpha^0, r_i) | \left(\frac{\partial H}{\partial Q_\alpha}\right)_{Q_\alpha=0} | l(Q_\alpha^0, r_i) \rangle &= [E_l(Q_\alpha^0) - \\ &- E_\kappa(Q_\alpha^0)] \times \langle \kappa(Q_\alpha, r_i) | \frac{\partial}{\partial Q_\alpha} | l(Q_\alpha, r_i) \rangle + \\ &+ \left(\frac{\partial E_l(Q_\alpha)}{\partial Q_\alpha}\right)_{Q_\alpha=0} \delta_{\kappa l}, \end{aligned} \quad (1.177)$$

следовательно,

$$\frac{V_{ni}}{E_i - E_n} = \langle n(Q_\alpha, r_i) | \frac{\partial}{\partial Q_\alpha} | i(Q_\alpha, r_i) \rangle; \quad (1.178)$$

$$\frac{V_{\kappa 0}}{E_0 - E_\kappa} = \langle \kappa(Q_\alpha, r_i) | \frac{\partial}{\partial Q_\alpha} | 0(Q_\alpha, r_i) \rangle. \quad (1.179)$$

В формуле (1.176)  $V_{ni}$  описывает взаимодействие  $n$ -го и  $i$ -го электронно-возбужденных состояний, а  $V_{\kappa 0}$  — основного и  $\kappa$ -го возбужденного электронных состояний. Известно (во многом благодаря квантово-химическим

расчетам), что энергетическая щель  $E_\kappa - E_0$  во много раз больше щели  $E_n - E_i$  (для многоатомных органических молекул  $E_\kappa - E_0 \geq 20000 \text{ см}^{-1}$ ), в связи с чем обычно полагают, что  $V_{\kappa 0} [E_\kappa - E_0]^{-1} \simeq 0$ .

Таким образом, матричный элемент запрещенного  $S_0 \rightarrow S_i$ -перехода приобретает следующий вид:

$$\mu_{00}^{im} = \langle m | Q_\alpha | 0 \rangle \sum_{n \neq i} \frac{V_{ni}}{E_i - E_n} \mu_{0n}. \quad (1.180)$$

Об интенсивности такого  $S_0 \rightarrow S_i$ -перехода (запрещенного по симметрии, но индуцируемого электронно-колебательным взаимодействием) говорят, что она заимствуется из разрешенных  $S_0 \rightarrow S_n$ -переходов.

Отметим, что из (1.174) следует, что направление поляризации индуцируемого перехода определяется поляризацией переходов, из которых заимствуется интенсивность.

Рассмотрим вопрос о типах колебаний, индуцирующих запрещенный по симметрии переход. Для этого необходимо определить типы колебаний  $Q_\alpha$ , для которых  $V_{ni} \neq 0$ . Ясно, что отличие от нуля интеграла  $V_{ni}$  требует симметричности подынтегрального выражения. Можно показать, что свойства симметрии оператора  $\frac{\partial H}{\partial Q_\alpha}$  и

нормального колебания  $Q_\alpha$  совпадают [45]. Учитывая, что основное состояние полносимметрично, а  $S_n$ -состояние, поскольку  $\langle S_0 | \mu_{эл} | S_n \rangle \neq 0$ , нет, то для того, чтобы подынтегральное выражение было полносимметричным, индуцирующее колебание  $Q_\alpha$  должно быть неполносимметричным. Таким образом, электронно-колебательное взаимодействие между разрешенным и запрещенным по симметрии электронными состояниями осуществляется посредством неполносимметричных колебаний.

В заключение этого раздела отметим, что в общем случае электронно-колебательный спектр может состоять из спектра разрешенных электронных переходов (с колебательной структурой, обусловленной полносимметричными колебаниями), наложенного на него спектра переходов, индуцируемых неполносимметричными колебаниями, а также спектра, обусловленного более тонкими эффектами, например возбуждением нескольких типов колебаний или мультипольным излучением.

Совершенно кратко обсудим теорию нарушения приближения Борна—Оппенгеймера [45], в которой исходят из того, что точную волновую функцию  $\psi_n(\vec{Q}_\alpha, \vec{r}_i, E_n)$  можно в рамках теории возмущений разложить в ряд по адиабатическим (невозмущенным) функциям  $\varphi(\vec{Q}_\alpha, \vec{r}_i, E_n)$ . При этом в качестве возмущения рассматривается, естественно, оператор кинетической энергии ядер. Для основного состояния молекулы с полной энергией  $E_0$  имеем

$$\begin{aligned} \psi(Q_\alpha, r_i, E_0) &= \varphi(Q_\alpha, r_i, E_0) + \\ &+ \sum_{m \neq 0} \sum_{\alpha} H_{m0} \varphi(Q_\alpha, r_i, E_0), \end{aligned} \quad (1.181)$$

где

$$H_{m0} = \frac{\iint \varphi_m(Q_\alpha, r_i, E_m) \left[ -\frac{\partial^2}{\partial Q_\alpha^2} \right] \varphi_0(r_i, Q_\alpha, E_0)}{E_0 - E_m} dq. \quad (1.182)$$

Аналогично записывается точная волновая функция возбужденного состояния  $S_i$ .

С использованием (1.181), (1.182), аналогично рассмотрению в теории Герцберга—Теллера, получаем выражение для матричного элемента  $\mu_{0i}$ . Все выкладки имеются в [45] и мы на них останавливаться не будем. Отметим только существенный результат: в разложении  $\mu_{0i}$  два члена будут соответствовать результату теории Герцберга—Теллера, а два члена представляют поправку, связанную с учетом неадиабатичности. Таким образом, поправки теорий Герцберга—Теллера и нарушения приближения Борна—Оппенгеймера аддитивны. В [45] утверждается, что поправки теории Герцберга—Теллера должны играть преобладающую роль.

В заключение отметим, что все формулы в принципе применимы также и для расчета электронно-колебательной структуры спектра излучения.

Однако практически это осуществить сложнее, поскольку в излучении могут проявиться другие осцилляторы, информация о которых значительно беднее, чем для осцилляторов, активных в поглощении.

# Глава II

## ПРОЦЕССЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

### 2.1. ОБЩАЯ СХЕМА ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В данной главе рассматривается вопрос о преобразовании энергии поглощенного фотона в сложных молекулярных системах. Главное внимание обращается на процессы дезактивации электронно-возбужденных состояний, т. е. на процессы, приводящие к понижению электронной энергии возбуждения. Дезактивационные процессы могут быть обусловлены как внутри-, так и межмолекулярными взаимодействиями. В дальнейшем будем рассматривать в основном первый из этих типов процессов, поскольку межмолекулярные взаимодействия чаще лишь видоизменяют процессы дезактивации молекул, а сам принцип механизма дезактивации определяется особенностями внутримолекулярных взаимодействий.

По своей природе дезактивационные процессы бывают излучательными и безызлучательными. Более подробно эти два типа процессов будут исследованы в последующих разделах, сейчас же дано лишь краткое их определение. Спонтанное излучение молекул, сопровождающее переход между двумя электронными состояниями, называется люминесценцией, при этом излучательный переход  $S_i \rightarrow S_0$  есть флуоресценция, а  $T_1 \rightarrow S_0$  — фосфоресценция. Под процессами безызлучательной дезактивации понимаются неоптические (не сопровождающиеся непосредственно излучением фотона) переходы между электронными состояниями, при которых разница в электронных энергиях полностью или частично передается ядрам и реализуется в колебательном движении.

В научной литературе сейчас наиболее широко употребляется термин «процессы безызлучательной конверсии», которым также будем пользоваться в дальнейшем

изложении. Безызлучательный переход между состояниями одной мультиплетности называется внутренней конверсией, между состояниями разной мультиплетности — интеркомбинационной конверсией. Безызлучательный переход в основное электронное состояние часто называют деградацией.

Отношение числа испущенных фотонов к общему числу поглощенных есть квантовый выход люминесценции ( $\gamma$ ). Можно показать, что для двухуровневой системы в отсутствие любых других, кроме флуоресценции и безызлучательной конверсии, процессов квантовый выход  $\gamma$  равен

$$\gamma = k_r[k_r + k_{nr}]^{-1}, \quad (2.1)$$

где  $k_r$  — вероятность радиационного перехода;  $k_{nr}$  — вероятность процесса безызлучательной конверсии.

Часто также используется понятие энергетического выхода люминесценции ( $\Gamma$ ). Это отношение испущенной в процессе свечения энергии к поглощенной за такое же время. Можно показать [1], что

$$\Gamma = \frac{\bar{\nu}_L}{\bar{\nu}_B} \gamma, \quad (2.2)$$

где  $\hbar \bar{\nu}_L$  и  $\hbar \bar{\nu}_B$  — средние энергии испускаемого и поглощаемого квантов соответственно. При монохроматическом возбуждении  $\bar{\nu}_B = \nu_B$  и при независимости формы полосы флуоресценции от  $\nu_B$  можно прийти к следующему выражению:

$$\Gamma = \gamma \nu_L \nu_B^{-1} = \bar{\gamma} \bar{\nu}_L \lambda_B. \quad (2.3)$$

Ясно, что в отсутствие процессов конверсии квантовый выход флуоресценции равнялся бы единице. Таким образом, экспериментальным подтверждением существования безызлучательной дезактивации служат измерения квантового выхода флуоресценции, который обычно оказывается меньше единицы. Явление уменьшения квантового выхода флуоресценции под действием каких-либо внутренних или внешних факторов носит название тушения флуоресценции. В оптически возбужденных электронных состояниях могут происходить химические или структурные изменения; такие процессы носят название фотохимических, в отличие от процессов, не приводящих к изменениям подобного плана и называемых фотофизи-

ческими. Флуоресценция, фосфоресценция, интеркомбинационная и внутренняя конверсии — это фотофизические процессы. Особенностью этих четырех процессов является наличие двух электронных состояний, начального и конечного по отношению к фотофизическому процессу. В то же время известен еще один тип фотофизических процессов, протекающий в рамках одного электрон-

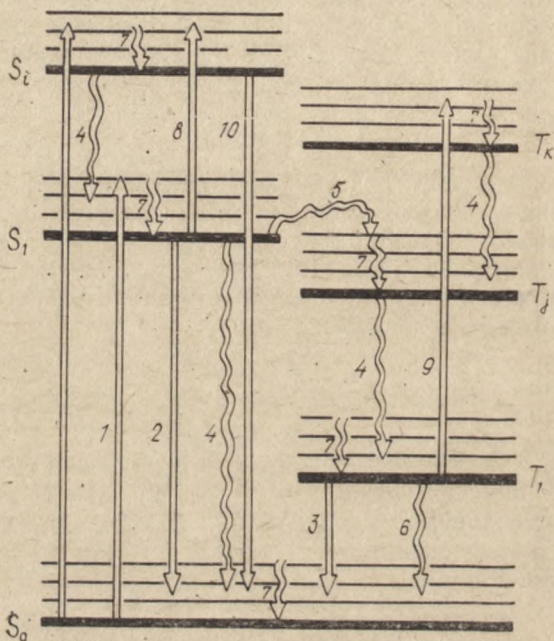


Рис. 2.1. Типичная схема фотофизических процессов в многоатомной молекуле: 1 — поглощение; 2 — флуоресценция; 3 — фосфоресценция; 4 — внутренняя конверсия; 5 — синглет-триплетная конверсия; 6 —  $T_1 \rightarrow S_0$ -конверсия; 7 — колебательная релаксация; 8 —  $S_i \rightarrow S_1$ -поглощение; 9 — триплет-триплетное поглощение; 10 — люминесценция из высших электронно-возбужденных состояний

ного состояния. Это колебательная релаксация — процесс установления равновесного распределения энергии по колебательным уровням электронно-возбужденного состояния вследствие взаимодействия со средой. При этом избыток над равновесным значением колебательной энергии в электронно-возбужденном состоянии передает-

ся в среду и фактически тратится на ее нагревание. В изолированной молекуле, не взаимодействующей с внешней средой, также возможен процесс подобного плана, а именно перераспределение колебательной энергии по колебательным степеням свободы (по нормальным колебаниям или осцилляторам), обусловленный внутримолекулярными взаимодействиями (ангармонизмом колебаний).

Такие процессы называются внутримолекулярным колебательным перераспределением, они в отличие от колебательной релаксации не всегда приводят к установлению равновесного распределения колебательной энергии по колебательным степеням свободы.

На рис. 2.1 изображена типичная общая схема фотофизических процессов, протекающих в многоатомных молекулах после поглощения кванта света.

Основная задача, которая стоит перед исследователями в области фотофизики многоатомных молекул, заключается в нахождении закономерностей связи фотофизических процессов со строением молекул.

### 2.1.1. Флуоресценция

В природе существует множество видов свечения, например с древности известно свечение нагретого тела, называемое сейчас тепловым излучением. В то же время уже несколько столетий изучается другой тип свечения, не связанный с нагреванием. Это люминесценция — свечение предварительно облученного светом объекта. Чем же отличается люминесценция от других типов свечения?

Тепловое испускание — это процесс по своей сути равновесный, поскольку осуществляется нечерным телом, находящимся при определенной температуре в равновесном состоянии. При внешнем воздействии, например при облучении светом, т. е. при фотовозбуждении, термодинамическое равновесие нарушается и на фоне теплового испускания может возникнуть излучение, обусловленное внешним возмущением и зависящее также от начального состояния. Именно такое превышение испускательной способности тел для заданного спектрального интервала над его испускательной способностью при равновесии Е. Видеман в 1888 г. назвал люминесценцией. Хотя в этом определении Е. Видеман правильно выделил принципиальную черту люминесценции — неравновесный

характер излучения, но оно было неполно. Неравновесность излучения также характерна для рассеяния света, комбинационного рассеяния, излучения Вавилова—Черенкова и т. д.

Законченное определение люминесценции было дано С. И. Вавиловым. Он показал, что отличие люминесценции от других типов неравновесного испускания заключается в том, что она осуществляется и после выключения внешнего возбуждения. Все же остальные типы неравновесного свечения (рассеяние и т. д.) происходят лишь во время действия возбуждения и практически мгновенно исчезают после выключения его. Из этого следует, что люминесценция обусловлена спонтанными переходами, тогда как рассеяние и т. п. — вынужденными переходами.

Согласно определению С. И. Вавилова «люминесценция есть избыток над температурным испусканием тела в том случае, если этот избыток обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний» [3]. Определение С. И. Вавилова имеет принципиальное значение, поскольку позволяет четко отделить люминесценцию от всех других процессов испускания. В свое время именно благодаря применению этого определения С. И. Вавиловым (1933) была правильно определена суть свечения солей урана при облучении жесткими  $\gamma$ -квантами и показано, что это не люминесценция, а новый тип свечения (излучение Вавилова—Черенкова). Известны и другие примеры, когда именно применение определения С. И. Вавилова позволило сразу решить вопрос о природе наблюдаемого свечения [3].

Таким образом, полное испускание тел делится на три принципиально различных типа: равновесное тепловое испускание, вынужденное испускание и люминесценция, и исследование характеристик люминесценции следует проводить с учетом того обстоятельства, что в эксперименте могут проявляться все три вышеназванных типа свечения.

Выражения для квантового выхода флуоресценции с учетом фона теплового испускания получены Б. И. Степановым [3]. Было показано, что для люминесценции в видимой области (электронные переходы в многоатомных молекулах) и при обычных температурах влиянием теплового фона можно пренебречь. В обычных экспериментальных условиях изучения люминесценции можно

также пренебречь вынужденным испусканием [3]. Таким образом, правомерно использование (2.1) для  $\gamma$  и в реальных условиях эксперимента.

Наряду с  $\gamma$  важной характеристикой люминесценции является интенсивность.

Обычно полагают, что затухание интенсивности флуоресценции описывается экспоненциальным законом

$$I(t) = I_0 \exp(-Kt), \quad (2.4)$$

где  $I_0$  — интенсивность флуоресценции в момент выключения возбуждения;  $I(t)$  — в момент  $t$ ;  $K$  — полная вероятность распада возбужденного состояния, т. е.

$$K = k_r + k_{nr}, \quad (2.5)$$

где  $k_r$  и  $k_{nr}$  имеют тот же смысл, что и в (2.1). В дальнейшем будем, как это принято в молекулярной люминесценции и фотохимии,  $k_r$  называть константой скорости радиационного распада, а  $k_{nr}$  — константой скорости процесса безызлучательной конверсии.

Необходимо отметить, что экспоненциальность закона распада может нарушаться в конкретных ситуациях, на что указано в работе В. Г. Плотникова и Г. Г. Коноплева [46].

Вводя промежуток времени  $\tau$ , в течение которого интенсивность флуоресценции падает в  $e$  раз, перепишем (2.4) в виде

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.6)$$

Введенная таким образом постоянная затухания, определяемая в эксперименте, носит название времени жизни или длительности флуоресценции. Нетрудно видеть, что

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} = k_r + k_{nr}, \quad (2.7)$$

где  $\tau_r$ , называемая радиационным или естественным временем жизни, характеризует длительность (время жизни) возбужденного состояния, обусловленную спонтанными переходами в отсутствие процессов безызлучательной конверсии.

Приведем два полезных соотношения:

$$\tau = [k_r + k_{nr}]^{-1}; \quad (2.8)$$

$$\tau_r = k_r^{-1} = \tau \gamma^{-1}. \quad (2.9)$$

позволяющих по измеренным значениям  $\gamma$  и  $\tau$  определить константы  $k_r$  и  $k_{nr}$ .

### 2.1.1.1. Закон Стокса—Ломмеля

В 1852 г. Дж. Стокс сформулировал правило, связывающее расположение частоты линии поглощения  $\nu_1$  и линии люминесценции  $\nu_2$ :

$$\nu_2 \leq \nu_1 \quad (2.10)$$

Правило Стокса означает, что молекула излучает не всю поглощенную энергию  $h\nu_1$ ; часть этой энергии ( $h\nu_1 - h\nu_2$ ) тратится на внутримолекулярные преобразования. Правило Стокса хорошо выполняется для малоатомных молекул, например для иода. Для многоатомных молекул характерны не линии поглощения и излучения, а широкие полосы, причем спектры поглощения и люминесценции практически всегда перекрываются (см. рис. 1.14). При этом возможны ситуации, когда частота линий поглощения меньше частоты линий излучения, что является нарушением правила Стокса. Люминесценция такого типа называется антистоксовой люминесценцией. В 1879 г. Ломмель обобщил правило Стокса, утверждая, что спектр люминесценции и его максимум всегда сдвинуты в длинноволновую сторону (в область меньших частот) по сравнению со спектром поглощения и его максимумом.

### 2.1.1.2. Правило зеркальной симметрии Левшина

В 1931 г. В. Л. Левшиным было обнаружено, что контур полосы флуоресценции является зеркальным отражением контура длинноволновой полосы поглощения (оба спектра построены в шкале частот). С использованием формул (1.61) — (1.66) и рис. 2.2. нетрудно качественно понять причину зеркальной симметрии спектров. Ясно, что правило Левшина будет достаточно хорошо выполняться в случае, если электронные  $S_1$ - и  $S_0$ -состояния будут обладать эквивалентными совокупностями колебательных уровней, т. е. одинаковыми частотами колебаний и одинаковым распределением значений факторов Франка—Кондона в спектрах  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $S_0 \rightarrow S_1$ . Как указывается в [3], для выполнения правила зеркальной симметрии необходимо наличие равновесного распределения колебательной энергии в  $S_1$ -состоянии, т. е. высокой скорости

процесса внутримолекулярного колебательного перераспределения в  $S_1$ -состоянии, что характерно только для сложных по строению молекул (см. гл. III).

Таким образом, зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции свойственна сложным молекулам, равновесная геометрия которых одинакова в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях.

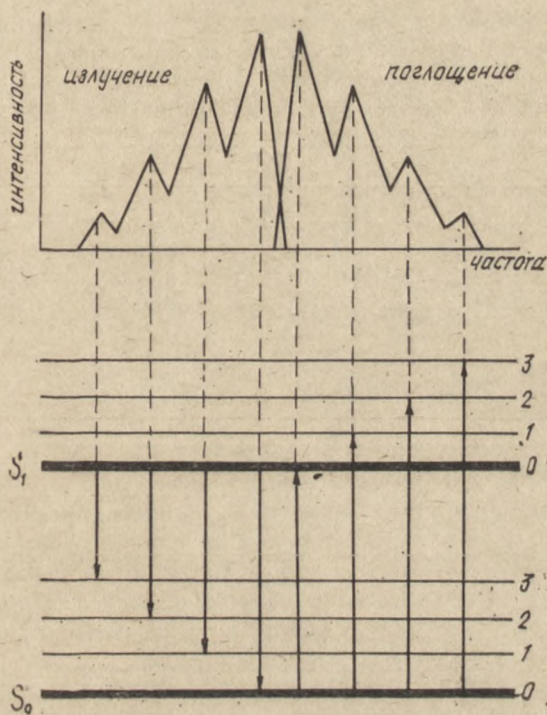


Рис. 2.2. Зеркальная симметрия спектров поглощения и излучения

Необходимо отметить, что зеркальная симметрия должна естественным образом нарушаться в ситуации, когда не совпадает электронная природа франк-кондонского и флуоресцентного состояний.

Пример, иллюстрирующий это, приведен в 1.4, когда максимум поглощения сформирован  $S_0 \rightarrow S_2$ -переходом, тогда как люминесценция сформирована переходом  $S_1 \rightarrow S_0$ .

### 2.1.1.3. Универсальное соотношение Степанова

Б. И. Степановым в 1956 г. было теоретически показано, что если до акта испускания в электронно-возбужденном молекулярном состоянии устанавливается равновесное распределение энергии по колебательным степеням свободы (в конденсированной фазе), то спектр люминесценции по форме (но не по абсолютной интенсивности) будет совпадать со спектром теплового излучения, который можно найти согласно закону Кирхгофа из спектра поглощения. Согласно Б. И. Степанову, интенсивность излучения  $I_\nu$  связана с коэффициентом поглощения  $k(\chi_\nu)$  следующей зависимостью:

$$\frac{J_\nu}{\chi_\nu} = f(T) U_\nu = f(T) \frac{\hbar \nu^3}{c^2} \exp\left(-\frac{\hbar \nu}{kT}\right), \quad (2.11a)$$

где  $U_\nu$  — плотность равновесного теплового излучения при температуре опыта  $T$ ;  $f(T)$  — некоторая функция, зависящая от температуры среды и условий возбуждения.

Универсальное соотношение Степанова обычно используют в логарифмической шкале

$$F_\nu = \ln \frac{J_\nu}{\chi_\nu} + 3 \ln \nu = \frac{\hbar \nu}{kT} + \text{const}, \quad (2.11b)$$

что обеспечивает доступность экспериментальных исследований.

Универсальное соотношение Степанова выполняется во многих случаях, однако далеко не всегда. Нарушения имеют место в вязких и замороженных растворах, а также в разреженных молекулярных парах.

Существенно, что выполнение универсального соотношения указывает на то, что во флуоресцентном состоянии установилось (до акта испускания) равновесное распределение энергии по колебательным степеням свободы. В связи с этим можно считать, что молекулярным системам, для которых не выполняется универсальное соотношение, свойственны замедленные релаксационные процессы в электронно-возбужденном состоянии.

### 2.1.1.4. Закон Вавилова

С. И. Вавиловым была выполнена работа [1] по исследованию зависимости энергетического выхода флуоресценции  $\Gamma$  флуоресценции от длины волны  $\lambda_\nu$  возбуж-

дающего света, в которой обнаружилась линейная зависимость  $\Gamma$  от  $\lambda_{\text{в}}$  при возбуждении всей стоксовой области ( $\nu_{\text{в}} \geq \nu_{00}$ ). Учитывая соотношение (2.3), С. И. Вавилов пришел к выводу о том, что квантовый выход флуоресценции  $\gamma$  флуоресценна при возбуждении в стоксовой области не зависит от энергии поглощенного кванта. Этот результат был обнаружен для огромного числа других соединений и является законом, носящим имя С. И. Вавилова. Закон Вавилова в конденсированных средах обусловлен тем, что вследствие межмолекулярных взаимодействий происходит быстрая передача в среде избытка над-равновесным значением колебательной энергии в электронно-возбужденном состоянии. При этом в электронно-возбужденном состоянии до акта испускания устанавливается равновесное распределение колебательной энергии по колебательным степеням свободы.

В следующей главе будет показано, что в разреженных молекулярных парах возможны случаи нарушения закона Вавилова, обусловленные неравновесным характером функций распределения колебательной энергии по колебательным степеням свободы.

Необходимо особо отметить, что, несмотря на универсальность закона Вавилова, он часто нарушается вследствие особенностей внутримолекулярного строения. Так, в работе В. Г. Плотникова и С. Рашева [47] показано, что необходимым условием выполнимости закона Вавилова в гетероциклических соединениях является требование, чтобы величина энергетического интервала между  $S_1$ -состоянием  $\pi\pi^*$  ( $\pi\pi^*$ )-типа и вышележащим  $T_i$ -состоянием  $\pi\pi^*$  ( $\pi\pi^*$ )-типа превышала  $\sim 1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ . При нарушении этого условия происходит уменьшение квантового выхода флуоресценции и увеличение квантового выхода фосфоресценции с ростом энергии возбуждающего кванта. Причины нарушения закона Вавилова в такой ситуации заключаются, как будет показано ниже, в высоком значении константы скорости интеркомбинационной  $S_{\pi\pi^*} \approx T_{\pi\pi^*}$ -конверсии ( $k_{nr} \sim 10^{12}\text{ с}^{-1}$ ), что приводит к конкуренции этого процесса с колебательной релаксацией.

Существование конформеров (равновесные ядерные конфигурации, которые могут образовываться при несвободном вращении фрагментов молекул относительно одинарных химических связей) также формально может

приводить к нарушению закона Вавилова, поскольку разным конформерам могут соответствовать разные спектрально-люминесцентные свойства, т. е. возникает зависимость характеристик люминесценции от энергии возбуждения [48].

В случае фотохимически нестабильных молекул, а также при наличии процессов переноса энергии с высших возбужденных состояний исследуемых молекул возможны нарушения закона Вавилова, обусловленные зависимостью этих двух процессов от энергии возбуждения.

#### 2.1.1.5. Правило Каша

В 1950 г. М. Каша экспериментально обнаружил [11], что для органических молекул состояние, из которого осуществляется люминесценция, является низшим возбужденным состоянием данной мультиплетности независимо от того, какое состояние было возбуждено, т. е. флуоресценция образуется  $S_1 \rightarrow S_0$ -переходом, а фосфоресценция —  $T_1 \rightarrow S_0$ -переходом.

Объяснение закономерности, обнаруженной М. Каша, заключается в следующем. В конденсированной среде разница энергии возбуждения состояний  $S_2$ ,  $S_3$  и т. д. и  $S_1$ -состояния быстро передается в среду и к моменту испускания электронно-возбужденная молекула оказывается в  $S_1$ -состоянии.

При этом неявно предполагается, что вероятность процесса внутренней конверсии значительно превышает вероятность излучательного перехода ( $S_i (i > 1) \rightarrow S_0$ ). На самом деле, эти два процесса, естественно, конкурируют и возможна люминесценция из высших неравновесных состояний («горячая люминесценция»), обычно имеющая малый выход. В связи с этим первоначальная формулировка правила Каша в форме запрета не совсем точна. В настоящее время правило Каша формулируется следующим образом [12, 43]: в большинстве молекул процессы внутренней конверсии между электронно-возбужденными состояниями протекают за время, меньшее чем  $10^{-11}$  с, и заметный выход люминесценции ( $\gamma \geq 10^{-3}$ ) может наблюдаться только для переходов из нижнего возбужденного состояния данной мультиплетности.

В п. 5 изложено теоретическое обоснование правила Каша, сделанное В. Г. Плотниковым; при этом также объяснены случаи исключения из этого правила.

Необходимо отметить, что и для выполнения закона Вавилова также должно выполняться требование быстрой передачи в среду избытка над равновесным в  $S_1$ -состоянии значением энергии. Образно говоря, и закон Вавилова и правило Каша являются «следствием» существования быстрых релаксационных процессов, протекающих между электронно-возбужденными молекулярными состояниями в конденсированной фазе.

Вообще, по-видимому, выполнение закона Вавилова автоматически приводит к выполнению правила Каша.

В разреженных молекулярных парах (в свободных молекулах) границы применимости правила Каша несколько изменяются (см. гл. IV).

## 2.2. БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

### 2.2.1. Некоторые экспериментальные данные о безызлучательных переходах

Информация о безызлучательных переходах получается главным образом из экспериментов по изучению люминесценции молекул, а основным свидетельством наличия безызлучательных переходов является то, что квантовый выход флуоресценции всегда меньше (иногда значительно меньше) единицы. (Конечно, это утверждение неверно для малоатомных молекул, в которых обычно осуществляется резонансная флуоресценция, а неоптические переходы обусловлены случайными резонансами состояний и достаточно редки). Постоянно выполняющееся неравенство  $\tau_f < \tau_r$  ( $\tau_f$  — время жизни флуоресценции;  $\tau_r$  — радиационное время жизни, см. подразд. 2.1) также означает наличие неоптических переходов.

Уже рассмотренные в предыдущем разделе закон Вавилова и правило Каша следует отнести к экспериментальным данным о безызлучательных переходах; из них вытекает вывод о том, что скорость безызлучательного перехода между электронно-возбужденными состояниями превышает скорость излучательного перехода из начальных в безызлучательном переходе электронных состояний.

Сравнительно недавно в работах В. Л. Ермолаева и Е. Б. Свешниковой [49, 50] было экспериментально уста-

новлено, что во многих фотоустойчивых молекулах в конденсированной фазе основным каналом безызлучательной дезактивации является интеркомбинационная конверсия (правило Ермольева—Свешниковой). Необходимо отметить, что этими же авторами экспериментально убедительно было доказано, что процессы внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  и интеркомбинационной  $T_1 \rightarrow S_0$ -конверсий протекают с участием колебаний C—H-связей.

Интересная информация была получена при изучении спектрально-люминесцентных свойств дейтерированных соединений. Так, было установлено, что полное дейтерирование значительно увеличивает время жизни триплетных состояний ароматических систем, что обусловлено уменьшением константы скорости процесса  $T_1 \rightarrow S_0$ -конверсии. Отсюда также следует, что большую роль в процессе  $T_1 \rightarrow S_0$ -конверсии играют C—H-колебания.

Увеличение квантового выхода «горячей» флуоресценции ( $S_2^* \rightarrow S_0$ ) дейтерированного азулена [51] свидетельствует об уменьшении эффективности внутренней конверсии из  $S_2^*$ -состояния, что подтверждает участие C—H-колебаний в процессах внутренней конверсии.

В. Зибрандом [52] был установлен «закон энергетической щели», в котором утверждается, что скорость безызлучательного перехода  $T_1 \rightarrow S_0$  быстро падает с увеличением энергии  $T_1$ -состояния. В работе Дж. Биркса [51] аналогичный вывод сделан для  $S_1 \rightarrow S_0$ -конверсии.

Многочисленными экспериментами установлено [4], что безызлучательные переходы осуществляются и в разреженных молекулярных парах, т. е. в изолированных молекулах, однако, как будет показано в гл. IV, они имеют ряд особенностей по сравнению с процессами в конденсированных средах.

В заключение этого раздела отметим, что в молекулах, потенциально способных к фотохимическим реакциям, закономерности процессов безызлучательной конверсии будут иметь особенности [53—57]. В дальнейшем мы будем рассматривать фотостабильные молекулярные системы.

### 2.2.2. Исторические аспекты проблемы безызлучательных переходов в многоатомных молекулах

Изложение этого раздела проведем согласно обзору Б. Генри и М. Каша [58].

Явление электронного перехода без излучения в теории рассматривается давно. В ранних работах Зинера, Л. Д. Ландау, Э. Теллера, Ч. Коулсона и К. Залевского в основе рассмотрения безызлучательных переходов лежат представления о скрещивании (пересечении со взаимодействием) потенциальных поверхностей состояний, между которыми осуществляется переход. В этих теориях были получены формулы для вероятности безызлучательного перехода, но никаких количественных оценок или интерпретации экспериментальных данных провести было нельзя.

Особняком в истории безызлучательных переходов стоит теория М. Гутермана, который рассмотрел безызлучательный переход по аналогии с излучательным, заменив фотонное поле излучения на фононное поле растворителя. В рамках нестационарного уравнения Шредингера М. Гутерман получил выражение «коэффициентов Эйнштейна»  $A_{nr}$  и  $B_{nr}$  для безызлучательных переходов. В рамках этой теории отношение спонтанных коэффициентов Эйнштейна  $A_{nr}$  и  $A$  (для излучательного перехода) составляет  $\sim 10^{15}$ .

Значительный прогресс в теории безызлучательных переходов связан с работами Г. Робинсона, Р. Фроша [59] и В. Зибранда [52]. Безызлучательные переходы рассматриваются как переходы между вырожденными нестационарными (борн-оппенгеймеровскими) состояниями. Была получена формула для константы скорости безызлучательного перехода, позволившая объяснить ряд имевшихся к тому времени экспериментальных фактов (приведем формулу Зибранда):

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 F \rho_E, \quad (2.12)$$

где  $\rho_E$  — плотность конечных в безызлучательном переходе состояний;  $J$  — матричный элемент взаимодействия электронных состояний;  $F$  — фактор Франка—Кондона, характеризующий перекрытие колебательных функций начального и конечного электронных состояний. С использованием такой формулы качественно понятны «закон энергетической щели» (при увеличении энергетической щели между соответствующими электронными состояниями фактор Франка—Кондона быстро падает) и увеличение длительности триплетных состояний при

дейтерировании (при участии С—Н-колебаний в безызлучательном переходе дейтерирование приводит к увеличению числа квантов С—Д-колебаний по сравнению с числом квантов С—Н, т. е. к падению фактора Франка—Кондона). Таким образом, из теории В. Зибранда следует важный вывод об участии С—Н-колебаний в процессе  $T_1 \rightarrow S_0$ -конверсии.

Чисто внутримолекулярная модель безызлучательных переходов рассмотрена в работах Росса с соавт. [58]. Авторы считали, что определяющую роль в безызлучательном переходе играет фактор Франка—Кондона

$$F = \sum_n S^2(n_{\text{С-Н}}) S^2(n_{\text{скел}}) S^2(n_{\text{деф}}), \quad (2.13)$$

где первый, второй и третий сомножители относятся к валентным колебаниям С—Н, скелетным и деформационным колебаниям углеродного скелета молекулы. Суммирование ведется по всем  $n$ , которые обеспечивают вырождение. Все осцилляторы считаются гармоническими, так что

$$S^2(n) = y^n (n!)^{-1} \exp(-y), \quad (2.14)$$

где  $y = \kappa R^2 (2\hbar\nu)^{-1}$ ;  $\kappa$  — силовая постоянная;  $R$  — обобщенное изменение длины связи данного типа колебаний:  $R = (\sum_i \Delta r_i^2)^{1/2}$  и  $\Delta r_j$ -можно определить из квантово-хи-

мического расчета через соотношение длина связи — порядок связи (отметим при этом, что точность таких расчетов невелика). Величины  $y$  можно также определить из данных по колебательной структуре (см. подразд. 1.7). Было показано, что деформационные колебания углеродного скелета несущественны для ароматических углеводородов, но важны для  $\pi\pi^*$ -переходов в гетероароматических соединениях. Авторы построили график зависимости логарифма безызлучательного перехода от логарифма франк-кондоновского фактора и получили нелинейную зависимость.

Среди теорий этого периода наиболее четкой является теория Лина [58], который акцентировал внимание на выборе начального состояния и природы возмущения: постулировал набор борн-оппенгеймеровских состояний и в качестве возмущения — часть оператора неадиабатичности. Безызлучательные переходы рассматриваются как конверсия электронной энергии в колебательную. С. Лином показано, что если разность между электронными

состояниями превышает колебательный квант, то безызлучательный переход может происходить только при смещении соответствующего осциллятора. Им же акцентируется внимание на свойствах симметрии начального и конечного в безызлучательном переходе электронных состояний, позволяющих установить активные при переходе типы колебаний. В рамках теории Лина вероятность  $S_1 \approx T$ -конверсии лежит в пределах  $10^{-2} - 10^4 \text{ с}^{-1}$ , а вероятность внутренней конверсии —  $10^4 - 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

К числу первых попыток расчета константы скорости  $S_1 \approx T$ -конверсии  $k_{ST}$  следует отнести работу В. Г. Плотникова [60]. Использовалась формула из теории Робинсона и Фроша

$$k_{ST} = 10^{12} |\beta_{ST}|^2 \exp(-0,25 E_{ST}), \quad (2.15)$$

где  $E_{ST}$  — энергетический интервал между  $S_1$  и  $T$ -состояниями;  $\beta_{ST}$  — матричный элемент оператора взаимодействия электронных состояний. Экспоненциальный множитель в (2.15) аппроксимирует франк-кондоновский фактор. В указанной работе в качестве оператора возмущения принимался оператор спин-орбитального взаимодействия, матричные элементы которого между  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -состояниями оценены в  $10 \text{ см}^{-1}$ , а для  $\pi\pi^*$ -состояний — в  $0,3 \text{ см}^{-1}$ . В результате было показано, что скорость  $S \approx T$ -конверсии между состояниями различной орбитальной природы на три порядка выше скорости между состояниями одинаковой орбитальной природы.

Итак, в теориях этого периода причиной, вызывающей безызлучательный переход, считалось нарушение приближения Борна—Оппенгеймера, т. е. все теории (за исключением теории Гутермана) являлись внутримолекулярными; в то же время выбор борн-оппенгеймеровских состояний в качестве начальных не был обоснованным. Обычно рассматривался  $T_1 \approx S_0$ -безызлучательный переход.

Затруднительным для объяснения экспериментальных фактов было применение также малообоснованных формул типа (2.12). В частности, экспериментальные данные по  $T_1 \approx S_0$ -безызлучательному переходу не согласуются с той ролью, которую приписывают франк-кондоновскому фактору теории Робинсона и Фроша, Росса и др., Зибранда. Во всех теориях этого плана используется гармоническое приближение; лишь в одной из работ В. Зибранда есть указания о необходимости учета ангар-

моничности [58]. В целом следует отметить, что к 1968 г. отсутствовали представления и формулы, позволяющие исследовать безызлучательные переходы в конкретных молекулярных системах.

### 2.2.3. Модель Биксона—Джортнера в теории безызлучательных переходов

Важнейшим этапом в понимании природы и механизма безызлучательных переходов стала работа М. Биксона и Дж. Джортнера [61]. Авторы предложили при описании процесса безызлучательного распада рассматривать собственные состояния молекулярного гамильтониана; при этом взаимодействие адиабатических состояний учитывается до взаимодействия молекулы с электромагнитным полем. При возбуждении молекула оказывается в нестационарном состоянии, являющемся суперпозицией стационарных состояний системы, и распад есть следствие этой нестационарности. Рассмотрение авторами [61] проведено на основе достаточно простой модели, однако его значение выходит за рамки поставленной ими задачи.

Пусть  $i\{n\}$  — вибронное адиабатическое состояние электронного терма  $i$ , оптически возбуждающееся из  $S_0$ -состояния;  $f\{n'\}$  — группа колебательно-возбужденных адиабатических состояний электронного терма  $f$ , расположенного по энергии ниже терма  $i$ . В случае квазирезонанса между состояниями  $i\{n\}$  и  $f\{n'\}$  адиабатическое приближение нарушается, что приводит к заметному смешиванию состояний  $i\{n\}$  с множеством состояний  $f\{n'\}$ , лежащих в области квазирезонанса. Состояния  $f\{n'\}$  считаются расположенными эквидистантно с плотностью  $\epsilon^{-1}$ , при этом энергия состояния  $f\{n'\}$  равна

$$E_{fn'} = E_i - \alpha + n'\epsilon, \quad (2.16)$$

где  $\alpha = E_i - E_0 + E_f$ ;

$E_0$  — энергия основного состояния.

Из соображений удобства  $n' < 0$  для состояний  $f\{n'\}$ , лежащих ниже  $i$ , и  $n' > 0$  для состояний  $f\{n'\}$ , лежащих выше по энергии. Матричные элементы  $V_{if} = \langle i\{n\} | \hat{H} | f\{n'\} \rangle$  оператора взаимодействия состояний  $i\{n\}$  и  $f\{n'\}$  (оператора неадиабатичности или оператора спин-орбитального взаимодействия) считались, для простоты, независимыми от номера  $n'$  ( $V_{if} = v$ ).

Принимая во внимание нарушение адиабатического приближения, волновую функцию стационарного состояния следует записать в виде линейной комбинации адиабатических функций (здесь опять для простоты пренебрегаем взаимодействием состояния  $i$  со всеми другими, кроме  $f$ , электронными состояниями):

$$|m\rangle = a_m |i\{n\}\rangle + \sum_{n'} b_{n'}^m |f\{n'\}\rangle. \quad (2.17)$$

Величины коэффициентов  $a_m$ ,  $b_{n'}^m$  и значения энергий  $E_m$  определяются из решения уравнений Шредингера, которые в матричном виде записываются следующим образом:

$$\begin{bmatrix} E_i & v & v & \dots \\ v & & & \\ v & & & \\ \vdots & & & \\ \vdots & & & \\ \vdots & & E_{f\{n'\}} & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_m \\ \vdots \\ \vdots \\ b_{n'}^m \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} = E_m \begin{bmatrix} a_m \\ \vdots \\ \vdots \\ b_{n'}^m \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (2.18)$$

что эквивалентно следующей группе линейных уравнений:

$$(E_{i\{n\}} - E_m) a_m + v \sum_{n'} b_{n'}^m = 0; \quad (2.19a)$$

$$(E_{f\{n'\}} - E_m) b_{n'}^m + v a_m = 0. \quad (2.19b)$$

Величина  $a_m^2$  легко определяется из условий нормировки состояний  $|m\rangle$ :

$$\langle m | m \rangle = a_m^2 + \sum_{n'} (b_{n'}^m)^2 = 1. \quad (2.20)$$

Подставляя в (2.20) величину  $(b_{n'}^m)^2$  из (2.19), получим

$$a_m^2 = \left[ 1 + \frac{v^2}{\varepsilon^2} \sum_{-\infty}^{\infty} (\gamma_m - n')^{-2} \right]^{-1}, \quad (2.21)$$

где  $\gamma_m = (E_m - E_{i\{n\}} + \alpha)^{-1}$ .

Производя в (2.21) суммирование согласно [62], окончательно получим

$$a_m^2 = v^2 \left[ (E_m - E_{in})^2 + v^2 + \left( \frac{\pi v^2}{\varepsilon} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (2.22)$$

Коэффициент  $a_m = \langle m | i\{n\} \rangle$  определяет вклад адиабатического состояния в стационарное. В связи с этим  $a_m^2$  является функцией распределения адиабатического уровня  $i\{n\}$  по стационарным состояниям  $m$  (рис. 2.3).

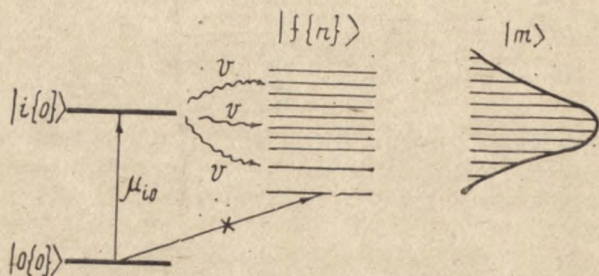


Рис. 2.3. Модель адиабатических уровней Биксона—Джортнера и вид функции распределения  $|a_m|^2$

Из последующего изложения будет ясно, что  $a_m^2$  представляет на деле оптическую форму линии поглощения, имеющую дисперсионный вид (лоренцевский контур). Полуширина линии при этом выражается как

$$\Delta E = \left[ v^2 + \left( \frac{\pi v^2}{\varepsilon} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.23)$$

и при  $v\varepsilon^{-1} \gg 1$  (в случае сильного взаимодействия  $i\{n\}$  с множеством  $f\{n'\}$ )

$$\Delta E = \pi v^2 \varepsilon^{-1}. \quad (2.24)$$

Пусть на молекулу, находящуюся в основном состоянии  $|0\rangle$ , действует электромагнитное поле в течение интервала времени  $[0, \tau]$ . Оператор возмущения при этом имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_R(t) &= \mu E(t), \quad 0 \leq t \leq \tau, \\ \hat{H}_R(t) &= 0, \quad t < 0, \quad t > \tau, \end{aligned} \quad (2.25)$$

где  $\mu$  — дипольный момент молекулы;  $E(t)$  — интенсивность электрического поля, локализованного в молекуле в течение времени  $\tau$ .

В рамках первого порядка (по взаимодействию с полем) теории возмущений (см. подразд. 1.3) для волно-

вой функции возбужденного состояния  $\Psi(t)$  имеем выражение

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t) |m\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m t\right), \quad (2.26)$$

где

$$c_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t'} E(t') \langle m | \mu | 0 \rangle dt'. \quad (2.27)$$

Квадрат матричного элемента  $\langle m | \mu | 0 \rangle$  определяет вероятность оптического перехода из основного в  $m$ -е стационарное состояние. Отметим, что для основного состояния адиабатическое приближение выполняется с большой точностью, т. е. адиабатическую и стационарную волновые функции будем считать эквивалентными. Будем полагать, что молекула в  $S_0$ -состоянии находится на нулевом колебательном уровне. Подставляя в  $\langle m | \mu | 0 \rangle$  выражение (2.17) для  $|m\rangle$ , получим

$$\begin{aligned} \langle m | \mu | 0 \rangle &= a_m \langle i | \mu | 0 \rangle \langle 0 | 0 \rangle + \\ &+ \sum_{n'} b_{n'}^m \langle f | \mu | 0 \rangle \langle n' | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (2.28)$$

где  $|i\rangle$ ,  $|0\rangle$ ,  $|f\rangle$  — адиабатические электронные функции. Вторым членом в правой части можно пренебречь: если  $|f\rangle$  — триплетное состояние, то  $\langle f | \mu | 0 \rangle = 0$  вследствие ортогональности электронных волновых функций разной мультиплетности; если  $|f\rangle$  — какое-либо синглетное состояние, в том числе и основное, расположенное на достаточно большом от состояния  $|i\rangle$  энергетическом расстоянии, то в соответствии с результатами раздела 1.6 будут малы интегралы наложения колебательных волновых функций  $\langle n' | 0 \rangle$ . Отметим, что, как правило, разрешенные  $S_0 \rightarrow S_i$  — электронные переходы в сложных молекулах расположены по энергии достаточно далеко друг от друга.

Итак, в рассматриваемой модели

$$\langle m | \mu | 0 \rangle = a_m \langle i | \mu | 0 \rangle \langle 0 | 0 \rangle = a_m \mu_{i0}^{(0)}; \quad (2.29a)$$

$$\langle f | \{n'\} | \mu | 0 \rangle = 0, \quad (2.29b)$$

где  $\mu_{i0}^{(0)}$  — матричный элемент дипольного момента перехода между нулевыми колебательными уровнями основного и возбужденного синглетного состояния.

При импульсном когерентном возбуждении  $E(t)$  можно аппроксимировать  $\delta$ -функцией ( $E(t) = E_0 \delta(t)$ ), тогда

$$c_m(t) = a_m \mu_{i0}^{(0)} E_0. \quad (2.30)$$

Используя (2.30), нетрудно показать, что

$$\Psi(0) = \sum_m |m\rangle a_m E_0 \mu_{i0}^{(0)} = \text{const} |i\{n\}\rangle. \quad (2.31)$$

Выражение (2.31) представляет очень важный результат для теории безызлучательных переходов, утверждающий, что при импульсном когерентном возбуждении (это то же самое, что возбуждение широкополосным источником, когда спектральная ширина линии возбуждения значительно превышает энергетическую ширину возбужденного состояния) молекула оказывается приготовленной в адиабатическом состоянии. Вообще говоря, этот результат не является неожиданным в качественном плане: поскольку основное  $S_0$ -состояние считается адиабатическим, то, учитывая принцип Франка—Кондона, естественно ожидать, что в первоначальный момент времени возбужденное состояние также будет адиабатическим.

Рассмотрим зависящую от времени амплитуду вероятности нахождения состояния  $\Psi(0)$ , т. е. адиабатического электронно-возбужденного состояния  $i\{n\}$ , в приготовленном нестационарном состоянии  $\Psi(t)$ :

$$\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \mu_{i0}^{(0)} \int_0^t S(t, t') E(t') dt', \quad (2.32)$$

где интегральное ядро есть

$$S(t, t') = \sum_m a_m^2 \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_m (t - t') \right\}. \quad (2.33)$$

Полагая, что  $E_m - E_{in} = m\varepsilon = m\rho^{-1}$  (где  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), и используя выражение для  $a_m^2$  (2.21), получаем

$$S(t, t') = e^{-\frac{i}{\hbar} E_{in} (t-t')} \sum_{-\infty}^{+\infty} [1 + (\pi v_\rho)^2 + m^2 (v_\rho)^{-2}]^{-1} e^{-\frac{i}{\hbar} m\varepsilon (t-t')} \quad (2.34)$$

или, суммируя согласно [62]:

$$S(t, t') = \frac{\operatorname{ch} [v\rho \sqrt{1 + (\pi v\rho)^2} \left\{ \pi - \frac{t - t'}{\hbar\rho} \right\}]}{\operatorname{sh} [\pi v\rho \sqrt{1 + (\pi v\rho)^2}]} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{in}(t-t')} \times \\ \times \frac{\pi v\rho}{\sqrt{1 + (\pi v\rho)^2}}. \quad (2.35)$$

При наложении условий (смысл этого обсудим ниже)

$$v\rho \gg 1; \quad (2.36a)$$

$$t - t' \ll \hbar\rho \quad (2.36б)$$

выражение для  $S(t, t')$  значительно упрощается, приобретая простую форму

$$S(t, t') = e^{-\frac{i}{\hbar} E_{in}(t-t')} e^{-\frac{\pi v^2\rho}{\hbar}(t-t')} \quad (2.37)$$

Таким образом, усредненная временно-зависящая вероятность  $\overline{W}_{in}$  обнаружения состояния  $|i\{n\}\rangle$  в нестационарном состоянии  $\Psi(t)$  выражается через квадрат амплитуды (2.32); при этом необходимо провести усреднение по фазам и амплитудам электрического поля  $\mathbf{E}(t)$ , т. е.

$$\overline{W}_i = |\langle i\{n\} | \Psi(t) \rangle|^2 = \frac{\mu_{i0}}{\hbar} e^{-\frac{\pi v^2\rho}{\hbar}(t-\tau)} \times \\ \times \int_0^\tau \int_0^\tau e^{-\frac{i}{\hbar} E_{in}(t'-t'')} e^{-(t'+t''-2\tau)} \langle \mathbf{E}(t') \mathbf{E}(t'') \rangle. \quad (2.38)$$

Здесь  $\langle \mathbf{E}(t') \mathbf{E}(t'') \rangle$  есть так называемая автокорреляционная функция электромагнитного поля. Важно, что в случае возбуждения обычными источниками света, когда амплитуды и фазы поля подчиняются случайным флуктуациям, автокорреляционная функция отличается от нуля для времен, меньших обратной величины ширины линии возбуждения. В пределе широкополосного возбуждения, когда ширина линии возбуждения значительно превышает ширину возбуждаемого молекулярного состояния, автокорреляционная функция аппроксимируется  $\delta$ -функцией

$$\langle \mathbf{E}(t') \mathbf{E}(t'') \rangle = \frac{8\pi I_0}{c} \delta(t' - t''), \quad (2.39)$$

где  $I_0$  — интенсивность света в максимуме спектрального распределения с  $\hbar \nu_{\max} = E_{in}$ .

Подставляя (2.39) в (2.38), получаем

$$\bar{W}_i(t) = \frac{8\pi I_0 \mu_{i0} \cdot \tau}{\hbar c} e^{-\frac{\pi \nu^2 \rho}{\hbar} (t - \tau)} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (2.40)$$

Выражение (2.40) показывает, как меняется со временем вклад адиабатического состояния  $|i\{n\}\rangle$  в нестационарное состояние  $\Psi(t)$ . Видно, что система со временем убывает из  $|i\{n\}\rangle$ , т. е. (2.40) представляет закон распада первоначально приготовленного адиабатического состояния  $|i\{n\}\rangle$ . При выводе (2.40) не использовалось предположение об излучении молекул, поэтому (2.40) описывает безызлучательный распад. При этом  $\hbar (2\pi \nu^2 \rho)^{-1} = \tau_{nr}$  — время безызлучательного распада, соответственно  $2\pi \nu^2 \rho \hbar^{-1}$  — константа скорости безызлучательного перехода.

Экспоненциальный характер безызлучательного распада возбужденного состояния обусловлен выполнением (2.36). Величина  $\hbar \rho = \hbar \varepsilon^{-1}$  является периодом цикла Пуанкаре, т. е. представляет время возврата изолированной молекулы из множества состояний  $f\{n'\}$ , куда она перешла из состояния  $i\{n\}$  в процессе временной эволюции состояния  $\Psi(t)$  в соответствии с законом распада (2.40), обратно в состояние  $i\{n\}$ . Образно говоря, временная эволюция нестационарного состояния  $\Psi(t)$  в течение времени  $T_p = \hbar \rho$  приводит к «ликвидации» безызлучательного перехода, снова приготавливая систему в адиабатическом состоянии  $|i\{n\}\rangle$ . Таким образом, в модели Биксона—Джортнера условие  $t - t' \ll \ll \hbar \rho$  является условием осуществимости безызлучательного перехода в изолированной молекуле. В конденсированных средах, по-видимому, понятие цикла Пуанкаре смысла не имеет, поскольку межмолекулярные взаимодействия приводят к быстрой релаксации состояний  $f\{n'\}$ . Однако в газовой фазе эффекты возврата  $f\{n'\} \rightarrow i\{n\}$  могут иметь место (если не осуществляется инфракрасное излучение в множестве  $f\{n'\}$ ). Второе условие ( $\nu \rho \gg 1$ ), использование которого позволило получить простой экспоненциальный закон распада, означает сильную связь приготовленного адиабатического состояния  $|i\{n\}\rangle$  с плотным множеством колебательных состояний нижележащего электронного терма. Во-

обще говоря, здесь одно из слабых мест модели Биксона—Джортнера. В реальных молекулярных системах плотность состояний  $\rho$  часто оказывается небольшой; при этом надо иметь в виду, что важна плотность не всех колебательных состояний, а только наиболее сильно взаимодействующих с  $i\{n\}$ .

Модель Биксона—Джортнера сыграла огромную роль в теории безызлучательных переходов. Впервые была правильно понята суть явления безызлучательного перехода, возникающего в результате временной эволюции нестационарного состояния. Важными результатами модели следует считать решение вопроса о необратимости безызлучательных процессов в изолированной молекуле, а также доказательство приготовления молекулы в адиабатическом состоянии при возбуждении широкополосным источником света. В связи с этим работу М. Биксона и Дж. Джортнера следует считать первой работой, где закон распада возбужденного электронного состояния обоснован с позиций приготовления и временной эволюции нестационарного состояния, хотя в целом и не исследовалось влияние спектрального состава возбуждающего электромагнитного поля на закон распада.

В целом ряде работ модель Биксона—Джортнера модифицировалась с учетом особенностей внутримолекулярного строения.

Например, для конкретной молекулярной системы В. Г. Плотниковым и Г. Г. Коноплевым была рассмотрена модель, построенная для ситуации, когда плотность конечных состояний  $\rho$  невелика; показано, что закон распада в этом случае не является экспоненциальным [63]. Были продолжены работы по исследованию влияния спектрального состава возбуждающего электромагнитного поля на процессы распада, на важность которого было указано В. Роудсом, Б. Генри и М. Каша [64]. Теоретическое рассмотрение этого вопроса проведено В. Г. Плотниковым и Г. Г. Коноплевым [46]. Ими изучался закон распада возбужденного состояния при учете поля фотонов излучения, т. е. волновые функции полного гамильтониана представлялись в виде разложения по набору функций нулевого гамильтониана, являющегося суммой адиабатического гамильтониана и гамильтониана поля фотонов. В частности, в [46] показано, что при широкополосном возбуждении скорость распада

определяется лишь внутренним строением системы и не зависит от свойств возбуждающего поля; в случае узкополосного возбуждения (спектральная ширина линии источника возбуждения много меньше ширины возбуждаемого уровня) константа скорости распада зависит от свойств поля.

С использованием формализма функций Грина в работах К. Фрида, Дж. Джортнера [65] и В. Г. Плотникова, Г. Г. Коноплева [66] было получено общее выражение для константы скорости безызлучательного перехода между электронными состояниями  $i$  и  $f$  в изолированной молекуле.

$$\kappa_{if} = \sum_n |V_{i0,fn}|^2 \Gamma_{fn} \left( \Delta_{i0,fn}^2 + \frac{\Gamma_{fn}^2}{4} \right)^{-1}, \quad (2.41)$$

где  $\Delta_{i0,fn} = E_{i0} - E_{fn}$ ,  $V_{i0,fn} = \langle i\{0\} | V | f\{n\} \rangle$  — матричный элемент оператора взаимодействия состояний  $i$  и  $f$ ;  $\Gamma_{fn}$  — релаксационная ширина электронно-колебательных состояний  $f\{n\}$ . Здесь полагается, что  $T \simeq 0$ , т. е. распад осуществляется с нулевого колебательного уровня, а скорость релаксации колебательных состояний терма  $i$  значительно превышает скорость конверсии  $i \rightarrow f$ .

Таким образом, на этом этапе развития представлений о механизме и природе безызлучательных переходов на основе рассмотрения временной эволюции нестационарного состояния, полученного взаимодействием молекулы с электромагнитным полем, было в принципе понято это явление и найден способ его описания. Однако вопрос о практическом применении указанного подхода к рассмотрению безызлучательных процессов конверсии в конкретных молекулярных системах долгое время оставался открытым. Главной причиной этого являлось то, что теории общего плана [58—61] были посвящены именно выяснению принципиальных особенностей перехода без излучения и не учитывали конкретных особенностей внутримолекулярных взаимодействий. Хотя существовали отдельные работы, в которых были сделаны попытки конкретных оценок констант скоростей процессов безызлучательной конверсии, наиболее существенный к настоящему времени вклад в исследование процессов конверсии в конденсированных средах внесен серией работ В. Г. Плотникова с соавт. [15, 43,

46, 63, 66, 67]. Отличительной чертой подхода авторов работ [15, 43, 67] является удачное сочетание общетеоретических выкладок с широким применением эмпирических данных, что позволило получить для класса ароматических (гетероароматических) углеводородов формулы для количественных оценок значений констант скоростей процессов внутренней и интеркомбинационной конверсии.

Рассмотрим теорию процессов безызлучательной конверсии В. Г. Плотникова.

### 2.3. ПРОЦЕССЫ ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИИ В АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

Рассмотрим выражение для константы скорости процесса внутренней конверсии, общий вид которого дается в (2.41). Здесь  $V$  — оператор неадиабатичности (см. подразд. 1.4), матричные элементы которого между состояниями  $i\{0\}$  ( $T \simeq 0$ ) и  $f\{n\}$  могут быть представлены в виде

$$V_{i0,fn} = -\hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \langle i | \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} | f \rangle \langle 0 | \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} | n \rangle + \\ + \hbar^2 \sum_{\beta} \frac{1}{2M_{\beta}} \langle i | \frac{\partial^2}{\partial R_{\beta}^2} | f \rangle \langle 0 | n \rangle, \quad (2.42)$$

где  $M_{\alpha}$  — приведенная масса осциллятора  $\alpha$ ;  $R_{\alpha}$  — его внутренняя координата. Вторым членом (2.42) пренебрегают, потому что вторые производные электронных волновых функций по межъядерным координатам малы, а также вследствие малости интервалов наложения колебательных функций  $\langle 0 | n \rangle$  по сравнению с интегралами

$\langle 0 | \left| \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} \right| n \rangle$  при достаточно больших  $n$ . Колебательные волновые функции  $\{0\}$  и  $\{n\}$  построены без учета взаимодействия колебаний молекулы с колебаниями растворителя, в соответствии с подразд. 1.6 они представляют произведения волновых функций нормальных осцилляторов молекулы, т. е.  $|n\rangle = \prod_{\alpha} |n_{\beta}\rangle$ .

Таким образом,

$$V_{i0,fn} = \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{\mu_{\nu}} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial x_{\nu}} \right| f \right\rangle_{x_{\nu}=0} \left\langle 0 \left| \frac{\partial}{\partial x_{\nu}} \right| n_{\nu} \right\rangle \times \\ \times \prod_{\nu' \neq \nu} \left\langle 0 | n_{\nu'} \right\rangle. \quad (2.43)$$

С выражениями для интегралов  $\langle 0 | n_{\nu} \rangle$  мы уже встречались при рассмотрении вибронной структуры молекулярных спектров; они вычисляются согласно (1.66) и (1.68).

Интегралы  $|\langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle|^2$  в пренебрежении изменением частот и систем нормальных координат при электронном переходе для гармонического осциллятора имеют вид

$$|\langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle|^2 = \frac{1}{2} \mu \omega e^{-y} (n - y)^2 \frac{y^{n-1}}{n!}, \quad (2.44)$$

где  $y$  — тот же, что и в (1.66), параметр, характеризующий изменение положения равновесия осциллятора.

Для функций осциллятора Морза при таких же предположениях относительно частот и систем нормальных координат в разных электронных состояниях [43]

$$|\langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle|^2 = \frac{\alpha^2 \Gamma^3(2s - n + 1)}{n! \Gamma(2s - 2n) \Gamma(2s - n + 1) \Gamma(2s)} \times \\ \times \xi^{2s} \cdot z^{-4s+2n} \cdot \left[ \frac{\xi}{2z} F\left(-n, 2s - n + 1, 2s - 2n + 1; \right. \right. \\ \left. \left. \frac{1}{z}\right) - \frac{s}{2s - n} \cdot F\left(-n, 2s - n, 2s - 2n + 1; \frac{1}{z}\right) \right]^2, \quad (2.45)$$

где  $\alpha$  — параметр потенциала Морза;  $\xi = e^{\Delta x}$ ;  $z = \frac{1 + \xi}{2}$ ;  $\Gamma(x)$  — гамма-функция;  $F(\alpha, \beta, \gamma; x)$  — гипер-

геометрическая функция;  $s = \frac{4D - \omega}{2\omega}$ ;  $D$  — энергия диссоциации осциллятора.

Существенно, что в отличие от (1.66), (1.68) и (2.44), выражение (2.45) при  $y \rightarrow 0$  не равно нулю.

Поскольку для ангармонического осциллятора С — Н-связей значение  $y \simeq 0$  (см. подраздел. 1.7), то для

этого осциллятора отличны от нуля лишь интегралы  $|\langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle|$ . Отметим, что моды (нормальные колебания), для которых отличен от нуля интеграл  $|\langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle|$ , принято называть промотирующими.

Для получения формулы для интеграла с электронными функциями  $\langle i | \frac{\partial}{\partial x} | f \rangle$  рассмотрим преобразования:

$$\frac{\partial}{\partial x_v} (\hat{H} | f \rangle) = \frac{\partial}{\partial x_v} (E_f | f \rangle); \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial x_v} | f \rangle + \hat{H} \frac{\partial | f \rangle}{\partial x_v} = \frac{\partial E_f}{\partial x_v} | f \rangle + E_f \frac{\partial | f \rangle}{\partial x_v}. \quad (2.47)$$

Умножая слева на  $\langle i |$  и интегрируя, получаем

$$\langle i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_v} | f \rangle + \langle i | \hat{H} \frac{\partial}{\partial x_v} | f \rangle = \frac{\partial E_f}{\partial x_v} \delta_{if} + E_f \langle i | \frac{\partial}{\partial x_v} | f \rangle \quad (2.48)$$

или

$$\langle i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_v} | f \rangle (E_f - E_i)^{-1} = \langle i | \frac{\partial}{\partial x_v} | f \rangle, \quad (2.49)$$

что равносильно применению теоремы Гельмана—Фейнмана.

Поскольку от  $x_v$  зависит лишь часть полного гамильтониана, отвечающая за взаимодействие ядер и электронов  $U(\vec{r}, \vec{R})$ , то

$$\langle i | \frac{\partial}{\partial x_v} | f \rangle = \langle i | \frac{\partial U(\vec{r}, \vec{R})}{\partial x_v} | f \rangle E_{if}^{-1}. \quad (2.50)$$

Электронные волновые функции в общем случае представляют разложения по слейтеровским детерминантам  $\Phi_K$  и  $\Phi_L$ , построенным из молекулярных орбиталей  $|k\rangle$ :

$$|i\rangle = \sum_K A_K \Phi_K; \quad (2.51)$$

$$|f\rangle = \sum_L A_L \Phi_L.$$

где

$$\Phi_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\kappa_1(1) \alpha(1) \dots \kappa_N(N) \beta(N)|, \quad (2.52a)$$

$$\Phi_L = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |l_1(1) \alpha(1) \dots l_N(N) \beta(N)|. \quad (2.52b)$$

Поскольку оператор  $U$  (и значит,  $\frac{\partial U}{\partial x}$ ) одноэлектронный, то от нуля отличны лишь интегралы между конфигурациями, отличающимися друг от друга одной молекулярной орбиталью. Учитывая разложение молекулярных орбиталей по атомным

$$|k\rangle = \sum_{\alpha} c_{k\alpha} \chi_{\alpha}, \quad (2.53)$$

для электронной части матричного элемента оператора неадиабатичности получаем

$$\langle i | \frac{\partial}{\partial x} | f \rangle = \sum_{K,L} \sum_{\alpha,\beta} A_K A_L c_{K\alpha} c_{L\beta} \langle \chi_{\alpha} | \frac{\partial U}{\partial x} | \chi_{\beta} \rangle. \quad (2.54)$$

Матричный элемент  $\langle \chi_{\alpha} | \frac{\partial U}{\partial x} | \chi_{\beta} \rangle$  выражается в

виде суммы одно-, двух- и трехцентровых интегралов. Как показано в [43], основной вклад в этот матричный элемент дают интегралы взаимодействия электронной плотности, локализованной на атоме углерода, с ядром атома водорода, равные  $\sim 0,1$  а.е. ( $\sim 2,7$  эВ) для валентных и деформационных колебаний С—С-связей.

Отметим, что часто электронно-возбужденное состояние сформировано одной конфигурацией; так, из квантово-химических расчетов известно, что в типичных ароматических углеводородах несколько нижних  $S_i$ -состояний практически образованы одной конфигурацией, в связи с чем в (2.54) можно положить  $A_K$  и  $A_L$  равными единице. Однако надо всегда иметь в виду, что в общем случае это не так.

Из вычислений по формулам (2.43)—(2.45) следует, что уже при небольших разностях энергий состояний  $i$  и  $f$  ( $\geq 3000$  см $^{-1}$ ) основной вклад в  $k_{if}$  дают члены, содержащие производные по координатам С—Н-связей, что в первую очередь обусловлено большим ангармонизмом этих связей.

Из этого следует, что в процессе внутренней конверсии разница энергии между комбинирующими электронными состояниями передается на С—Н-связи; этот эффект ранее был обнаружен экспериментально в работе В. Л. Ермолаева, Е. Б. Свешниковой, В. С. Тачина [68].

Таким образом,

$$k_{if} = \left( \frac{1}{\mu} \frac{\gamma}{E_{if}} \right)^2 \Gamma_f \sum_{v, n} \frac{|c_{vj} c_{vj'}|^2 \left| \left\langle 0 \left| \frac{\partial}{\partial x_v} \right| n \right\rangle \right|^2}{\Delta_n^2 + \frac{\Gamma_f^2}{4}} \times \\ \times \prod_{v \neq v'} \left| \left\langle 0 \left| n_{v'} \right\rangle \right|^2, \quad (2.55)$$

где  $\mu$  — приведенная масса С—Н-связи;  $\gamma$  — величина электронно-колебательного взаимодействия;  $v$  — номер атома углерода, участвующего в  $v$ -й С—Н-связи.

Отметим, что, поскольку значения  $\gamma$  для С—Н-колебаний малы, они не дают вклада в факторы Франка—Кондона, т. е. выражение  $\prod_{v \neq v'} \left| \left\langle 0 \left| n_{v'} \right\rangle \right|^2$  вычисляется только с колебательными функциями ароматических колец.

Вследствие большой плотности колебательных состояний в многоатомных молекулах всегда найдется квазирезонансный с  $i\{0\}$  уровень  $f\{n\}$ , дающий основной вклад в  $k_{if}$ . Этот уровень в основном образован низкочастотными ( $\omega \lesssim 200 \text{ см}^{-1}$ ) колебаниями с небольшим значением  $y \lesssim 0,2$ . В связи с этим можно пренебречь  $\Delta_n$ , уменьшив на порядок значение  $k_{if}$ .

Полагая, что  $\Gamma_f \simeq 1 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma \simeq 0,1$  а. е., для  $k_{if}$  было получено выражение [43]

$$k_{if} \simeq 10^{15} E_{if}^{-2} \sum_{n_v} |c_{vj} c_{vj'}|^2 \left| \left\langle 0 \left| \frac{\partial}{\partial x_v} \right| n_v \right\rangle \right|^2 \prod_{v \neq v'} \left| \left\langle 0 \left| n_{v'} \right\rangle \right|^2, \quad (2.56)$$

где  $E_{if}$  берется в электроновольтах, а значение  $\{n\}$  выбирается так, чтобы значение  $E_{if} - E_{\{n\}}$  было минимальным. Суммирование в (2.56) ведется теперь только по высокочастотным осцилляторам, причем интеграл  $\left| \left\langle 0 \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| n \right\rangle \right|^2$  вычисляется с функциями осциллятора Морза С—Н-связей, а франк-кондоновские факторы — для высокочас-

тотных валентных ( $\omega \cong 1400 \text{ см}^{-1}$ ,  $y = 1$ ) и деформационных ( $\omega \cong 400 \text{ см}^{-1}$ ,  $y = 0,5$ ) колебаний ароматических колец. (При выводе (2.56) пренебрегалось дисперсией С—Н-колебаний).

Формула (2.56) пригодна для проведения численных расчетов. Коэффициенты  $C_{vj}$  могут быть получены из стандартного квантово-химического расчета.

Для получения общей зависимости  $k_{if}$  от  $E_{if}$  в [43] использовалось примерно выполняющееся для аромати-

ческих молекул соотношение 
$$\sum_v C_{vj} C_{vj'} \simeq \frac{N_{\text{C-H}}}{N^2}, \quad \text{где}$$

$N_{\text{C-H}}$  — число С—Н-связей, а  $N$  — число  $\pi$ -электронов молекулы.

С использованием формулы (2.56) авторами [43] была получена зависимость константы скорости процесса внутренней конверсии от энергетической щели между комбинирующими в процессе конверсии электронными состояниями (рис. 2.4)  $\pi\pi^*$ -типа, поскольку часть приближений, позволивших преобразовать (2.41) к виду (2.56), базировалась на эмпирических данных, полученных для  $\pi\pi^*$ -состояний; это относится, например, к параметрам  $y$  валентных и деформационных колебаний, к оценке величины  $\sum_v C_{vj} C_{vj'}$ .

На рис. 2.4 заштрихована область наиболее характерных для хорошо светящихся соединений значений констант скоростей по каналам радиационного распада ( $k_r$ ) и интеркомбинационной конверсии  $S_1 \approx T(k_{ST})$ .

Как показывают квантово-химические расчеты (см. гл. IV), значения  $k_r$  даже самых эффективных люминофоров практически никогда не превышают  $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ , что действительно можно считать верхней границей значений  $k_r$ . С определением нижней границы дело обстоит сложнее, однако для органических люминофоров (хорошо флуоресцирующих веществ) квантово-химические расчеты в целом дают величину  $\geq 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

Разумеется, с помощью рис. 2.4 нельзя интерпретировать случаи, когда рассматривается процесс внутренней конверсии из оптически запрещенного электронного состояния; в этой ситуации  $k_r \leq 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

Значение констант скоростей процесса  $S_1 \approx T$ -конверсии между  $\pi\pi^*$ -состояниями в ароматических и гете-

роароматических соединений укладывается, как показывают расчеты (см. гл. III), в границы рис. 2.4. Однако для случая конверсии между состояниями различной орбитальной природы ( $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$ ,  $\pi\pi^*$  и  $\sigma\pi^*$ ) значения  $k_{ST} \approx 10^{11} \text{ с}^{-1} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , это надо иметь в виду при применении рис. 2.4. к конкретным ситуациям.

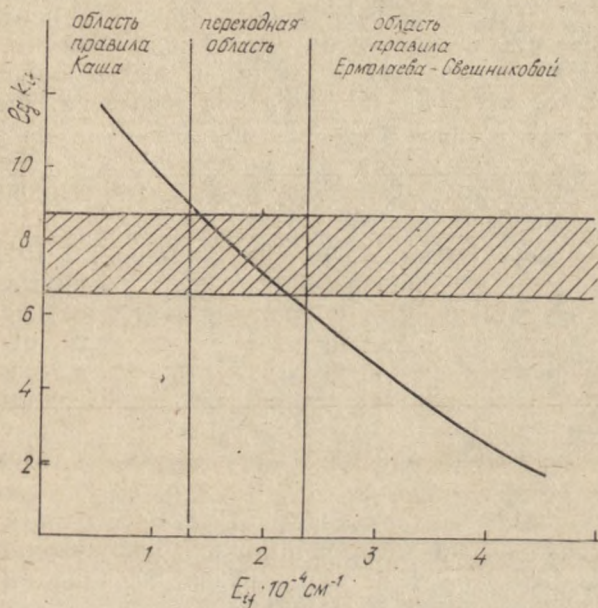


Рис. 2.4. Зависимость константы скорости внутренней конверсии ( $k_{if}$ ) от энергетического интервала ( $E_{if}$ ); заштрихована область типичных значений суммы констант скоростей  $S-T$ -конверсии и радиационного распада

Тем не менее в целом для классов ароматических и гетероароматических углеводородов границы изменения  $k_r + k_{ST}$ , указанные на рис. 4.2, соответствуют имеющимся экспериментальным и расчетным данным.

Из анализа рис. 2.4 видно, что можно выделить три области значений энергетического интервала  $\Delta E_I^{II}$  между электронными состояниями, участвующими в процессе дезактивации. Первая область  $\Delta E_I^{II} \lesssim 10^4 \text{ см}^{-1}$ , ког-

да  $k_{\text{ВК}} > k_r + k_{\text{ST}}$ , т. е. внутренняя конверсия является основным каналом дезактивации состояния II. Такие значения  $\Delta E_I^{\text{II}}$  обычно соответствуют переходам между электронно-возбужденными состояниями (см. гл. IV). Это означает, что молекула, попав в высшее электронное состояние ( $S_i$  или  $T_j$ ,  $i, j > 1$ ), быстро дезактивирует посредством внутренней конверсии в нижнее возбужденное ( $S_1$  или  $T_1$ ) состояние. Таким образом, получено теоретическое обоснование правила Каша. Отметим, что в конденсированной среде энергия, выделяющаяся в процессе  $S_i \rightarrow S_1$ ,  $T_j \rightarrow T_1$  ( $i, j > 1$ )-конверсии, быстро отдается в среду, обеспечивая необратимость конверсии, в то время как в свободных молекулах эта энергия остается в молекуле, осложняя, в частности, выполнение правила Каша (см. гл. IV).

Во второй области  $10^4 \text{ см}^{-1} \lesssim \Delta E_I^{\text{II}} \lesssim 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $k_{if} \sim k_r + k_{\text{ST}}$ , т. е. процессы излучения и внутренней конверсии состояния II конкурируют; в этом случае возможно излучение из состояния II, даже если оно не является нижним возбужденным. Например, в молекуле азулена  $S_2 \rightarrow S_1$  энергетический интервал составляет  $1,4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  при значении  $k_r(S_2 \rightarrow S_0) \simeq 10^9 \text{ с}^{-1}$ , что и приводит к нарушению правила Каша для этой молекулы. Наконец, третья область ( $\Delta E_I^{\text{II}} > 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует характерным значениям  $S_1 \rightarrow S_0$ -переходов в ароматических и гетероароматических молекулах. При этом  $k_{if} < k_r + k_{\text{ST}}$ , т. е. доминирующими каналами дезактивации являются радиационный распад и синглет-триплетная конверсия, что соответствует правилу Ермолаева—Свешниковой.

Таким образом, в рассматриваемой работе В. Г. Плотникова и Б. А. Долгих установлена общая закономерность, касающаяся связи эффективности процесса внутренней конверсии со строением ароматических соединений; при этом экспериментально установленные правила Каша и Ермолаева—Свешниковой являются следствием этой закономерности.

Необходимо в заключение этого раздела отметить, что полученная закономерность относится к фотостабильным молекулам в конденсированной фазе в отсутствие активации  $S_{\text{пл}^*} \rightarrow T_{\text{пл}^*}$ -конверсии в процессе внутренней конверсии. В газовой фазе (в разреженных молекулярных парах, см. гл. IV) и в условиях протекания

фотореакций [53] протекание процесса внутренней конверсии имеет свои особенности, в частности, приводящие к возможности нарушения в таких системах правил Каша и Ермолаева—Свешниковой.

#### 2.4. ПРОЦЕССЫ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ В АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

В 2.2.2 уже говорилось о расчете констант скоростей синглет-триплетной конверсии с использованием теории Робинсона и Фроша, что в принципе позволило получить весьма важную информацию о протекании  $S_1 \rightarrow T$ -конверсии между состояниями различной и одинаковой орбитальной природы.

Однако для целей исследования связи процессов конверсии со строением молекул эта форма непригодна, поскольку не позволяет учесть особенностей внутримолекулярного строения. К тому же развитие общей теории безызлучательных переходов и получение большого количества экспериментальных данных об изменении структуры молекул при электронном возбуждении позволяют получить более теоретически обоснованную и вместе с тем более пригодную для конкретных расчетов формулу для константы скорости  $S_1 \rightarrow T$ -конверсии, что и сделано в работе [67].

Так же, как и при рассмотрении процесса внутренней конверсии, считалось, что молекула находится в конденсированной фазе при низкой температуре ( $T \simeq 0$ ), т. е. распад осуществляется с нулевого колебательного уровня возбужденного синглетного состояния (будем рассматривать процессы  $S_1 \rightarrow T$ -конверсии). Взаимодействием с растворителем пренебрегалось потому, что вибронная структура спектров поглощения и люминесценции фотостабильных молекул в основном определяется внутримолекулярными колебаниями.

Для расчета константы скорости  $S_1 \rightarrow T$ -конверсии использовалась общая формула (2.41)

$$\kappa_{ST} = \sum_{n_v} \frac{\Gamma_{n_v} |\beta_{ST} \{n_v\}|^2}{\Delta_{n_v} + \frac{\Gamma_{n_v}^2}{4}}, \quad (2.57)$$

где  $\Gamma_{n_v}$  — релаксационная ширина колебательного состояния  $\{n\}$ ;  $\Delta_{nv} = E_{ST} - \sum \omega_v n_v$  — дефект резонанса между начальным  $S\{0\}$  и конечным  $f\{n_v\}$  состояниями перехода ( $\Delta_{nv} \lesssim 100 \text{ см}^{-1}$ ):  $\omega_v$  — частота осциллятора, участвующего в безызлучательном переходе;  $\beta_{ST}$  — матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия  $S$ - и  $T$ -состояний. (То, что этот оператор ответственен за безызлучательный переход, является общепринятым [52, 58, 61].

В приближении Кондона (см. 1.4)

$$|\beta_{s_0, fn}|^2 = |\beta_{sf}|^2 \prod_v | \langle 0 | n_v \rangle |^2, \quad (2.58)$$

где  $\beta_{sf}$  — электронный матричный элемент;  $| \langle 0 | n_v \rangle |^2$  — фактор Франка—Кондона.

Энергетическая щель между  $S_1$  и  $T_1$  пл\*-состояниями обычно не превышает  $10^4 \text{ см}^{-1}$ , в случае  $S$ - и  $T$ -состояний различной орбитальной природы она в 2—4 раза меньше, поэтому в качестве колебательных функций  $|0\rangle$  и  $|n_v\rangle$  можно взять функции гармонического осциллятора. Как будет показано в гл. III, на самом деле, процесс  $S_1 \rightarrow T$ -конверсии чаще осуществляется через промежуточные между  $S_1$  и  $T_1$  триплетные  $T_i$ -состояния, т. е. энергетическая щель между комбинирующими в процессе конверсии электронными состояниями и того меньше, что дает уверенность в применении для оценки (2.58) гармонического приближения. В пренебрежении изменением частот и систем нормальных координат при переходе из  $S$  в  $T$ -состояние для фактора Франка—Кондона имеем хорошо уже известную формулу

$$| \langle 0 | n_v \rangle |^2 = \frac{y_{ST}^n e^{-y_{ST}}}{n!}, \quad y_{ST} = \frac{\Delta_{ST}^2 \mu \omega^2}{2\hbar}, \quad (2.59)$$

где значение  $\Delta_{ST}$  характеризует изменение положения равновесия осциллятора при переходе из  $S$  в  $T$ -состояние.  $|\Delta_{ST}| = |\Delta_T - \Delta_S|$ , где  $\Delta_S$  — изменение равновесного положения осциллятора при  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходе, а  $\Delta_T$  — аналогичная величина для  $T \rightarrow S_0$ -перехода (рис. 2.5). Отсюда следует, что

$$y_{ST} = | \sqrt{V} y_T - \sqrt{V} y_S |^2. \quad (2.60)$$

Величины  $\Delta_S$  и  $\Delta_T$  можно в принципе определить из квантово-химических расчетов, однако пока хороших

результатов в этом направлении нет. С другой стороны, из колебательной структуры спектров флуоресценции и фосфоресценции достаточно точно определяются  $\Delta_S$  для  $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода и  $\Delta_T$  для  $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода. Так, для  $\pi\pi^*$ -переходов\* в ароматических и гетероароматических углеводородах колебательная структура спектров флуоресценции и фосфоресценции определяется

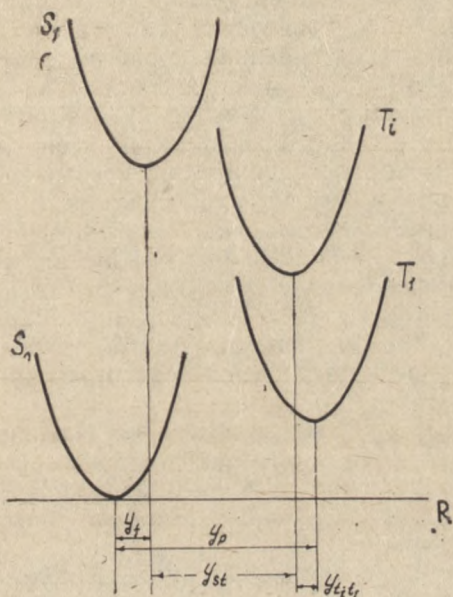


Рис. 2.5. Величина параметра  $y$  для процессов внутренней ( $y_f$ ) и синглет-триплетной ( $y_{st}$ ) конверсии

одним оптически активным осциллятором валентных колебаний углеродного скелета ( $\omega \approx 1400 \text{ см}^{-1}$ , в случае бензола  $\approx 900 \text{ см}^{-1}$ ) [43]. Это свидетельствует о том, что именно этим осциллятором обусловлен безызлучательный переход  $S_1 \rightarrow T$ . Ситуация осложнена тем обстоятельством, что  $S_1 \rightarrow T_1$ -конверсия может протекать через промежуточные  $T_i$  ( $E_{S1} > E_{Ti} > E_{T1}$ )-состояния при этом для определения  $\Delta_T$  (т. е.  $y_{st}$ ) необходима информация о колебательной структуре «горячей фос-

форесценции» ( $T^*_i \rightarrow S_0$ ), которая в настоящее время отсутствует.

Однако из общих соображений можно предположить, что основная геометрическая перестройка молекулы происходит при переходе из  $S_1^*$  в  $T_i$ -состояние, т. е. геометрии  $T_i$ - и  $T_1$ -состояний практически одинаковы. В таком случае значение  $y_{ST}$  следует вычислять по формуле (2.60), где  $y_S$  и  $y_T$  определены из спектров флуоресценции и фосфоресценции. Для уже упомянутого выше случая  $S_{пл*} \rightarrow T_{пл*}$ -конверсии в ароматических и гетероароматических соединениях в работе [67] предложено значение  $y_{ST} \simeq 0,3$ , имеющее также и экспериментальное обоснование: в работе В. Л. Ермолаева [69] показано, что разница стоксовых сдвигов полос флуоресценции и фосфоресценции не превышает  $1/3$  части стоксового сдвига полосы флуоресценции.

Таким образом, в дальнейшем будем считать, что в процессе  $S_1 \rightarrow T$ -конверсии между  $\pi\pi^*$ -состояниями активно одно колебание с  $\omega \simeq 1400 \text{ см}^{-1}$  и  $y_{ST} \simeq 0,3$ .

Для процесса  $S \rightarrow T$ -конверсии между  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi$ -состояниями, как показано в [67], необходимо учитывать два активных высокочастотных осциллятора ( $\omega \simeq 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $y \simeq 1$ ).

Некоторые гетероароматические соединения вследствие особенностей внутримолекулярных взаимодействий невозможно описать в рассматриваемых выше моделях [67], но эти ситуации можно трактовать как исключения.

В дальнейшем изложении будем использовать только вышеописанные модели. Добавим, что в модели одного активного осциллятора ( $\omega \simeq 1400 \text{ см}^{-1}$ ,  $y \simeq 0,3$ ) при  $S \rightarrow T$ -переходе электронная энергия передается дыхательным колебаниям ароматического кольца (валентным колебаниям связи C—C), что принципиально отличается от механизма внутренней конверсии с передачей электронной энергии на колебания связей C—H. Колебания, для которых отличен от нуля фактор Франка—Кондона для безызлучательного перехода, называются акцептирующими.

Отметим, что в некоторых случаях валентные C—H-колебания могут играть определенную роль при  $S_{пл*} \rightarrow T_{пл*}$ -конверсии [67].

Перейдем к рассмотрению матричного элемента оператора спин-орбитального взаимодействия  $\beta_{ST}$ .

Вначале кратко приведем некоторые необходимые сведения из теории.

При взаимном движении электрона и ядра возникает магнитное поле, направление которого перпендикулярно плоскости орбиты электрона. С этим магнитным полем взаимодействует собственный магнитный момент электрона, поле которого направлено вдоль спина электрона. Взаимодействие этих двух полей и называется спин-орбитальным взаимодействием (спин-орбитальной связью). При этом полные орбитальный  $\vec{L}$  и спиновой  $\vec{S}$  моменты количества движения в общем уже не являются независимыми друг от друга. Тем не менее при слабом спин-орбитальном взаимодействии можно пользоваться представлениями о полных орбитальном  $\vec{L}$  и спиновом  $\vec{S}$  угловых моментах. В этом случае говорят о связи Рассела—Саундерса или LS-связи. Такая связь характерна для легких атомов с  $Z < 30$ . При увеличении заряда ядра напряженность магнитного поля и соответственно его взаимодействие с собственным магнитным моментом электрона увеличиваются, что не позволяет пользоваться приближением Рассела—Саундерса. Теперь необходимо суммировать спиновый и орбитальный моменты для каждого электрона ( $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{S}_i$ ), а затем суммировать все  $\vec{j}_i$  для получения полного углового момента системы  $\vec{I} = \sum \vec{j}_i$  (в случае LS-связи  $\vec{I} = \vec{L} + \vec{S}$ ), что соответствует  $jj$ -связи. Энергию спин-орбитального взаимодействия можно записать в виде [12]

$$\varepsilon = \frac{|e|}{mc^2} (\mathbf{E} \times \mathbf{V}) S, \quad (2.61)$$

где  $E$  — напряженность электрического поля;  $V$  — скорость, а  $S$  — спиновый момент электрона. Поскольку  $|e|E = \text{grad } U$ , а  $p = mV$  ( $U$  — потенциал электрического поля;  $m$  и  $p$  — масса и импульс электрона), то

$$\varepsilon = \frac{|e|}{2m^2c^2} (\mathbf{E} \times \mathbf{p}) S = \frac{1}{2m^2c^2} (\text{grad } U \times \mathbf{p}) S; \quad (2.62)$$

здесь множитель  $1/2$  возник из-за учета спиновой прецессии.

В дальнейшем вместо классической энергии  $\epsilon$  будем пользоваться оператором спин-орбитального взаимодействия  $\hat{H}_{so}$ . Например, в случае одного электрона, находящегося в центральном поле  $U(\vec{r})$  (т. е.  $\text{grad } U = -\frac{\partial U}{\partial r} \frac{\vec{r}}{r}$ ):

$$\begin{aligned}\hat{H}_{so} &= \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} (\vec{r} \times \vec{p}) \vec{S} = \\ &= \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \vec{l} \cdot \vec{S} \equiv \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{S},\end{aligned}\quad (2.63)$$

где  $\vec{l}$  — орбитальный момент электрона, а  $\xi(\vec{r})$  — для называемый фактор спин-орбитального взаимодействия.

В случае многоэлектронного центрального поля (перекрестным взаимодействием  $l(i)$  и  $S(j)$  пренебрегаем)

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \left| \frac{1}{r_i} \frac{\partial U}{\partial r_i} \right| \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i. \quad (2.64)$$

Впервые спин-орбитальное взаимодействие в молекулах исследовалось Мак-Клюром, который применил оператор вида (2.63), т. е. использовал модель центрального поля [12]:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{so} &= \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i^n \sum_q^M \frac{1}{r_{iq}} \frac{Z_q e^2}{r_{iq}^3} (l_{xi} S_{xi} + l_{yi} S_{yi} + l_{zi} S_{zi}) = \\ &= \sum_i A_i (l_{xi} S_{xi} + l_{yi} S_{yi} + l_{zi} S_{zi}),\end{aligned}\quad (2.65)$$

где  $Z_q$  — эффективный заряд ядра  $q$ ;  $r_{iq}$  — расстояние между ядром  $q$  и электроном  $i$ ;  $M$  — число ядер;  $n$  — число электронов. Отметим, что введенные коэффициенты  $A_i$  полностью симметричны относительно любых преобразований координат. Рассмотрим действие операторов орбитального углового момента:

$$\hat{l}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \quad (2.66a)$$

$$\hat{l}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); \quad (2.66б)$$

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (2.66в)$$

на орбитали водородоподобного атома

$$2P_x = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-Zr/2a_0} \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi; \quad (2.67а)$$

$$2P_y = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-Zr/2a_0} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi; \quad (2.67б)$$

$$2P_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-Zr/2a_0} \cdot \cos \theta. \quad (2.67в)$$

Проводя несложные операции, получаем результаты, которые представляем табл. 2.1.

Таблица 2.1

Действие операторов углового момента на  $S$ - и  $2P$ -атомные орбитали

Оператор	Орбитали			
	$2P_z$	$2P_x$	$2P_y$	$S$
$\hat{l}_z$	0	$i\hbar 2P_y$	$-i\hbar 2P_x$	0
$\hat{l}_x$	$-i\hbar 2P_y$	0	$i\hbar 2P_z$	0
$\hat{l}_y$	$i\hbar 2P_x$	$i\hbar 2P_z$	0	0

Уместно отметить, что операторы угловых моментов преобразуются подобно операторам вращений  $\hat{R}_x, \hat{R}_y, \hat{R}_z$ .

Оператор  $\hat{H}_{SO} = \sum A_i \hat{l}_i \hat{s}_i$  представляет сумму одно-

электронных операторов, поэтому отличными от нуля будут его матричные элементы для электронных волновых функций (разной мультиплетности), отличающихся одной спин-орбиталью; необходимо также, чтобы прямое произведение представлений, по которым преобразуются функции  $S$ - и  $T$ -состояний, обладало симметрией одного из вращений  $R_x, R_y$  или  $R_z$ .

Исходя из этого можно получить таблицу матричных элементов  $\hat{H}_{SO}$  между синглетной и триплетной волновыми функциями.

Таблица 2.2

Матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия

Компонента $\hat{H}_{SO}$	$\langle S   \hat{H}_{SO}   T^{+1} \rangle$	$\langle S   \hat{H}_{SO}   T^0 \rangle$	$\langle S   \hat{H}_{SO}   T^{-1} \rangle$
$H_x$	$V \sqrt{\frac{1}{2}} \langle \mu   H_{ex}   \nu \rangle$	0	$-V \sqrt{\frac{1}{2}} \langle \mu   H_{ex}   \nu \rangle$
$H_y$	$V \sqrt{\frac{1}{2}} \langle \mu   H_{ey}   \nu \rangle$	0	$V \sqrt{\frac{1}{2}} i \langle \mu   H_{ex}   \nu \rangle$
$H_z$	0	$-\langle \mu   H_{ez}   \nu \rangle$	0

В табл. 2.2  $\hat{H}_e$  является не зависящей от спина частью  $\hat{H}_{SO}$ , а  $\mu$  и  $\nu$  — МО, на которые отличаются конфигурации триплетного и синглетного состояний.

В табл. 2.2 приведены данные для одноконфигурационного приближения, однако нетрудно обобщить формулы на многоконфигурационное приближение. Записывая молекулярные орбитали в приближении ЛКАО, получаем, например, для  $\langle S | H_z^{SO} | T^0 \rangle$  общее выражение в приближении МО ЛКАО ССП:

$$\langle S | H_z^{SO} | T^0 \rangle = - \sum_{i \rightarrow i'} \sum_{j \rightarrow j'} A_{ii'} B_{jj'} \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i'} c_{\nu j'} \langle \mu | H_z | \nu \rangle, \quad (2.68)$$

где  $A_{ii'}$ ,  $B_{jj'}$  — коэффициенты разложения по конфигурациям;  $c_{\mu i'}$ ,  $c_{\nu j'}$  — коэффициенты разложения МО по АО;  $|\mu\rangle$  и  $|\nu\rangle$  атомные волновые функции.

Таким образом, в рамках квантово-химического подхода проблема расчета матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия синглетного и триплетного состояний свелась к оценке матричных элементов этого оператора в базисе атомных волновых функций.

Рассмотрим некоторые полезные соотношения.

Поскольку оператор  $\hat{H}_{so}$  является чисто мнимым и эрмитовым, то согласно (1.16)

$$j \langle \mu | \hat{H}_e | \nu \rangle = \langle \nu | \hat{H}_e^* | \mu \rangle = - \langle \nu | H_e | \mu \rangle. \quad (2.69)$$

В общем случае  $\mu$ ,  $\hat{H}_e$  и  $\nu$  относятся к различным центрам молекулы. Если в качестве  $\mu$ ,  $\nu$  взять  $2P$ -атомные орбитали и полагать, что  $2P_\mu$ ,  $2P_\nu$  и  $\hat{H}_e$  относятся к одному центру  $M$ , то из (2.69) очевидно, что

$$\begin{aligned} \langle 2P_x | \hat{H}_e | 2P_x \rangle &= \langle 2P_y | H_e | 2P_y \rangle = \\ &= \langle 2P_z | H_e | 2P_z \rangle = 0, \end{aligned} \quad (2.70)$$

поскольку положительная величина, равная своему отрицательному значению, может быть только нулем.

Используя табл. 2.1, нетрудно показать, что в случае принадлежности  $2P_\mu$ ,  $2P_\nu$  и  $\hat{H}_e$  одному центру отличны от нуля только следующие интегралы:

$$\langle 2P_x | H_{ez} | 2P_y \rangle; \quad (2.71a)$$

$$\langle 2P_x | H_{ey} | 2P_z \rangle; \quad (2.71b)$$

$$\langle 2P_y | H_{ex} | 2P_z \rangle; \quad (2.71a)$$

Из табл. 2.1 также ясно, что

$$\langle S | H_e | 2P \rangle = 0, \quad (2.71г)$$

т. е. спин-орбитальная связь  $S$ - и  $2P$ -состояний отсутствует. Это важно отметить в связи с тем обстоятельством, что обычно волновая функция  $n$ -электронов представляет собой линейную комбинацию  $2S$ - и  $2P$ -функций. Таким образом, ясно, что чем больше  $S$ -характер  $n$ -орбитали, тем меньше спин-орбитальная связь  $n\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -состояний [12]. В случае плоских ароматических и гетероароматических молекул (полагаем, что ось  $Z$  перпендикулярна плоскости молекулы)  $\pi$ -электроны описываются комбинациями  $2P_z$ -атомных орбиталей, а  $n$ - и  $\sigma$ -электроны — комбинациями  $2S$ -,  $2P_x$ - и  $2P_y$ -функций. Из (2.71) следует, что одноцентровые интегралы спин-орбитального взаимодействия в таких системах велики для связей  $\sigma$ - и  $\pi$ -,  $n$ - и  $\pi$ -,  $\sigma$ - и  $\sigma$ -электронов. Это означает, что одноцентровые интегралы дают вклад в спин-орбитальное взаимодействие  $\sigma\pi^*$  ( $\pi\sigma^*$ )- и  $\pi\pi^*$ -,  $n\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -,  $n\sigma^*$  ( $\sigma n^*$ )- и  $\sigma\sigma^*$ -состояний.

Двух- и трехцентровые интегралы вида (2.68) также будут отличны от нуля, но их значение быстро убывает (как  $\frac{1}{r^3}$ ), поэтому для случая взаимодействия электронных состояний различной орбитальной природы можно считать, что основной вклад дают одноцентровые интегралы.

Так, в работах [60, 67, 70] показано, что энергия спин-орбитального взаимодействия  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -состояний различной мультиплетности превышает  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  в молекулах, содержащих сравнительно легкие атомы (C, N, O, S), и  $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$  в молекулах с тяжелыми атомами (галогены и др.).

Очень сложна ситуация с определением спин-орбитального взаимодействия  $S_{\pi\pi^*}$ - и  $T_{\pi\pi^*}$ -состояний. Поскольку волновые функции  $\pi$ -электронов антисимметричны относительно плоскости молекулы ( $xy$ ), то их произведение симметрично относительно этой операции.

Из соображений симметрии отличными от нуля будут интегралы  $\langle 2P_{z\mu} | \hat{H}_e | 2P_{zv} \rangle$  с компонентой оператора  $\hat{H}_e$ , симметричной относительно плоскости молекулы, т. е.  $\langle 2P_{z\mu} | H_{ez} | 2P_{zv} \rangle$ . Уже показано, что одноцентровые интегралы такого типа обращаются в нуль. Двухцентровые интегралы, когда оператор и функция относятся к одному центру, также обращаются в нуль, поскольку  $(H_{ez})_N | 2P_{zv} \rangle = 0$ ,  $(H_{ez})_M | 2P_{z\mu} \rangle = 0$  (см. табл. 2.1). Здесь  $N$  и  $M$  — центры, на которых базируются орбитали  $v$  и  $\mu$ . Таким образом, могут быть не равны нулю только трехцентровые интегралы, когда орбитали  $2P_{zv}$ ,  $2P_{z\mu}$  и оператор  $H_{ez}$  относятся к разным центрам. Эти интегралы очень малы, поскольку функциональная зависимость оператора представляет  $1/r^3$ . По-видимому, величину такого же порядка малости даст учет спин-вибронного взаимодействия (см. [73]), т. е. взаимодействие спина одного электрона с орбитальным моментом другого. Вычисления, проведенные с учетом трехцентровых интегралов и спин-вибронного взаимодействия, дали для связи  $S_{\pi\pi^*}$ - и  $T_{\pi\pi^*}$ -состояний в бензоле величину  $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$  [72], которая принимается и для других ароматических соединений. Необходимо отметить, что в симметричных молекулах спин-орби-

тальное взаимодействие подчиняется определенным правилам отбора по симметрии [12].

Спин-орбитальное взаимодействие  $\pi\pi^*$ - и  $\sigma\pi^*$ - ( $\pi\sigma^*$ )-состояний достаточно велико (вследствие отличных от нуля одноцентровых интегралов) и по оценкам [71] составляет 2—5  $\text{см}^{-1}$  для ароматических углеводородов и превышает  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  для их замещенных, содержащих атомы с большим, чем у атома углерода, зарядом ядра.

В случае неплоских систем, содержащих  $\pi$ -электроны, спин-орбитальное взаимодействие состояний, подобных  $\pi\pi^*$ -состояниям плоских систем, будет выше, чем в последних, и достигает величины  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ . Это обусловлено тем, что к  $2P_z$ -функциям ( $\pi$ -орбиталям в плоских системах) в этой ситуации примешиваются  $2P_y$ - и  $2P_x$ -функции, т. е. возникают отличные от нуля одноцентровые интегралы.

В работе [43] детально рассмотрен вопрос о влиянии электронно-колебательного взаимодействия состояний, участвующих в процессе  $S_1 \sim T$ -конверсии, с высшими электронно-возбужденными состояниями типа  $\pi\pi^*$  ( $\sigma\pi^*$ ). Показано, что наличие в ароматических молекулах атомов N, O, S не приводит к какому-либо заметному увеличению спин-орбитального взаимодействия  $S_{\pi\pi^*}$ - и  $T_{\pi\pi^*}$ -состояний, хотя это и не так для молекул с тяжелыми атомами.

Итак, принимая полученные значения 0,3 и 10  $\text{см}^{-1}$  для спин-орбитального взаимодействия соответственно между  $\pi\pi^*$ - и между  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -состояниями разной мультиплетности, полагая  $\Gamma \simeq 1 \text{ см}^{-1}$  и также аналогичным образом, как в случае внутренней конверсии, избавляясь от дефекта резонанса энергии, приходим к формулам для констант скоростей процессов  $S_{\pi\pi^*} \sim T_{\pi\pi^*}$ - и  $S_{\pi\pi^*} \sim T_{\pi\pi^*}$ -конверсии:

$$k_{ST} \simeq 10^9 \sum_n \prod_v \frac{e^{-y} y^{n_v}}{n_v!}, \quad \text{с}^{-1}; \quad (2.72)$$

$$k_{ST} \simeq 10^{12} \sum_n \prod_v \frac{e^{-y} y^{n_v}}{n_v!}, \quad \text{с}^{-1}. \quad (2.73)$$

Напомним, что для плоских  $\pi$ -электронных молекул в случае  $\pi\pi^*$ -конверсии активен один осциллятор  $\omega \simeq 1400 \text{ см}^{-1}$  и  $y \simeq 0,3$ , а в случае  $\pi\pi^* \sim \pi\pi^*$ -конверсии активны два высокочастотных ( $\omega \simeq 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) осцил-

лятора с  $y=1$ . На рис. 2.6 приведены построенные с использованием данных работы [67] зависимости констант скоростей процессов  $S_{\pi\pi^*} \approx T_{\pi\pi^*}$  и  $S_{\pi\pi^*} \approx T_{\pi\pi^*}$ -конверсии от величины энергетического промежутка между комбинирующими в процессе конверсии  $S_1$ - и  $T_i$ -состояниями. Существенно, что информация о

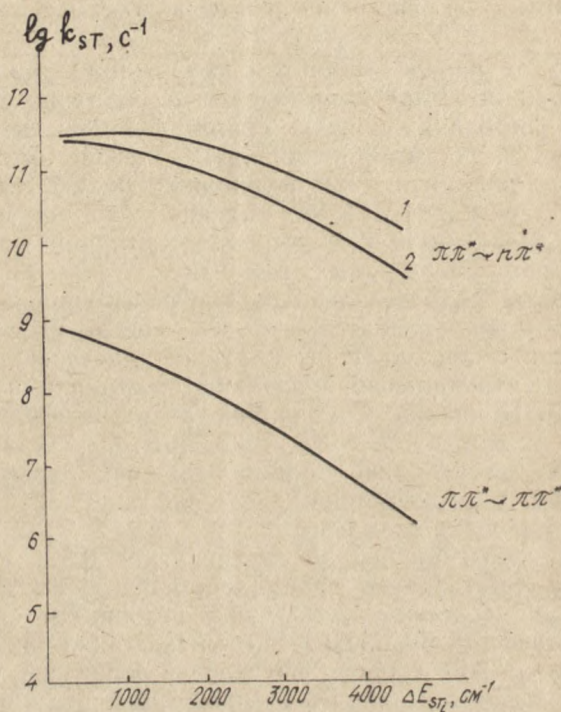


Рис. 2.6. Зависимость констант скоростей процессов  $S_{\pi\pi^*} \approx T_{\pi\pi^*}$  и  $S_{\pi\pi^*} \approx T_{\pi\pi^*}$  (1 — акцентирующие моды с частотами 1000 и 1000  $cm^{-1}$ ; 2 — с частотами 1000 и 500  $cm^{-1}$ ) конверсии от величины  $S$ - $T$ -расщепления

промежуточных  $T_i (i > 1)$ -состояниях, которые активны в процессе конверсии, в настоящее время исключительно в редких случаях может быть получена из экспериментальных данных (например, в антрацене экспериментально определена энергия  $T_2$ -состояния [74]; в расчете (см.

гл. III) оно оказывается третьим). Это обусловлено тем, что состояния  $T_i$  быстро релаксируют в  $T_1$ -состояние, затрудняя тем самым их экспериментальное наблюдение. По-видимому, иногда  $T_i$ -состояния ( $E_{Ti} < E_{S1}$ ) могут проявляться в спектре триплетного  $T_1 \rightarrow T_i$ -поглощения.

Таким образом, краеугольным камнем проблемы прямого расчета констант скоростей процессов  $S \rightarrow T$ -конверсии в настоящее время является применение методов квантовой химии. Данные квантово-химического расчета спектра синглетных и триплетных состояний в сочетании с зависимостями рис. 2.6 позволяют получать оценки констант скоростей процессов конверсии в типичных ароматических и гетероароматических углеводородах.

## 2.5. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СИСТЕМАТИКА МОЛЕКУЛ

В 1966 г. Р. Н. Нурмухаметовым, В. Г. Плотниковым и Д. Н. Шигориным [14] для гетероароматических молекул была предложена систематика по спектрально-люминесцентным свойствам. В основе этой систематики лежат два положения: различная зависимость нижних электронно-возбужденных состояний  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -типа от строения молекул; скорость  $S \rightarrow T$ -конверсии между состояниями различной орбитальной природы ( $\pi\pi^*$  и  $n\pi^*$ ) на 2—4 порядка выше скорости конверсии между состояниями одинаковой природы ( $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$  или  $n\pi^*$  и  $n\pi^*$ ). Теоретические основы систематики разработаны В. Г. Плотниковым [60, 15]. Рассмотрим их согласно [71].

Из большого количества расчетов известно (см. гл. III), что энергия  $\pi\pi^*$ -состояний уменьшается с ростом длины цепи сопряженных связей в молекуле, а разница  $S_{\pi\pi^*}$ - и  $T_{\pi\pi^*}$ -состояний достаточно велика и составляет  $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ .

Первый из этих выводов может быть проиллюстрирован с помощью полученной в рамках метода Хюккеля формулы для энергии  $\pi\pi^*$ -состояния полиеновой цепочки в зависимости от числа электронов (звеньев цепочки)  $N$ :

$$E_{\pi\pi^*} = 4|\beta| \sin \frac{\pi}{2(N+1)}, \quad (2.74)$$

где  $\beta$  — резонансный интеграл метода. Видно, что при увеличении  $N$  происходит уменьшение энергии  $\pi\pi^*$ -состояния. Отметим, что формула (2.74) не применима при больших  $N$ ; данная проблема рассмотрена в [75].

Относительно большая величина  $S_{\pi\pi^*}$ — $T_{\pi\pi^*}$ -расщепления объясняется тем, что она определяется значением одноцентровых кулоновских интегралов, которые в ароматических молекулах обычно велики [71].

Подобное рассмотрение в рамках метода Хюккеля для полиеновой цепи с  $n$ -электронами дает выражение для энергии  $\pi\pi^*$ -состояния

$$E_{\pi\pi^*} = \Delta_n + 2 |\beta| \sin \frac{\pi}{2(N+1)}, \quad (2.76)$$

где  $\Delta_n$  — некий параметр, приблизительно равный разности ионизационных потенциалов  $\pi$ - и  $n$ -электронов. Видим, что характеры зависимости  $E_{\pi\pi^*}$  и  $E_{n\pi^*}$  от длины цепи сопряжения разные,  $E_{n\pi^*}$  убывает примерно в два раза медленнее, чем  $E_{\pi\pi^*}$ , что при определенном  $N$  может привести к инверсии состояний разной орбитальной природы.

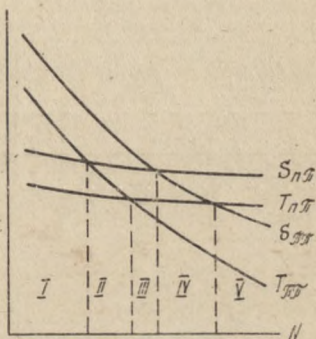
Несмотря на простоту, вышеприведенное рассмотрение позволило получить принципиально важные результаты, явившиеся одним из исходных положений спектрально-люминесцентной систематики.

Многочисленные квантово-химические расчеты подтвердили указанный вывод о различной зависимости состояний различной орбитальной природы от строения молекулы и о возможности инверсии  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -состояний при изменении структуры молекул; детальное и систематическое изложение этого вопроса дано В. М. Комаровым [37]. Отметим, что расчеты дают меньшую, чем в случае  $\pi\pi^*$ -состояний, величину  $S$  —  $T$ -расщепления для  $n\pi^*$ -состояний ( $2000 - 4000 \text{ см}^{-1}$ ), что обусловлено меньшей величиной обменного интеграла  $K_{n\pi}$ .

На рис. 2.7 приведены теоретически определенные зависимости энергий  $S_{n\pi^*}$ ,  $T_{n\pi^*}$ ,  $S_{\pi\pi^*}$  и  $T_{\pi\pi^*}$ -состояний от длины цепи сопряжения на примере молекул  $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_N-\text{CH}=\text{O}$ . Видно, что существуют пять типов относительного расположения  $n\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -состояний. Этот принципиальный результат распространяется на гетероароматические углеводороды [14].

Кратко рассмотрим спектрально-люминесцентные характеристики, соответствующие каждому из пяти типов относительного расположения  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -состояний [71] (рис. 2.8). Надо отметить, что молекулы считаются удовлетворяющими правилам Каша и Ермолаева-Свешниковой, имеющими плоское строение и не содержащими тяжелых атомов (из подразд. 2.3 и 2.4,

Рис. 2.7. Зависимость энергий состояний различной орбитальной природы и мультиплетности от длины цепи  $\pi$ -сопряжения и пять типов их относительного расположения



где рассмотрены процессы внутренней и синглет-триплетной конверсии, ясно, почему сделаны эти предположения).

I тип.  $E(S_{\pi\pi^*}) > E(T_{\pi\pi^*}) > E(S_{n\pi^*}) > E(T_{n\pi^*}) > E(S_0)$ . Процессы дезактивации энергии электронного возбуждения осуществляются следующим образом. Если возбуждается  $S_{\pi\pi^*}$ -состояние, то осуществляется внутренняя  $S_{\pi\pi^*} \sim S_{n\pi^*}$ -конверсия (скорость  $S_{\pi\pi^*} \sim T_{\pi\pi^*}$ -конверсии меньше скорости внутренней конверсии). Распад  $S_{n\pi^*}$ -состояния может осуществляться по двум каналам — флуоресценция  $S_{n\pi^*} \rightarrow S_0$  и  $S_{n\pi^*} \sim T_{n\pi^*}$ -конверсия, однако квантовый выход флуоресценции в такой ситуации невелик, поскольку значения  $k_r$  для  $\pi\pi^*$ -состояния малы. Молекулы этого типа имеют долгоживущую флуоресценцию ( $\tau = 1/k_r$ ), короткоживущую фосфоресценцию; последнее обстоятельство объясняется смешиванием  $T_{n\pi^*}$ -состояния с  $S_{\pi\pi^*}$ -состоянием за счет электронно-колебательного взаимодействия, что приводит к увеличению скорости излучательного распада  $T_{n\pi^*}$ -состояния. Примером молекул этого типа являются молекулы ацетона, диацетила, тиобензофенона и др. [71].



Рис. 2.8. Пять типов относительного расположения лл- и лт-состояний в спектрально-люминесцентной систематике молекул

II тип.  $E(S_{\text{пл}^*}) > E(S_{\text{пл}}) > E(T_{\text{пл}^*}) > E(T_{\text{пл}}) > E(S_0)$ . Опять, как в I типе, в соответствии с правилом Каша распад осуществляется из  $S_{\text{пл}^*}$ -состояния, однако в этом случае доминирующим каналом будет эффективная ( $k_{ST} \simeq 10^{11} \text{ с}^{-1}$ )  $S_{\text{пл}^*} \sim T_{\text{пл}^*}$ -конверсия; выход флуоресценции не может превышать  $10^{-3}$ , поскольку  $k_r(\text{пл}^*) < 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Соединениям, принадлежащим к этому типу (ацетофенон, нафтохинон, антрахинон и др.), свойственна главным образом короткоживущая фосфоресценция.

III тип:  $E(S_{\text{пл}^*}) > E(S_{\text{пл}}) > E(T_{\text{пл}^*}) > E(T_{\text{пл}}) > E(S_0)$ . Из подобных (как и во II типе) соображений доминирующим каналом распада  $S_{\text{пл}^*}$ -состояния будет  $S_{\text{пл}^*} \sim T_{\text{пл}^*}$ -конверсия, выход  $\text{пл}^*$ -флуоресценции будет мал ( $\lesssim 10^{-3}$ ), а для соединений этого типа (бензойная кислота, фталевый ангидрид) характерна долгоживущая фосфоресценция из  $T_{\text{пл}^*}$ -состояний. Большое время жизни  $T_{\text{пл}^*}$ -фосфоресценции можно объяснить тем, что электронно-колебательное взаимодействие  $T_{\text{пл}^*}$ - и  $S_{\text{пл}^*}$ -состояний мало, а аналогичное взаимодействие с  $S_{\text{пл}}$ -состоянием, естественно, не приводит к сколько-нибудь заметному увеличению радиационной константы запрещенного по спине  $T \rightarrow S_0$ -перехода.

IV тип.  $E(S_{\text{пл}^*}) > E(S_{\text{пл}}) > E(T_{\text{пл}^*}) > E(T_{\text{пл}}) > E(S_0)$ . Доминирующим каналом дезактивации  $S_{\text{пл}^*}$ -состояния будет  $S_{\text{пл}^*} \sim T_{\text{пл}^*}$ -конверсия, однако выход флуоресценции может превышать значения для молекул III типа, поскольку  $k_r(\text{пл}^*) > k_r(\text{пл})$ . Преобладать же в излучении будет долгоживущая фосфоресценция  $T_{\text{пл}^*} \rightarrow S_0$ . Существенно, что в растворителях, способствующих образованию водородной связи, может произойти инверсия  $S_{\text{пл}^*}$ - и  $T_{\text{пл}^*}$ -состояний, и молекула перейдет в V тип с другими спектрально-люминесцентными свойствами (например, хиолин).

V тип.  $E(S_{\text{пл}^*}) > E(T_{\text{пл}^*}) > E(S_{\text{пл}}) > E(T_{\text{пл}}) > E(S_0)$ . При распаде  $S_{\text{пл}^*}$ -состояния будут конкурировать  $S \sim T_{\text{пл}^*}$ -конверсия (с последующей фосфоресценцией) и флуоресценция, выход которой обычно не мал. К этому типу относятся органические люминофоры и красители.

Примечательно, что во многих случаях изменения в спектрально-люминесцентных свойствах какого-либо ряда гетероароматических соединений, обусловленного последовательным введением заместителей, связаны

с последовательным переходом молекул из, например, I в V тип (например, оксазолы, см. гл. IV).

В целом спектрально-люминесцентная систематика отражает объективные закономерности связи спектрально-люминесцентных свойств гетероароматических соединений с их строением и является фундаментом для описания оптических свойств огромного числа органических соединений.

Это, разумеется, не отрицает необходимости дальнейшего развития систематики, например, в плане получения более точных теоретических оценок значений дезактивационных констант и установления их связи со строением молекул.

В заключение отметим, что данное описание не преследовало целей достаточно полного изложения спектрально-люминесцентной систематики (см. [71, 6]).

---

## Глава III

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ИХ СТРОЕНИЕМ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

#### 3.1. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДАННЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ПРИ ТЕОРЕТИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В этом разделе будут рассмотрены вопросы, связанные с интерпретацией данных квантово-химического расчета, вернее говоря, с установлением соответствия данных расчета и эксперимента.

##### 3.1.1. Энергии электронных состояний

Рассчитанные значения энергий электронных состояний  $E_i$  должны соответствовать максимумам электронных полос поглощения или люминесценции. Это становится ясным при сопоставлении следующих факторов. Во-первых, согласно принципу Франка—Кондона поглощение или люминесценция обусловлены электронными переходами с сохранением геометрической конфигурации ядер. С другой стороны, квантово-химические расчеты спектра электронных состояний проводятся при заданной геометрии начального состояния. Таким образом, при выборе в качестве начальной геометрии основного состояния энергию  $E_i$ -состояния сопоставляют с максимумом спектра поглощения  $S_0 \rightarrow S_i$ , а при выборе, например, геометрии  $S_1(T_1)$ -состояния энергию  $S_0 \rightarrow S_1(S_1 \rightarrow T_1)$ -перехода следует сопоставлять с максимумом спектра люминесценции.

### 3.1.2. Сила осциллятора электронного перехода

Отношение интенсивностей прошедшего  $J$  и падающего  $J_0$  световых пучков (пропускание  $T$ ) связано законом Бугера—Ламберта—Бера

$$T = \frac{J}{J_0} = 10^{-abc} \quad (3.1)$$

где  $a$  — так называемый коэффициент погашения, характеризующий поглощательную способность собственно вещества;  $l$  — толщина поглощающего слоя;  $c$  — концентрация поглощающих центров.

Чаще используют логарифмическую форму этого закона:

$$\lg \frac{J_0}{J} = D = \varepsilon lc, \quad (3.2)$$

где  $D$  — оптическая плотность, а  $\varepsilon$  (если  $c$  выражено в моль/л,  $l$  — в см) — молярный коэффициент поглощения (экстинкции).

Коэффициент экстинкции связан с силой осциллятора  $f$  электронного перехода соотношением

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu, \quad (3.3)$$

где интегрирование ведется по всей полосе поглощения. Экспериментальную величину силы осциллятора (3.3) и следует сравнивать с расчетным значением по формуле (1.139).

Можно показать, что учет колебаний не приводит в случае ароматических и гетероароматических молекул к изменению значения  $f$  чистоэлектронного перехода (1.139).

Запишем согласно (1.161) полную вероятность перехода между электронными состояниями  $S_0$  и  $S_i$ ; при этом учтем, что при обычных температурах величина  $kT$  невелика ( $\lesssim 200$  см<sup>-1</sup>), т. е. переход  $S_0 \rightarrow S_i$  осуществляется с нулевого колебательного уровня основного состояния

$$\sum_{n_i} |\langle S_0 | \mu | S_i \rangle|^2 |\langle 0 | n_i \rangle|^2 = \mu_{0i}^2 \sum_{n_i} |\langle 0 | n_i \rangle|^2, \quad (3.4)$$

где суммирование производится по колебательным уровням  $S_i$ -состояния. Как уже было показано в гл. I,

в ароматических молекулах колебательную структуру электронного перехода можно описать с использованием одного гармонического осциллятора. Тогда колебательная часть (3.4) обратится в единицу:

$$\sum_n |\langle 0 | n \rangle|^2 = \sum_n \frac{e^{-y} y^n}{n!} = e^{-y} \sum_n \frac{y^n}{n!} = e^{-y} e^y = 1. \quad (3.6)$$

Из вышеприведенных рассуждений следует, что в случае, когда колебательная структура электронного перехода не образована столь простым образом, полная вероятность (и сила осциллятора) не будет совпадать с полученной из квантово-химического расчета. В таких случаях констатируются несовпадения расчетных и экспериментальных значений сил осцилляторов электронных переходов.

Чаще в экспериментальных работах приводят значения не сил осцилляторов, а максимумов коэффициента экстинкции ( $\epsilon_{\max}$ ). Оценивая интеграл (3.3) согласно теореме о среднем значении как

$$4,32 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\max} \Delta\nu \quad (3.7)$$

и полагая, что полуширина полосы поглощения  $\Delta\nu$  составляет  $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$  [6] (в конкретных ситуациях можно взять  $\Delta\nu$  из эксперимента), получим грубую оценку для значения силы осциллятора

$$f \simeq 2 \cdot 10^{-5} \cdot \epsilon_{\max}, \quad (3.8)$$

т. е. по порядку величины значению  $\epsilon_{\max} \simeq 10^5$  соответствует значение  $f \sim 1$ .

### 3.1.3. Поляризация переходов

Известно, что поглощение и люминесценция многоатомных молекул характеризуются определенной анизотропией. Это обусловлено тем, что максимальное поглощение и излучение диполя осуществляются в том случае, когда изменение вектора дипольного момента совпадает с направлением электрического вектора  $\vec{E}$ , падающего на молекулу электромагнитного поля. Спектры поглощения паров и растворов редко обнаруживают анизотропию, поскольку обычно ориентация молекул, т. е. направление дипольного момента перехода,

при этом хаотична. Однако когда имеется какая-нибудь упорядоченность ориентации молекул, например в монокристаллах или вытянутых полимерных пленках, то будет наблюдаться анизотропия поглощения света, которая обычно характеризуется величиной дихроизма

$$d = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + D_{\perp}}, \quad (3.9)$$

где  $D_{\parallel}$  — оптическая плотность, измеренная в случае, когда  $\vec{E}$  совпадает с направлением ориентации молекул, а  $D_{\perp}$  — когда  $\vec{E}$  перпендикулярен направлению ориентации молекул. При этом зависимость  $d$  от длины волны возбуждения  $\lambda_{\text{в}}$  называется поляризационным спектром поглощения.

При возбуждении растворов и паров линейно поляризованным светом люминесценция также может проявлять определенную поляризацию, которую характеризуют степенью поляризации  $p$  [6]:

$$p = \frac{J_{\parallel} - J_{\perp}}{J_{\parallel} + J_{\perp}}, \quad (3.10)$$

где  $J_{\parallel}$  и  $J_{\perp}$  — интенсивности компонент люминесценции, поляризованных соответственно параллельно и перпендикулярно вектору  $\vec{E}$ .

Степень поляризации  $p$  зависит от угла  $\Theta$  между моментами переходов, формирующих поглощение и люминесценцию:

$$p = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{\cos^2 \theta + 1}. \quad (3.11)$$

Рассмотрим возможность описания поляризационных свойств из данных квантово-химического расчета.

Из (1.140) следует, что момент перехода выражается формулой

$$|\mu_{0i}| = \sqrt{(\mu_{0i}^x)^2 + (\mu_{0i}^y)^2}, \quad (3.12)$$

т. е. переходы между  $\text{лп}^*$ -состояниями связаны с ориентацией момента перехода в плоскости молекулы ( $\mu_{0i}^z = 0$ ). При этом совокупность компонент  $\mu_{0i}^x$  и  $\mu_{0i}^y$  характеризует ориентацию момента перехода, т. е. указывает, как следует ориентировать вектор по-

ляризации электромагнитного поля для максимального поглощения или излучения. Для индивидуальных молекул вводится понятие поляризации перехода: если  $\mu_{0i}^x = 0$ , то считается, что электронный переход  $S_0 \rightarrow S_i$  поляризован вдоль оси  $y$  (при  $\mu_{0i}^y = 0$  переход поляризован вдоль оси  $x$ ). Обычно в экспериментальных работах указано, вдоль какой из осей молекулы (длинной или короткой) поляризован тот или иной  $\pi\pi^*$ -переход, и эта характеристика является одним из критериев правильности квантово-химического расчета.

В общем случае вводится количественная мера поляризации перехода — угол  $\alpha$ , определяемый из соотношения

$$\operatorname{ctg} \alpha = \frac{\mu_{0i}^x}{\mu_{0i}^y}. \quad (1.13)$$

В ароматических молекулах, как будет видно из последующего изложения, очень часто два низших по энергии электронных перехода имеют взаимно перпендикулярные поляризации. Пусть  $D_{\parallel}$  соответствует  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу, а  $D_{\perp}$  —  $S_0 \rightarrow S_2$ -переходу. Тогда, если  $S_1$ - и  $S_2$ -состояния не взаимодействуют, поляризационный спектр поглощения будет иметь характерный вид: при возбуждении в первой полосе поглощения  $d = 1$ , при возбуждении во второй полосе поглощения  $d = -1$ , а в точке перехода от  $S_1$ - к  $S_2$ -состоянию будет разрыв графика  $d(\lambda_{\text{в}})$ . Наблюдающееся на эксперименте плавное изменение  $d(\lambda_{\text{в}})$  в интервале  $(+1, -1)$  свидетельствует о связи  $S_1$ - и  $S_2$ -состояний, а исследование поляризационных спектров поглощения важно для целей получения информации об электронно-колебательном взаимодействии электронных состояний.

### 3.1.4. Природа электронно-возбужденных состояний

При исследовании связи спектральных проявлений со структурой молекул очень важна информация о природе электронно-возбужденных состояний. Поясним это понятие. Известно, что волновая функция возбужденного электронного состояния является суперпозицией однократно возбужденных конфигураций (либо и двукратно возбужденных, что не изменяет трактовки). Часто для ароматических и гетероароматических моле-

кул основной вклад в волновую функцию возбужденного состояния вносится одной однократно возбужденной конфигурацией. Например, из множества квантово-химических расчетов [76—81] можно сделать вывод о том, что нижнее разрешенное ( $f \simeq 10^{-1} \div 2$ )-состояние сформировано конфигурацией, образованной переходом электрона с верхней заполненной молекулярной орбитали на нижнюю вакантную МО. Нижнее запрещенное ( $f \lesssim 10^{-2}$ ) электронное S-состояние обычно также сформировано одной конфигурацией, но образованной переходом с верхней заполненной МО на вторую вакантную МО. В таком случае интерпретация природы возбужденного состояния достаточно наглядна: коэффициенты разложения МО по АО двух орбиталей, между которыми происходит электронный переход, указывают на способ формирования данного состояния. Допустим, из рассмотрения величин этих коэффициентов видно, что они одинаковы по величине и максимальны для какой-либо части или фрагмента молекулы. Отсюда следует вывод о том, что рассматриваемое возбужденное состояние (и соответственно спектральная полоса) обусловлено возбуждением этой части или фрагмента молекулы.

Важной характеристикой при анализе природы электронно-возбужденных состояний (а также при химических приложениях) является распределение электронной плотности. Диагональные элементы матрицы плотности представляют  $\pi$ -электронные заряды на атомах. В работе [82] предложена формула, позволяющая с использованием величины изменения зарядов отдельных атомов оценить степень локализации возбуждения  $L$  на отдельных частях молекулы:

$$L_A = \sum_{\mu}^A |\Delta P_{\mu\mu}| \left[ \sum_{\nu} |\Delta P_{\nu\nu}| \right]^{-1}, \quad (3.14)$$

где  $\Delta P_{\mu\mu}$  — изменение электронного заряда на  $\mu$ -м атоме; в числителе суммирование ведется по атомам фрагмента  $A$ , в знаменателе — по всем атомам молекулы.

Можно привести еще ряд практически важных аспектов проблемы природы электронно-возбужденных состояний; некоторые из них иллюстрируются ниже при рассмотрении конкретных молекул.

Итак, из стандартного квантово-химического расчета получается следующая информация, используемая при анализе спектрально-люминесцентных свойств многоатомных органических молекул: энергии электронных состояний, соответствующие максимумам в электронных спектрах поглощения или люминесценции; силы осцилляторов электронных переходов, соответствующие спектральным интенсивностям; поляризация переходов; коэффициенты разложения волновых функций электронных состояний по конфигурациям и МО по АО, характеризующие природу электронно-возбужденных состояний.

Здесь перечислены лишь некоторые данные квантово-химического расчета, необходимые при исследовании связи спектрально-люминесцентных свойств со строением органических молекул. Приложения квантовой химии в спектроскопии значительно шире: проводятся расчеты силовых постоянных, геометрии молекул, интенсивностей инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния и т. д. [83].

### 3.2. АРОМАТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Этот тип соединений — идеальный объект применения метода ППП, поскольку высокая степень плоскостности обеспечивает достаточно строгое  $\pi$ - $\sigma$ -разбиение. Ароматические конденсированные соединения детально изучены экспериментально (см. [6]) и неоднократно рассчитывались методами квантовой химии [84—87].

#### 3.2.1. Поглощение конденсированных углеводородов

Из экспериментальных исследований Е. Клар предложил классификацию электронных полос на основе различия интенсивностей и характера смещения при увеличении числа ароматических колец [6, 87].  $\alpha$ -полосам свойственны небольшие значения коэффициента экстинкции ( $\lg \epsilon_{\max} \sim 2,3-3,3$ ), при удлинении цепи сопряжения (увеличении размеров  $\pi$ -системы) — незначительное смещение. Интенсивность  $p$ -полос выше ( $\lg \epsilon_{\max} \sim 3,6-4,1$ ) и для них характерна более сильная зависимость от длины цепи сопряжения. Наиболее интенсивны  $\beta$ -полосы

( $\lg \epsilon_{\max} \geq 4,5$ ), которые обнаруживают аналогичную  $\alpha$ -полосам зависимость от размеров  $\pi$ -системы. В табл. 3.1 приведены расчетные и экспериментальные данные по положению электронных состояний полиаценов в зависимости от длины цепи сопряжения. Видно, что расчет хорошо воспроизводит как положение максимумов

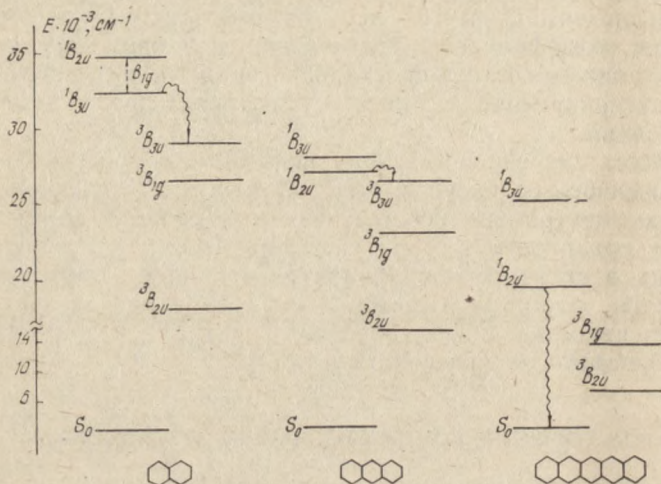


Рис. 3.1. Расчетные схемы электронно-возбужденных состояний полиаценов

полос поглощения, так и зависимость в ряду этих соединений. Здесь уместно отметить, что квантовая химия вообще лучше приспособлена к воспроизведению изменений физико-химических характеристик в рядах сходно построенных соединений, а не к достижению высокой точности расчета индивидуальных соединений.

Квантово-химический расчет методом ППП указанных соединений с идеальной геометрией основного состояния (плоская геометрия, все длины связей одинаковы и равны  $1,39 \text{ \AA}$ , ароматические кольца представляют правильные шестиугольники) дает нулевое значение силы осциллятора перехода, соответствующего  $\alpha$ -полосе. Существует ряд факторов, приводящих к разрешению теоретически запрещенных в кондоновском приближении электронных переходов. Во-первых, это не учитываемое

в рамках квантово-химических методов взаимодействие Герцберга—Теллера, в результате которого запрещенные в кондоновском приближении переходы заимствуют интенсивность из разрешенных (ниже мы рассмотрим этот вопрос на примере нафталина и пирена). К некоторому разрешению запрещенных переходов приводит отличие в реальных средах (растворы, кристаллы и т. д.) геометрии молекул от идеальной.

Рассмотрим механизм разрешения запрещенного в приближении Кондона электронного перехода в рамках теории Герцберга—Теллера.

Используя формулы (1.180), (1.139) и (3.4) и учитывая, что  $\langle \mu | Q_\alpha | 0 \rangle = \delta_{0\alpha} (\mu_j \omega_j)^{-1/2}$ , можно показать, что сила осциллятора запрещенного в кондоновском приближении перехода при наличии электронно-колебательного взаимодействия с разрешенным переходом (сила осциллятора которого  $f^*$ ) приобретает величину  $f$ , равную

$$f = f^* \frac{V^2}{\Delta E^2} . \quad (3.15)$$

где  $V$  — матричный элемент оператора электронно-колебательного взаимодействия [см. (1.175)];  $\Delta E$  — энергетический интервал между разрешенным и запрещенным состояниями. При получении формулы (3.15) учтено, что вблизи запрещенного перехода, как правило, расположен один разрешенный переход, поэтому суммирование в (1.180) снимается.

Вычисление матричного элемента  $V$  представляет сложную задачу. В работе [88] отмечается, что в ароматических углеводородах  $V$  принимает значения в интервале 5—500 см<sup>-1</sup>. Попытаемся определить более точно типичное значение  $V$  для конденсированных углеводородов следующим образом. Из квантово-химического расчета пирена (рис. 3.2) [81, 89] следует, что  $S_1(^1B_{1U})$ -состояние запрещено по симметрии ( $f \sim 0$ ), а  $S_2(^1B_{2U})$ -состояние является разрешенным ( $f = 0,84$ ).

В то же время из эксперимента известно, что пирен обладает (малоинтенсивной) полосой поглощения, обусловленной  $S_0$ — $S_1$ -переходом [6, 90], а также  $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценцией [6, 90]. Существенным моментом является то, что колебательная структура спектра флуоресценции образована неполносимметричным колебанием симметрии  $b_{1g}$  [6]. Это означает, в соответствии с ре-

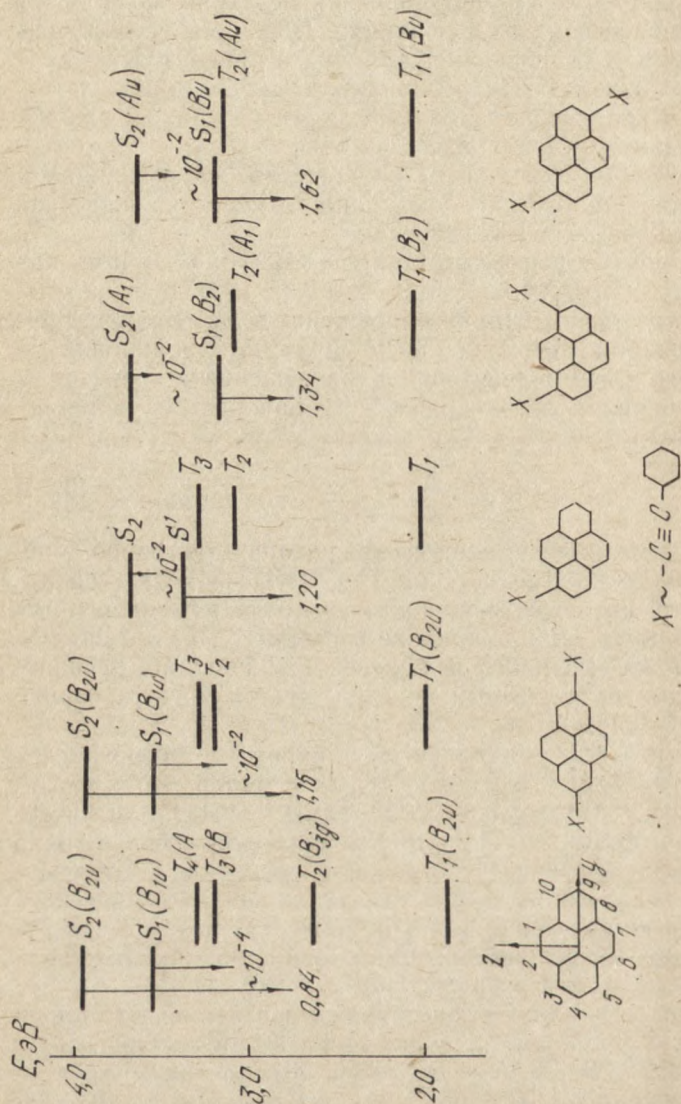


Рис. 3.2. Расчетные схемы электроно-возбужденных состояний пирена и его фенилэтинильных замещенных

результатами 1.7.2, что интенсивность  $S_1(^1B_{1u}) \rightarrow S_0(^1A_{1g})$ -перехода заимствуется из  $S_2(^1B_{2u}) \rightarrow S_0(^1A_{1g})$ -перехода. Из экспериментальных данных [90] также можно заключить, что отношение сил осцилляторов  $S_0-S_1$ - и  $S_0-S_2$ -переходов  $f/f^*$  составляет  $\sim 10^{-2}$ . Величина  $\Delta E$  между  $S_1$  и  $S_2$ -состояниями составляет, по данным [89],  $4000 \text{ см}^{-1}$  (в работе [87] величина  $\Delta E$ , по-видимому, занижена). Таким образом, из (3.15) следует, что величина  $V$  в пирене составляет  $\sim 350 \text{ см}^{-1}$ . Примем это значение для ароматических углеводородов.

Используя значение  $V=350 \text{ см}^{-1}$  и рассчитанную величину  $\Delta E$ , для нафталина получаем  $f(S_0-S_1) \simeq \simeq 5 \cdot 10^{-3}$ . При этом отношение  $f/f^*$  для нафталина по порядку величины неплохо согласуется с экспериментальным [8].

Из эксперимента [6] следует, что колебательная структура флуоресценции нафталина образована двумя типами колебаний: полносимметричным и симметрии  $b_{1g}$ . Второй из перечисленных типов колебаний своим происхождением обязан заимствованию интенсивности посредством эффекта Герцберга—Теллера из разрешенного состояния. Наличие полносимметричных колебаний указывает на то, что  $S_0-S_1$ -переход слабо разрешен и в кондоновском приближении, что, по-видимому, обусловлено отличием геометрии нафталина от модельной (симметрии  $D_{2h}$ ). Таким образом, в нафталине реализуются оба вышеперечисленных механизма разрешения запрещенных переходов.

Итак, в целом следует признать хорошим соответствие расчетных и экспериментальных данных по интенсивностям поглощения. Полное соответствие эксперимента и расчета наблюдается и по поляризации переходов (табл. 3.1).

Рассмотрим природу важных при анализе дезактивационных процессов двух нижних (разрешенного и запрещенного в кондоновском приближении) синглетных возбужденных состояний. На рис. 1.8 приведены рассчитанные энергии заполненных и виртуальных молекулярных орбиталей нафталина и антрацена. Из анализа разложения волновых функций по однократно возбужденным конфигурациям видно, что запрещенное  $S_1$ -состояние нафталина сформировано преимущественно конфигурациями  $|5 \rightarrow 7\rangle$  с переходом электрона с верхней заполненной МО (5-й) на вторую вакантную МО (7-ю) и

Рассчитанные [76, 79] и экспериментальные характеристики  
поглощения конденсированных углеводородов

Соединение	$E_s, \text{см}^{-1}$		Интенсивность		Поляризация		$E_T, \text{см}^{-1}$	
	Расчет	Эксп. [6]	$f$	$\lg \epsilon$	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп. [6]
Нафталин	32500	31750 ( $\alpha$ )	$10^{-3}$	2,3	$y$	$x, y$	18000	21300
	34700	34500 ( $\rho$ )	0,20	3,6	$x$	$x$		
	45200	45250 ( $\beta$ )	2,02	5	$y$	$y$		
Антрацен	27000	26000 ( $\rho$ )	0,39	3,7	$x$	$x$	14400	15000
	40350	40400 ( $\alpha$ )	0,09		$y$	$y$		
	44400	45000 ( $\beta$ )	3,23	5,5	$x$	$x$		
Тетрацен	22300	21200	0,34		$x$	$x$	9000	10500
	31000		0,03		$y$	$y$		
	19200	18600	0,15		$x$		7000	8000
Пентацен	26300		0,50					
	33800		0,10					
	23200	22800 ( $\rho$ )	0,98	4,5	$y$	$y$	11600	12600
Перилен	30500	29600 ( $\alpha$ )	$10^{-3}$		$x$	$x$		
	40500	39900 ( $\beta$ )	1,8	4,7	$x$	$x$		

$|4 \rightarrow 6\rangle$  с переходом электрона с предпоследней занятой (4-й) на первую вакантную (6-ю) МО. Коэффициенты разложения волновой функции  $S_1$ -состояния по конфигурациям  $|5 \rightarrow 7\rangle$  и  $|4 \rightarrow 6\rangle$  равны  $\sim 0,7$  (т. е. квадраты этих коэффициентов в сумме составляют  $\sim 1$ , что и говорит о малости вклада других конфигураций).

Разрешенное  $S_2$ -состояние нафталина сформировано практически одной конфигурацией  $|5 \rightarrow 6\rangle$  (коэффициент  $c_{5 \rightarrow 6}^{(2)} = 0,98$ ) с переходом электрона между верхней занятой и нижней вакантной МО.

На рис. 3.3 приведены графические изображения МО  $\varphi_4$ ,  $\varphi_5$ ,  $\varphi_6$  и  $\varphi_7$ ; черными кружками обозначены максимальные (более 0,30) коэффициенты разложения МО по АО. Из рис. 3.3 видно, что разрешенный переход образован переходом электрона между МО, имеющими одинаковый характер распределения электронной плотности, тогда как запрещенный переход сформирован с участием МО, имеющих разный вид распределения электронной плотности.

Согласно классическим представлениям переход между 5-й и 6-й МО соответствует неизменности характера пульсации электронной плотности вдоль оси  $y$  при взаимодействии с падающей электромагнитной волной, что приводит к изменению дипольного момента молекулы при возбуждении, а следовательно, к увеличению силы осциллятора перехода, поляризованного вдоль оси  $y$ . В то же время для переходов  $|4 \rightarrow 6\rangle$  и  $|5 \rightarrow 7\rangle$ , в классическом понимании, свойственно изменение характера перемещения электрона от пульсации вдоль одной оси ( $y$ ,  $x$ ) молекулы к пульсации вдоль другой оси молекулы, что затрудняет сколько-нибудь значительное изменение дипольного момента молекулы при взаимодействии с электромагнитным полем, и сила осциллятора такого перехода, поляризованного вдоль оси  $x$ , будет невелика.

Полностью аналогичная ситуация реализуется в случае антрацена. Нижнее разрешенное (в антраcene  $S_1$ ) состояние сформировано электронным переходом  $|7 \rightarrow 8\rangle$  между верхней занятой и нижней вакантной МО, которые характеризуются одинаковым распределением коэффициентов разложения (по абсолютной величине) МО по АО. Нижнее запрещенное  $S$ -состояние сформировано переходами  $|7 \rightarrow 9\rangle$  и  $|6 \rightarrow 8\rangle$ , имеющими разные распределения коэффициентов разложения МО по АО.

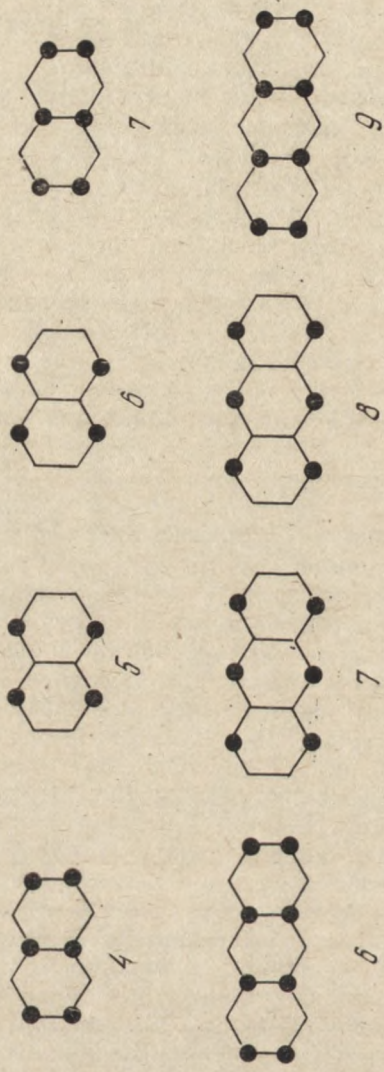


Рис. 3.3. Графическое изображение МО нафталина и антрацена: *a* — верхняя заполненная; *б* — нижняя; *б* — вторая вакантные орбитали

На рис. 3.3, б приведены графические изображения соответствующих МО антрацена, подтверждающие вышесказанное.

Полученные выводы относительно способа формирования (природы) нижних разрешенных и запрещенных синглетных состояний нафталина и антрацена справедливы для всего класса ароматических конденсированных углеводородов (см. подраз. 3.3—3.8).

Итак, квантово-химический расчет позволил выявить достаточно интересные аспекты формирования природы нижних электронно-возбужденных состояний ароматических систем.

Как уже неоднократно отмечалось, колебательная структура полициклических углеводородов преимущественно образована частотами полносимметричных колебаний углеродного скелета молекулы. На рис. 1.14 представлены экспериментальный и расчетный электронно-колебательные спектры антрацена; расчетный спектр построен с использованием модели, изложенной в подразд. 1.7.1: полагалось, что вибронная структура образована с участием одного гармонического осциллятора с  $\omega \simeq 1400 \text{ см}^{-1}$  и  $y \simeq 1$ . Видно, что совпадение экспериментальных и расчетных данных по положению и интенсивности колебательных максимумов достаточно хорошее.

Убедительной иллюстрацией точности метода ППП при расчете плоских ароматических систем служит расчет флуорена [76]. Теоретически рассчитанный (рис. 3.4) спектр поглощения содержит четыре разрешенных электронных перехода: из  $S_0$ -состояния в  $S_1(^1B_2)$ -состояние ( $34600 \text{ см}^{-1}$ ,  $f=0,055$ ), в  $S_2(^1A_1)$ -состояние ( $35100 \text{ см}^{-1}$ ,  $f=0,024$ ), в  $S_3(^1A_1)$ -состояние ( $36700 \text{ см}^{-1}$ ,  $f=0,098$ ), в  $S_4(^1B_2)$ -состояние ( $40000 \text{ см}^{-1}$ ,  $f=0,17$ ). Эти данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными [8]:  $33400 \text{ см}^{-1}$ ,  $f^*=0,05$ ;  $34600 \text{ см}^{-1}$ ,  $f^*=0,03$ ;  $36800 \text{ см}^{-1}$ ,  $f^*=0,07$ ;  $38500 \text{ см}^{-1}$ ,  $f^*=0,10$  ( $f^*$  — сила осциллятора в произвольных единицах). Как видно, наблюдается удовлетворительное согласие и по положению четырех нижних синглетных состояний и по их относительным интенсивностям.

В заключение следует отметить, что неплохо согласуются (хотя и хуже, чем для синглетов) расчетные и экспериментальные данные энергий  $T_1$ -состояния конденсированных углеводородов (см. табл. 3.1).

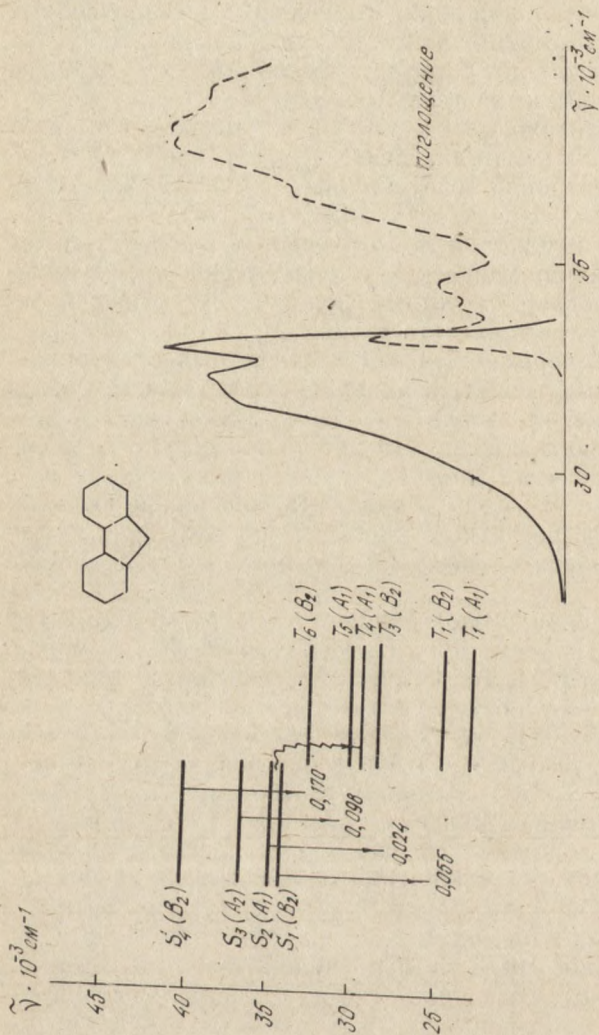


Рис. 3.4. Расчетная схема электронно-возбужденных состояний и спектры поглощения и флуоресценции флуорена

3.2.2. Фотофизика конденсированных углеводородов

Экспериментально поглощение и люминесценция конденсированных углеводородов изучены в ряде работ, обзор которых дан в [6]. Отметим, что по сравнению с органическими соединениями с менее жесткой структурой (например, с цепочечными соединениями) конденсированные углеводороды в меньшей мере подвержены конфигурационным перестройкам в электронно-возбужденных состояниях, о чем, в частности, свидетельствует меньшая величина стоксового сдвига флуоресценции. Это обстоятельство позволяет для излучения рассматривать ту же расчетную схему состояний, что и для поглощения.

Таблица 3.2

Дезактивационные константы ароматических углеводородов (конденсированная фаза)

Соединение	$k_r,$ $10^7 \text{ с}^{-1}$	$k_{ST},$ $10^7 \text{ с}^{-1}$	$k_{BK},$ $10^7 \text{ с}^{-1}$	$\gamma$	
				Расчет	Эксп.
Нафталин	0,30	0,80	0,02	0,27	0,23 [8]
Антрацен	22	70	0,05	0,24	0,20 [4] 0,36 [8]
9,10-ДМА	21	7	0,10	0,75	0,63 [159]
9,10-ДФА	34	—	1	0,97	0,8 [4] 1,0 [8]
Пентацен	4	—	10	0,28	0,24 [92]
Перилен	35		0,07	1,0	0,94 [8]
Флуорен	4	1	0,01	0,8	0,8 [8]

В табл. 3.2 приведены данные о дезактивационных константах некоторых конденсированных углеводородов. Константы скоростей процессов внутренней ( $k_{BK}$ ) и синглет-триплетной ( $k_{ST}$ ) конверсий оценивались с использованием графиков из рис. 2.4 и 2.6 соответственно. Величины  $S-T$ -расщепления, необходимые для оценки  $k_{ST}$ , брались из квантово-химического расчета (рис. 3.1, 3.2, 3.5, 3.6); при установлении путей интеркомбинаци-

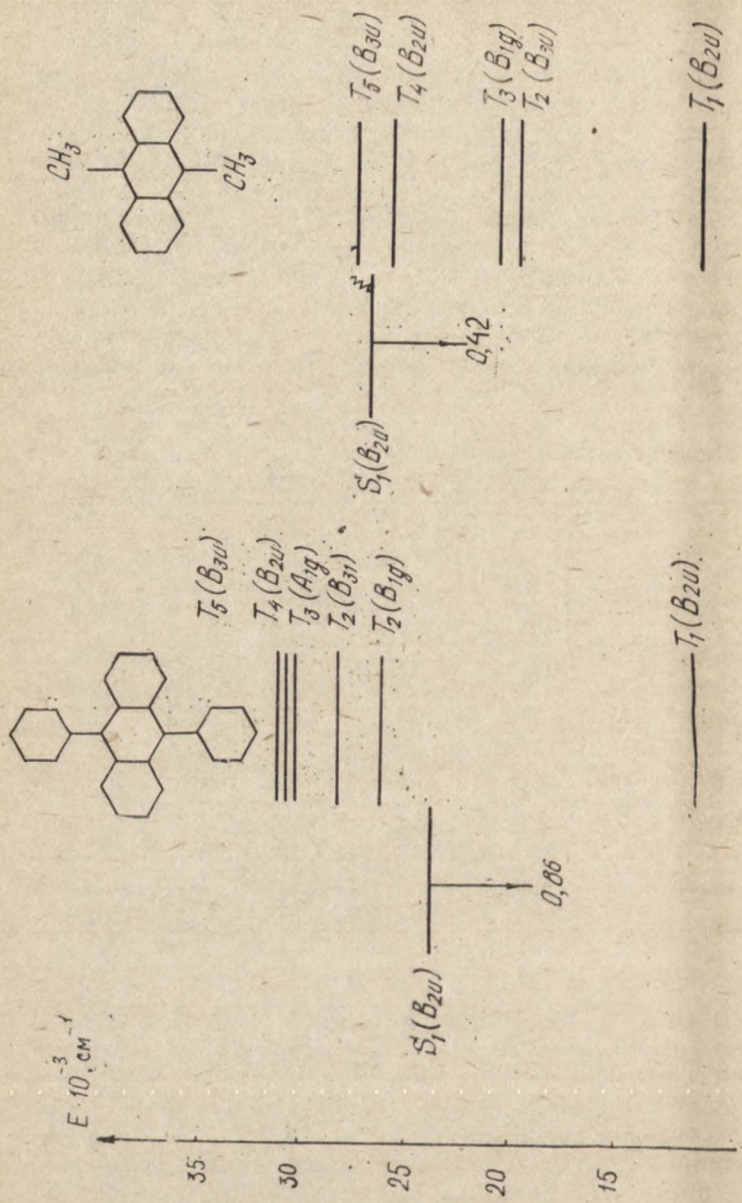


Рис. 3.5. Расчетные схемы электронно-возбужденных состояний замещенных антраценов

онной конверсии (указанных на рисунках волнистыми стрелками) учитывались правила отбора по симметрии для  $\hat{H}_{SO}$ .

Значение константы скорости радиационного распада вычислялось согласно [12, 76] по формуле

$$k_r = \frac{f}{1,5} E_1^2, c^{-1}, \quad (3.16)$$

где  $f$  — сила осциллятора  $S_1$ — $S_0$ -перехода;  $E_1$  — энергия  $S_1$ — $S_0$ -перехода, см<sup>-1</sup>.

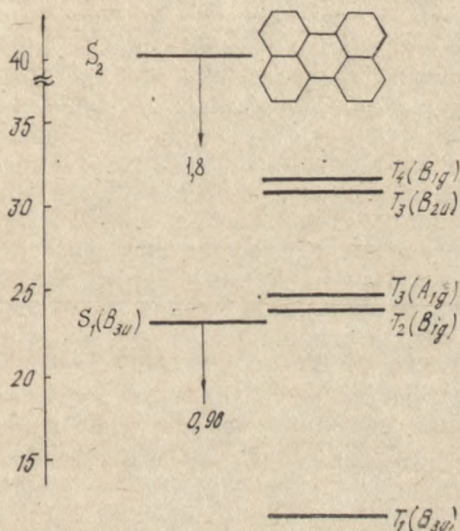


Рис. 3.6. Расчетная схема электронно-возбужденных состояний перилена

На основании данных табл. 3.2 и соответствующих схем электронных состояний (рис. 3.1, 3.2, 3.5, 3.6) коротко обсудим фотофизические свойства некоторых ароматических углеводородов.

### 3.2.2.1. Нафталин

Из расчетной схемы электронных состояний следует, что поглощение нафталина в спектральной области 220—330 нм сформировано тремя электронными переходами

дами. После возбуждения в  $S_2$ - и  $S_3$ -состояния одним из эффективных процессов является внутренняя  $S_3 \sim S_2 \sim S_1$ -конверсия. В то же время из расчета видно, что  $S_2$ - и  $S_3$ -состояния разделены достаточно большим ( $\sim 1,2 \cdot 10^4$  см $^{-1}$ ) энергетическим интервалом. Такая ситуация напоминает азулен, где из-за большой величины интервала между  $S_2$ - и  $S_1$ -состояниями ( $\sim 1,4 \cdot 10^4$  см $^{-1}$ ) происходит нарушение правила Каша и наблюдается  $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценция. Возможно, что и в нафталине при возбуждении в третьей полосе поглощения будет наблюдаться  $S_3 \rightarrow S_0$ -флуоресценция, квантовый выход которой, конечно, должен быть небольшим; однако таких экспериментальных данных нам неизвестно. При возбуждении  $S_2$ -состояния правило Каша и закон Вавилова, безусловно, выполняются. Так как поглощение нафталина в целом образовано тремя электронными переходами, а флуоресценция — практически одним, то вопрос о зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции можно ставить лишь в случае возбуждения в области  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода. Однако поскольку определенный вклад в распределение интенсивностей в первой полосе поглощения, по-видимому, вносит  $S_0 \rightarrow S_2$ -переход (через герцберг-теллеровское взаимодействие), то зеркальная симметрия должна быть нарушена. Естественно, что при возбуждении  $S_0 \rightarrow S_2$ ,  $S_3$  формально всегда следует говорить о нарушении зеркальной симметрии.

Рассмотрим с использованием схемы электронных состояний (см. рис. 3.1) процессы дезактивации  $S_1$ -состояния нафталина. В отсутствие взаимодействия запрещенного в кондоновском приближении  $S_1(^1B_{3u})$ -состояния нафталина с другими электронно-возбужденными состояниями процесс  $S_1 \sim T$ -конверсии должен был бы осуществляться в канале  $S_1(^1B_{3u}) \sim T_1(^3B_{2u})$ , поскольку  $^1B_{3u}$ -состояние не может в соответствии с правилами отбора для оператора спин-орбитального взаимодействия [12] взаимодействовать ни с  $T_2(^3B_{1g})$ -, ни с  $T_{3,4}(^3B_{3u})$ -состояниями. В то же время герцберг-теллеровское взаимодействие  $^1B_{3u}$ - и  $^1B_{2u}$ -состояний приводит к тому, что  $S_1$ -состояние нафталина на деле является суперпозицией  $^1B_{3u}$ - и  $^1B_{2u}$ -состояний. Из этого следует, что процесс  $S \sim T$ -конверсии будет развиваться в канале  $S_1(a^1B_{3u} + b^1B_{2u}) \sim T_3(^3B_{3u})$ , поскольку  $^1B_{2u}$ -состояние взаимодействует с  $^3B_{3u}$ -состоянием. Учитывая, что при этом величина  $S-T$ -расщепления составляет  $\lesssim 3000$  см $^{-1}$ ,

можно утверждать, что значение константы скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{ST}$  будет не мало (см. рис. 2.6). Однако отсутствие некоторых необходимых данных (в частности, значений  $y$  для  $S_2(^1B_{2u}) \sim T_3(^3B_{3u})$ -конверсии) не позволяет в случае нафталина непосредственно применить изложенный в гл. II подход для теоретического расчета значений  $k_{ST}$ . Для нахождения  $k_{ST}$  воспользуемся следующими рассуждениями. В предыдущем разделе в рамках теории Герцберга—Теллера была вычислена величина константы скорости радиационного распада  $k_r$  запрещенного в кондоновском приближении  $S_1(^1B_{3u})$ -состояния нафталина. Значение  $k_r$  можно также получить с использованием только данных эксперимента. Известно [8], что для нафталина (раствор в циклогексане) величина квантового выхода флуоресценции  $\gamma \simeq 0,23$ , а время жизни флуоресценции  $\tau_f = 96 \cdot 10^{-9}$  с. Исходя из этого, используя соотношение  $\gamma = \tau_f \cdot k_r$ , можно найти значение  $k_r$   $S_1$ -состояния ( $2,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ), которое хорошо согласуется с найденным теоретически. Будем полагать, что процесс внутренней конверсии в нафталине в конденсированной фазе не конкурирует с процессами радиационного распада и  $S \sim T$ -конверсии: на это указывают как экспериментально определенное высокое значение квантового выхода триплетных состояний ( $\gamma_T = 0,71$  [51]), так и оцененное с использованием рис. 2.4 значение  $k_{в.к} \simeq 2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  (ср. с  $k_r = 2,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ). Теперь из соотношения  $\gamma = k_r / (k_r + k_{ST})^{-1}$  несложно найти значение  $k_{ST} \simeq 8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, основными каналами распада  $S_1$ -состояний нафталина в конденсированной фазе являются  $S_1 \sim T$ -конверсия и радиационный распад, т. е. эта молекула удовлетворяет правилу Ермолаева—Свешниковой. Необходимо отметить, что в свободных молекулах нафталина в газовой фазе при увеличении запаса колебательной энергии в электронно-возбужденном состоянии роль внутренней конверсии резко возрастает: этот процесс становится одним из основных процессов распада  $S_1$ -состояния (см. гл. IV). Механизм интеркомбинационной конверсии в нафталине с участием высших электронно-возбужденных состояний  $o\pi^*$ - и  $\pi\sigma^*$ -типа предложен в [91].

### 3.2.2.2. Антрацен

Из расчета следует (см. рис. 3.1), что в области 380—220 нм это соединение имеет три полосы поглоще-

ния, обусловленные  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_6$  и  $S_0 \rightarrow S_7$  электронными  $\pi^*$ -переходами. Наличие ряда синглетных (оптически запрещенных)  $\pi^*$ -состояний в интервале между  $S_1$ - и  $S_6$ -,  $S_7$ -состояниями обеспечивает выполнение правила Каша. Наблюдающаяся экспериментально [8] зеркальная симметрия при возбуждении в первой полосе поглощения обусловлена тем, что процессы поглощения и флуоресценции формируются одним разрешенным  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходом, а геометрия основного и  $S_1$ -состояния подобна (см. рис. 1.14).

Основными каналами распада  $S_1$ -состояния являются  $S_1 \rightarrow T$ -конверсия и флуоресценция, причем  $k_{ST} > k_r$  (см. табл. 3.2), т. е. антрацен удовлетворяет правилу Ермолаева—Свешниковой. Примечательно, что процесс интеркомбинационной конверсии осуществляется через  $T_3(^3B_{3u})$ -состояние, расположенное ниже  $S_1(^1B_{2u})$ -состояния примерно на  $700 \text{ см}^{-1}$ ; наличие этого  $T$ -состояния и его определяющая роль в  $S \rightarrow T$ -конверсии установлены и экспериментально [74].

Существенно отметить, что при переходе от нафталина к антрацену произошла инверсия разрешенного (симметрии  $^1B_{2u}$ ) и запрещенного ( $^1B_{3u}$ ) синглетных  $\pi^*$ -состояний, что и привело к значительному увеличению  $k_r$  и падению  $\tau_f$  и  $\tau_r$ . Такое же, как и в антрацене, относительное расположение нижних запрещенного и разрешенного  $S_0 \rightarrow S_i$ -переходов, рассматриваемых здесь молекул, сохраняется и в следующих членах ряда аценов, 9, 10-замещенных антрацена, перилена, некоторых замещенных пирена и т. д.

С целью иллюстрации связи спектрально-люминесцентных свойств со строением молекул целесообразно обсудить квантово-химические схемы электронных состояний 9, 10-дифенилантрацена и 9, 10-диметилантрацена.

### 3.2.2.3. 9, 10-Диметилантрацен (9, 10-ДМА)

Введение в положение 9 и 10 антрацена двух метильных групп (см. рис. 3.5) обуславливает принципиальные изменения в схеме электронных состояний в случае конденсированной фазы. Происходящее при замещении антрацена понижение энергии разрешенного  $S_1(^1B_{2u})$ -состояния и повышение энергии  $T(^3B_{3u})$ -состояния приводит к тому, что наиболее эффективно взаимодейству-

ющее с синглетным  $^1B_{2u}$  триплетное  $^3B_{3u}$ -состояние поднимается по энергии выше  $S_1$ -состояния. При этом выключается эффективный канал  $S_1 \rightarrow T$ -конверсии и существенно увеличивается значение  $\gamma$  (см. рис. 3.2). Необходимо отметить, что при переходе в газовую фазу значение  $\gamma$  для 9, 10-ДМА падает [90]. По-видимому, это объясняется тем, что разрешенное  $S_1(^1B_{2u})$ -состояние при переходе раствор — газовая фаза испытывает больший коротковолновый сдвиг, чем  $T(^3B_{3u})$ -состояние, в результате чего  $T(^3B_{3u})$ -состояние оказывается лежащим ниже  $S_1(^1B_{2u})$ -состояния, приводя к росту  $k_{ST}$  и падению  $\gamma$  (подробней см. гл. IV).

#### 3.2.2.4. 9, 10-Дифенилантрацен (9, 10-ДФА)

Введение в антрацен двух фенильных радикалов приводит к дальнейшему (по сравнению с 9, 10-ДМА) понижению энергии разрешенного  $S_1(^1B_{2u})$ -состояния и повышению энергии  $T(^3B_{3u})$ -состояния. При этом существенно увеличивается значение силы осциллятора  $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода (см. рис. 3.5), что и обуславливает рост  $\gamma$ . В какой-то мере заметным безызлучательным процессом, по-видимому, становится внутренняя конверсия, но ее эффективность по сравнению с радиационным распадом также невелика (см. табл. 3.2).

Отметим, что в отличие от 9, 10-ДМА величина  $S_1(^1B_{2u}) \rightarrow T(^3B_{3u})$ -расщепления в 9, 10-ДФА достаточно велика, и больший коротковолновый сдвиг  $S_1$ -состояния по сравнению с  $T$ -состоянием при переходе раствор — газовая фаза не сможет привести к их инверсии и понижению квантового выхода флуоресценции (см. гл. IV).

#### 3.2.2.5. Пентацен

Из табл. 3.2 и рис. 3.1 следует, что доминирующим дезактивационным процессом в этом соединении является внутренняя конверсия, что подтверждается экспериментальными данными по квантовому выходу внутренней конверсии (0,8 [92] и 0,76 [93]). Таким образом, для пентацена не выполняется правило Ермолаева—Свешниковой.

### 3.2.2.6. Перилен

В этой молекуле возникает, так же как и в 9, 10-ДФА, довольно-таки редкая для многоатомных молекул ситуация: между  $S_1$  и  $T_1$   $\pi\pi^*$ -состояниями нет промежуточных  $T_{\pi\pi^*}$ -состояний (см. рис. 3.6). Рассмотрение с учетом симметрии молекулярных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний показывает, что интеркомбинационная конверсия является здесь процессом малоэффективным (при отнесении молекулы перилена к группе  $D_{2h}$  вероятность  $S \rightarrow T$ -конверсии равна нулю). Значение константы скорости процесса внутренней конверсии  $k_{в.к.}$  значительно меньше  $k_s$ , вследствие чего величина квантового выхода флуоресценции в конденсированной фазе близка к единице (см. табл. 3.2).

### 3.2.2.7. Флуорен

Теоретически рассчитанный спектр поглощения содержит четыре разрешенные электронные полосы, образованные переходами из  $S_0$ -состояния в состояния  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$  (см. 3.2.1). В то же время, в согласии с правилом Каша, флуоресценция сформирована преимущественно  $S_1 \rightarrow S_0$  переходом, в результате чего зеркальная симметрия спектров флуоресценции и поглощения должна быть нарушена. Экспериментальные спектры поглощения и флуоресценции флуорена приведены на рис. 3.4, из которого видно, что факт нарушения зеркальной симметрии действительно имеет место. Необходимо отметить, что вышеизложенный механизм нарушения зеркальной симметрии не является единственным. В системах с достаточно близко расположенными электронно-возбужденными состояниями к нарушению зеркальной симметрии может приводить и взаимодействие этих состояний.

Из табл. 3.2 и рис. 3.4 следует, что процесс интеркомбинационной конверсии (который является доминирующим процессом конверсии, т. е. молекула флуорена удовлетворяет правилу Ермолаева—Свешниковой) преимущественно осуществляется по каналам  $S_1(^1B_2) \sim \rightarrow \sim \rightarrow T_5(^3A_3)$  и  $S_1(^1B_2) \sim \rightarrow T_4(^3A_1)$ . В то же время, несмотря на высокое значение  $\gamma$ , флуорен нельзя отнести к эффективным люминофорам; такое значение  $\gamma$  обусловлено лишь соответствующим соотношением сравнительно небольших величин  $k_f$  и  $k_{ST}$ .

### 3.2.2.8. Пирен и его замещенные

Из результатов расчета [81] видно (см. рис. 3.2, табл. 3.2), что нижнее синглетное  $S_1(\pi\pi^*)$ -состояние является запрещенным; как было показано в предыдущем разделе, отличие от нуля значения  $k_T$   $S_1$ -состояния обусловлено электронно-колебательным взаимодействием с  $S_2(\pi\pi^*)$ -состоянием. Запрещенный характер флуоресцентного  $S_1$ -состояния и определяет малую интенсивность флуоресценции пирена. Рассмотрим результаты работы [81] по исследованию спектрально-люминесцентных свойств фенилэтильных замещенных пирена в зависимости от топологии систем.

Разрешенное  $S_2$ -состояние пирена сформировано электронным переходом с верхней занятой МО (8-й) на нижнюю вакантную МО (9-ю), а  $S_1$ -состояние — с 8-й на 2-ю вакантную (10-ю) МО; графический вид этих орбиталей изображен на рис. 3.7. Согласно [94] сдвиг МО пропорционален квадрату коэффициента разложения соответствующей МО на атоме, вступающем в химическую связь с атомами заместителя.

Таким образом, из рис. 3.7 следует, что введение заместителей в положение 4 и 9 пирена не должно привести к существенному сдвигу 8-го и 9-го молекулярных одноэлектронных уровней (и, таким образом, не может привести к сдвигу разрешенного  $S_2$ -состояния, сформированного конфигурацией  $|8 \rightarrow 9\rangle$ ). В то же время такое замещение несколько сдвинет 10-й одноэлектронный уровень (и тем самым должно несколько энергетически понизить запрещенное  $S_1$ -состояние пирена). Итак, замещение в положения 4 и 9 пирена (в том числе и одновременно) не может привести к заметному изменению спектрально-люминесцентных свойств такой молекулы

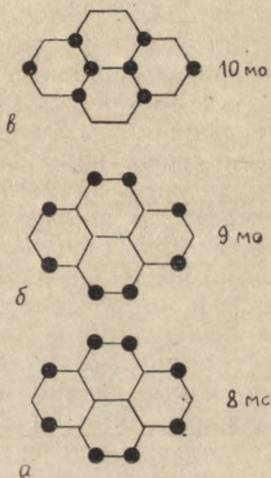


Рис. 3.7. Верхняя заполненная (а), нижняя (б) и вторая (в) вакантные МО пирена

по сравнению с пиреном, поскольку остается неизменным один из главнейших факторов формирования спектрально-люминесцентных свойств — относительное расположение нижних разрешенного и запрещенного синглетных  $\pi^*$ -состояний. Замещения же во все прочие положения молекулы пирена должны привести к более существенным сдвигам нижних разрешенного и запрещенного  $S$ -состояний. Отметим, что введение фенилэтинильных заместителей в молекулу пирена не приводит к изменению природы нижних синглетных возбужденных состояний, т. е. по крайней мере два нижних (разрешенное и запрещенное)  $S$ -состояния в фенилэтинильных замещенных по своей природе относятся к пирену, несколько возмущенному заместителями. На рис. 3.2 приведен ряд рассчитанных в [81] фенилэтинильных замещенных пирена. Как и следовало из изложенных выше качественных рассуждений, замещение вдоль длинной оси молекулы пирена не приводит к изменению относительного положения  $S_1$ - и  $S_2$ -состояний пирена. Этот результат имеет экспериментальное подтверждение [95]. Другие приведенные на рис. 3.2 замещенные характеризуются инвертированным по отношению к пирену относительным расположением разрешенного и запрещенного  $S$ -состояний, что и приводит к значительному увеличению интенсивности и выхода флуоресценции; на структурах рис. 3.2, в, г получено вынужденное излучение [81].

Особо следует отметить, что возможность создания на основе пирена эффективных люминофоров (и активных лазерных сред) была вначале теоретически предсказана, а лишь потом произведены синтез и экспериментальные исследования, полностью подтверждающие выводы теории [81].

Таким образом, квантовая химия в данной ситуации выступила не в качестве вспомогательного, а как доминирующий фактор решения важной проблемы оптики молекул — создания новых эффективных люминофоров и на их основе новых лазерно-активных сред.

При рассмотрении спектрально-люминесцентных свойств конденсированных углеводородов была показана не только эффективность применения квантовой химии для облегчения интерпретации эксперимента и установления механизмов дезактивации электронно-возбужденных состояний (что само по себе представляет важные

аспекты приложений квантовой химии), но, что еще более важно, ее предсказательная сила при конструировании соединений с заранее заданными спектрально-люминесцентными свойствами.

### 3.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦЕПОЧЕЧНОЙ СТРУКТУРЫ

#### 3.3.1. Поглощение и природа возбужденных состояний полифенилов

Типичным представителем этого класса соединений являются полифенилы, представляющие совокупность ароматических колец, связанных одиночными связями (рис. 3.8). В отличие от конденсированных углеводородов полифенилы не являются плоскими: существуют отличные от нуля углы  $\varphi$  между фенильными фрагментами. Это обусловлено тем, что в общем случае геометрия полифенилов (имеются в виду углы между фрагментами) определяется конкуренцией стерических факторов (взаимное отталкивание ядер атомов водорода соседних фенильных фрагментов) и эффекта сопряжения (стремление системы к параллельному установлению  $2P_z$ -орбиталей всех молекулярных фрагментов). Экспериментальные данные для простейшего представителя полифенилов — бифенила — указывают значение угла  $\varphi \approx 20-30^\circ$  (основное состояние, конденсированная фаза) [8, 96]. Это значение  $\varphi$  и принимается в общем случае полифенилов. Таким образом, в полифенилах (как и во всех цепочечных соединениях), строго говоря, нарушаются условия  $\pi$ — $\sigma$ -разбиения, в связи с чем для квантово-химического расчета таких соединений необходимо применение методов, учитывающих все валентные электроны (CND0 и др.). В то же время результаты квантово-химического расчета спектра поглощения пара-терфенила (максимумов электронных переходов) при значении  $\varphi \lesssim 30^\circ$ , полученные методом CND0 [97] и ППП [98], различаются незначительно. Это неудивительно по следующим обстоятельствам: во-первых, в отдельных фенильных фрагментах  $\pi$ — $\sigma$ -разбиение выполняется хорошо, во-вторых, сравнительно небольшая величина угла  $\varphi$  приводит лишь к не очень большому ослаблению эффекта  $\pi$ -сопряжения, а не к его исчезновению. При этом можно ввести понятие  $\pi$ -системы полифенилов как совокупности  $\pi$ -систем

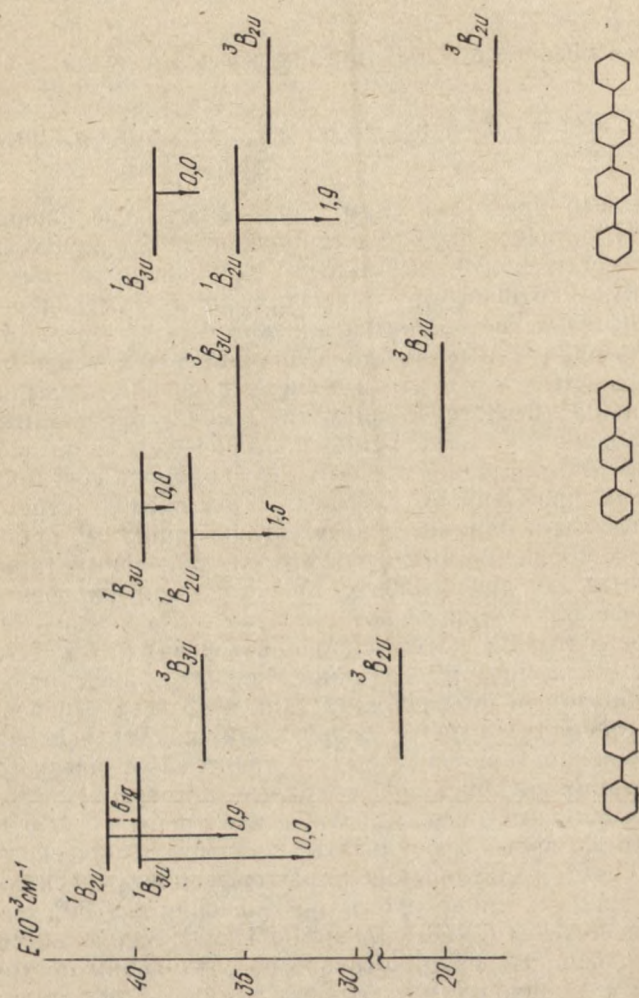


Рис. 3.8. Расчетные схемы электронно-возбужденных состояний полифенилов

отдельных фрагментов с несколько ослабленным (по сравнению с плоским случаем) взаимодействием между фенильными фрагментами. Ослабление взаимодействия фрагментов между собой в методе ППП учитывается посредством уменьшения интеграла  $\beta$  согласно формуле  $\beta = \beta_0 \cos \varphi$  (где  $\beta_0$  — стандартное значение  $\beta$  между фрагментами в случае плоской геометрии). Хорошее соответствие рассчитанных методом ППП и экспериментальных максимумов спектров поглощения ряда других цепочечных соединений (бензоксазол [77, 78], замещенные нафталина [80] и антрацен [76, 99]) указывает на применимость этого экономичного и надежного метода при массовых расчетах цепочечных соединений с углами  $\varphi$ , не превышающими  $\sim 30^\circ$ .

Однако при исследовании более тонких эффектов (например, при выяснении зависимости положений электронных состояний от геометрии цепочечных соединений) необходимо использовать всевалентные методы.

Для полифенилов характерно (см. рис. 3.8) хорошее согласие экспериментальных и теоретических значений максимумов полос поглощения и интенсивностей переходов, а также теоретическое воспроизведение длинноволнового сдвига интенсивных максимумов полос поглощения в ряду бифенил  $\rightarrow$  пара-терфенил  $\rightarrow$  пара-кватерфенил. Следует обратить внимание, что в бифениле  $S_1(^1B_{3u})$  состояние является (как, например, в нафталине и пирене) запрещенным, а максимум длинноволнового поглощения образован  $S_0 \rightarrow S_3(^1B_{2u})$ -переходом. Присоединение к бифенилу фенильных колец приводит к инверсии запрещенных и разрешенных переходов, и  $S_1$ -состояние в пара-терфениле и пара-кватерфениле является разрешенным, т. е. максимум длинноволнового поглощения в этих двух соединениях образован  $S_0 \rightarrow S_1(^1B_{2u})$ -переходом.

Рассмотрим природу нижних возбужденных синглетных состояний полифенилов. В бифениле разрешенный  $S_0 \rightarrow S_3(^1B_{2u})$ -переход образован конфигурацией  $|6 \rightarrow 7\rangle$  с переходом электрона с верхней занятой МО на нижнюю вакантную. Основной вклад в запрещенные  $S_0 \rightarrow S_1(^1B_{3u})$ - и  $S_0 \rightarrow S_2(^1B_{1g})$ -переходы вносит конфигурация  $|6 \rightarrow 8\rangle$ , где 8 — вторая вакантная МО. Графический вид этих орбиталей изображен на рис. 3.9, а. На рис. 3.9, б и 3.9, в приведены графические виды МО, формирующих нижние

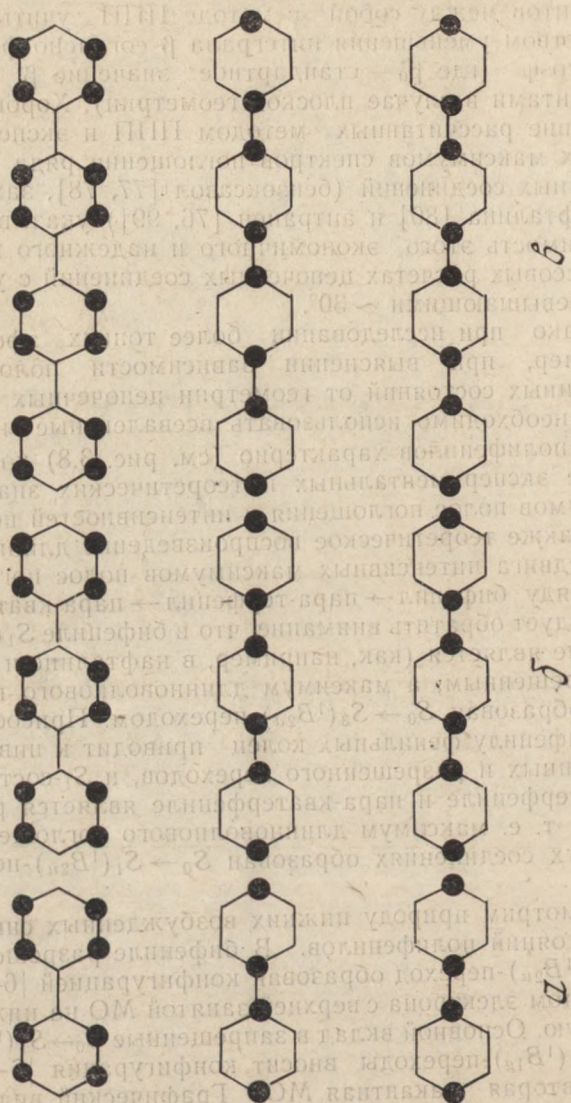


Рис. 3.9. Верхняя заполненная (а), нижняя (б) и вторая (в) вакантные МО полифенилов

разрешенный и запрещенный электронные синглетные переходы в пара-терфениле (соответственно  $|9 \rightarrow 10\rangle$  и  $|9 \rightarrow 12\rangle$ , где 9 — верхняя занятая МО) и пара-кватерфениле (соответственно  $|12 \rightarrow 13\rangle$  и  $|12 \rightarrow 15\rangle$ , где 12 — верхняя занятая МО). Видно, что так же, как и в рассмотренных в предыдущем параграфе конденсированных углеводородах, нижний разрешенный  $S_0 \rightarrow S_1$  переход в полифенилах сформирован электронным переходом между верхней занятой и нижней вакантной МО, которые имеют одинаковые (по абсолютной величине) распределения коэффициентов разложения МО по АО. Нижний запрещенный  $S_0 \rightarrow S_1$  переход сформирован переходом электрона между МО, имеющими отличные друг от друга распределения коэффициентов МО по АО. Из рис. 3.9 также хорошо понятно, почему разрешенный электронный переход в полифенилах поляризован вдоль длинной оси молекулы, а запрещенный — вдоль короткой. В соответствии с изложенным в подразд. 3.2.2.8 максимальное смещение разрешенного электронного перехода будет осуществляться при замещении в положения 1 и 10 бифенила, 1 и 16 пара-терфенила, 1 и 22 пара-кватерфенила. Этот результат имеет экспериментальное подтверждение: так, в ряду *p*-полифенилов наблюдается длинноволновый сдвиг поглощения при увеличении числа фенильных колец, тогда как спектры поглощения *m*-полифенилов не обнаруживают зависимости от числа фенильных колец [6].

Таким образом, между ароматическими конденсированными углеводородами и полифенилами много общего. Оба обширных класса соединений характеризуются подобной природой разрешенных и запрещенных  $S$ -состояний, различной зависимостью энергий этих типов состояний от длины цепи сопряжения и топологии системы и т. д.

Однако спектры поглощения этих двух классов соединений существенно отличаются друг от друга: в противоположность спектрам конденсированных углеводородов, обладающим хорошо выраженной колебательной структурой, спектры полифенилов представляют широкие бесструктурные полосы. Механизм полного размытия колебательной структуры в спектрах поглощения полифенилов окончательно не выяснен, хотя несомненно, что он обусловлен главной особенностью строения полифе-

нилов — наличием одинарных С—С-связей между отдельными фрагментами молекулы.

Рассмотрим некоторые соображения, возникающие при анализе данных квантово-химического расчета молекулы пара-терфенила методом *CNDO/S* с варьированием угла  $\varphi$  в интервале  $0-45^\circ$  (рис. 3.10), проведенного в работе [97]. Заслуживает внимания, что существует

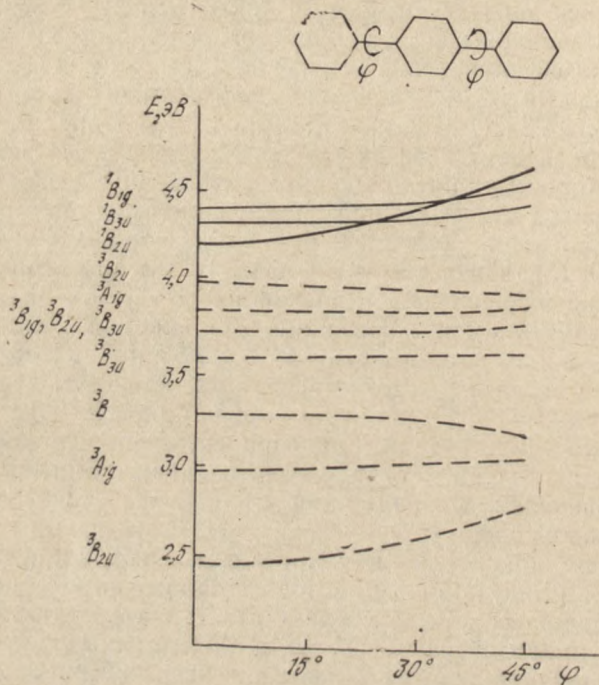


Рис. 3.10. Конформационная зависимость положений электронно-возбужденных состояний пара-терфенила

заметная зависимость максимума спектра поглощения от значения  $\varphi$  (изменение энергии разрешенного  $S_1(^1B_{2u})$ -состояния в интервале варьирования угла  $0^\circ < \varphi < 45^\circ$  составляет  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ ). Это означает, что различные конформации молекулы пара-терфенила, отличающиеся друг от друга значением  $\varphi$ , будут иметь несовпадающие значения максимумов спектра поглощения и соответственно сдвинутые друг относительно друга

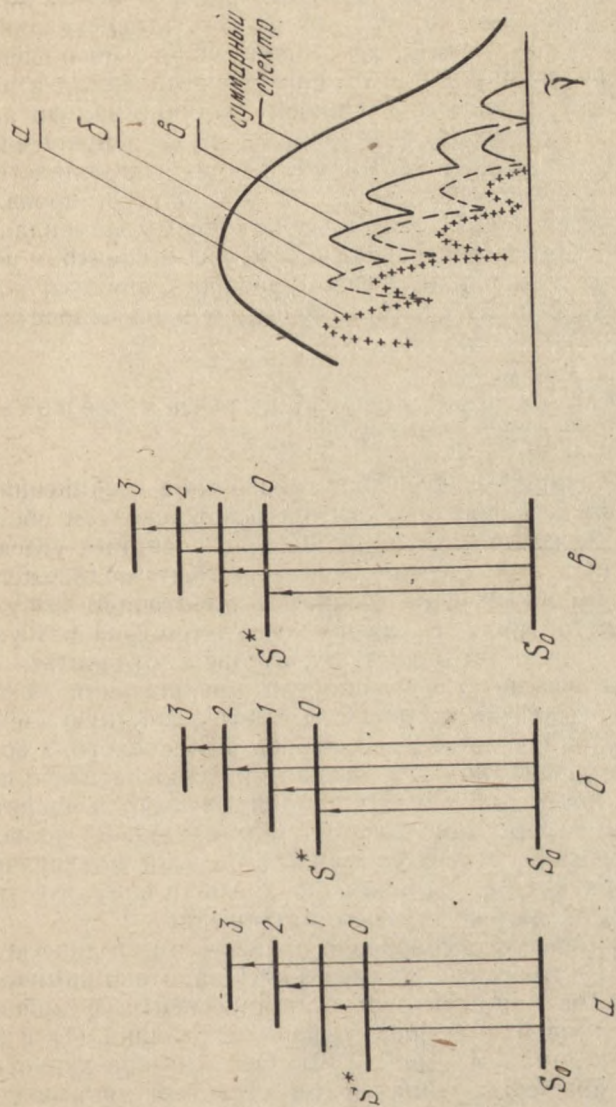


Рис. 3.11. Коротковолновый сдвиг полосы поглощения при отклонении от плоского строения и суммарный спектр поглощения ансамбля цепочечных молекул

электронно-колебательные спектры. В реальных экспериментальных условиях в цепочечных соединениях имеет место достаточно широкое угловое распределение молекул по конформациям, что, учитывая вышесказанное, может привести к бесструктурной полосе поглощения (рис. 3.11). Возможно, что определенный вклад в размытие спектра поглощения вносит наличие вблизи разрешенного  $S_0 \rightarrow S(^1B_{2u})$ -состояния двух запрещенных  $S_0 \rightarrow S(^1B_{3u})$ - и  $S_0 \rightarrow S(^1B_{1g})$ -состояний, взаимодействие (смешивание) которых также не способствует проявлению структуры. Предложенные механизмы ликвидации или размытия колебательной структуры в спектрах поглощения естественным образом распространяются и на другие полифенилы, а также в целом и на цепочечные соединения вообще.

### 3.3.2. Фотофизика ароматических цепочечных соединений

Исследование фотофизики такого типа соединений с использованием квантовой химии осложнено тем обстоятельством, что, в отличие от конденсированных углеводородов, цепочечные соединения могут быть подвержены конфигурационным перестройкам в электронно-возбужденных состояниях. В связи с этим геометрия возбужденного состояния может значительно отличаться от геометрии основного состояния, и для описания люминесцентных свойств необходимо иметь расчетную схему состояний, полученную с геометрией не основного, а возбужденного состояния, которая обычно неизвестна. В рамках квантовой химии в принципе можно вычислять геометрию  $S_0$ - и  $S_1$ -состояний минимизацией полной энергии системы в этих состояниях по всем молекулярным координатам, однако надо иметь в виду, что эта проблема еще далека от своего разрешения.

Тем не менее целесообразно привести в методическом отношении интересный пример [101] квантово-химического исследования спектрально-люминесцентных свойств двух изомеров нафталина:  $\alpha$ -фенилнафталина (I) и  $\beta$ -фенилнафталина (II) (рис. 3.12). Оба изомера характеризуются примерно одинаковыми характеристиками поглощения — максимумом частоты поглощения  $\nu_{\max}$  и интенсивностью  $\epsilon_{\max}$  (I:  $\nu_{\max} = 34600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\max} = 9100 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ; II:  $\nu_{\max} = 34800 \text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\max} =$

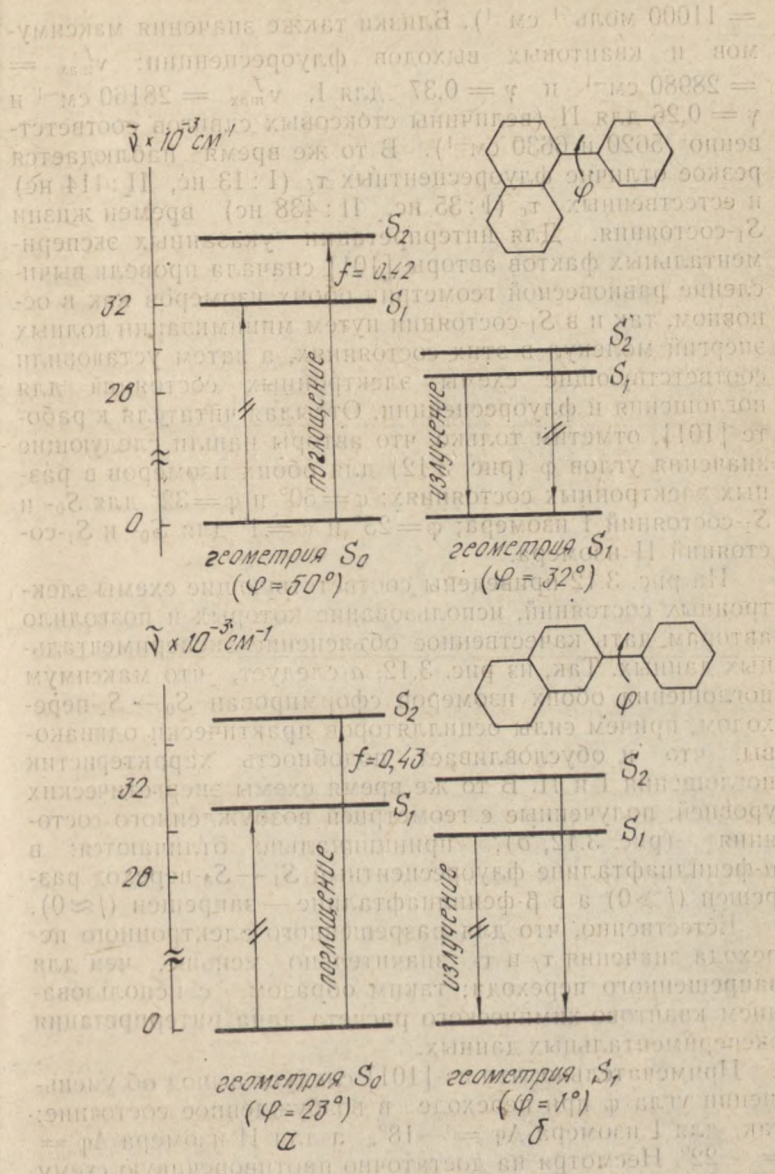


Рис. 3.12. Расчетные схемы для поглощения (а) и флуоресценции (б)  $\alpha$ - и  $\beta$ -фенилнафталинов

$= 11000 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Близки также значения максимумов и квантовых выходов флуоресценции:  $\nu_{\text{max}}^f = 28980 \text{ см}^{-1}$  и  $\gamma = 0,37$  для I,  $\nu_{\text{max}}^f = 28160 \text{ см}^{-1}$  и  $\gamma = 0,26$  для II (величины стоксовых сдвигов соответственно 5620 и 6630  $\text{см}^{-1}$ ). В то же время наблюдается резкое отличие флуоресцентных  $\tau_f$  (I: 13 нс, II: 114 нс) и естественных  $\tau_r$  (I: 35 нс, II: 438 нс) времен жизни  $S_1$ -состояния. Для интерпретации указанных экспериментальных фактов авторы [101] сначала провели вычисление равновесной геометрии обоих изомеров как в основном, так и в  $S_1$ -состоянии путем минимизации полных энергий молекул в этих состояниях, а затем установили соответствующие схемы электронных состояний для поглощения и флуоресценции. Отсылая читателя к работе [101], отметим только, что авторы нашли следующие значения углов  $\phi$  (рис. 3.12) для обоих изомеров в разных электронных состояниях:  $\phi = 50^\circ$  и  $\phi = 32^\circ$  для  $S_0$ - и  $S_1$ -состояний I изомера;  $\phi = 23^\circ$  и  $\phi = 1^\circ$  для  $S_0$ - и  $S_1$ -состояний II изомера.

На рис. 3.12 приведены соответствующие схемы электронных состояний, использование которых и позволило авторам дать качественное объяснение экспериментальных данных. Так, из рис. 3.12, а следует, что максимум поглощения обоих изомеров сформирован  $S_0 \rightarrow S_2$ -переходом, причем силы осцилляторов практически одинаковы, что и обуславливает подобность характеристик поглощения I и II. В то же время схемы энергетических уровней, полученные с геометрией возбужденного состояния (рис. 3.12, б), принципиально отличаются: в  $\alpha$ -фенилнафталине флуоресцентный  $S_1 \leftarrow S_0$ -переход разрешен ( $f \gg 0$ ) а в  $\beta$ -фенилнафталине — запрещен ( $f \approx 0$ ).

Естественно, что для разрешенного электронного перехода значения  $\tau_f$  и  $\tau_r$  значительно меньше, чем для запрещенного перехода; таким образом, с использованием квантово-химического расчета дана интерпретация экспериментальных данных.


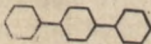
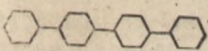
Примечательно, что из [101] следует вывод об уменьшении угла  $\phi$  при переходе в возбужденное состояние: так, для I изомера  $\Delta\phi = -18^\circ$ , а для II изомера  $\Delta\phi = -22^\circ$ . Несмотря на достаточно противоречивую схему определения геометрии, использованную в [101], этот вывод, по-видимому, качественно правильно передает закономерности изменения геометрии ароматических

соединений цепочечной структуры при переходе из основного в возбужденное состояние.

Перейдем к рассмотрению фотофизики полифенилов. Из рис. 3.10 следует, что в интервале значений  $\varphi$  от 0 до  $\sim 30^\circ$  для молекулы пара-терфенила характерно постоянство в относительном расположении нижних разрешенного и запрещенного синглетных возбужденных состояний, т. е. возможная перестройка геометрии при возбуждении, заключающаяся в уменьшении угла  $\varphi$  на  $15\text{--}25^\circ$ , не приведет к принципиальным изменениям схемы электронных состояний пара-терфенила, изображенной на рис. 3.8, б (напомним, что экспериментальное значение  $\varphi$  в полифенилах составляет  $20\text{--}30^\circ$  [8, 96]). Этот вывод естественным образом распространяется на бифенил и пара-кватерфенил, таким образом, анализ фотофизики полифенилов можно проводить с использованием схем электронных состояний рис. 3.8. В табл. 3.3 приведены рассчитанные значения констант дезактивации  $S_1$ -состо-

Таблица 3.3

Дезактивационные константы полифенилов

Соединение	$k_r$ , $10^7 \text{ с}^{-1}$	$k_{ST}$ , $10^7 \text{ с}^{-1}$	$k_{BK}$ , $10^7 \text{ с}^{-1}$	$\gamma$	
				Расчет	Эксп.
	10	90	0,01	0,1	0,18 [8]
	120	10	0,01	0,92	0,93 [8]
	160	20	0,01	0,90	0,89 [8]

яния (значение  $k_r$  для запрещенного в кондоновском приближении  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода бифенила определено в рамках теории Герцберга—Теллера (см. подразд. 3.2.1)). Итак, из рис. 3.8 следует, что максимум поглощения бифенила сформирован  $S_0 \rightarrow S_3$ -переходом. Эффективная внутренняя  $S_3 \rightarrow S_1$ -конверсия обеспечивает выполнение закона Вавилова и правила Каша. В силу зависимости энергии электронных состояний от угла между фенильными фрагментами и возможности перестройки при воз-

буждении в бифениле, как в других полифенилах, не приходится говорить о зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции. Основными каналами распада  $S_1$ -состояния являются интеркомбинационная конверсия и флуоресценция, выход  $\gamma$  которой, вследствие запрещенного характера  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода, мал. Присоединение к бифенилу одного (пара-терфенил) или двух (пара-кватерфенил) фенильных колец приводит к понижению энергии разрешенного  $S_1$  ( $^1B_{2u}$ )-состояния, затрагивая запрещенный  $S_0$  ( $^1A_{1g}$ )  $\rightarrow$   $S_1$  ( $^1B_{2u}$ )-переход в меньшей степени. В результате осуществляется инверсия запрещенного и разрешенного  $S$ -состояний, т. е. в пара-терфениле и пара-кватерфениле флуоресцентный  $S_0 \rightarrow S_1$ -переход характеризуется высоким значением силы осциллятора  $f$  (и  $k_r$ ), что и обуславливает высокие значения  $\gamma$  и интенсивности флуоресценции этих соединений. Таким образом, аналогично ситуации с конденсированными ароматическими углеводородами изменение молекулярного строения нефлуоресцирующего (или слабофлуоресцирующего) базисного соединения привело к интенсивной и с большим выходом флуоресценции, что обусловлено выдвиганием разрешенного  $S$ -состояния на позицию флуоресцентного  $S_1$ -состояния.

#### 3.4. ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСАЗОЛОВ

Квантово-химические расчеты некоторых замещенных оксазола в рамках метода ППП проводились ранее [102, 103]. В настоящем разделе излагаются результаты теоретического рассмотрения природы электронно-возбужденных состояний оксазола и его замещенных с использованием метода *INDO* в варианте [104].

Обсуждение спектрально-люминесцентных свойств замещенных оксазола целесообразно сначала провести для базисной молекулы — оксазола. Согласно расчету [80] (рис. 3.13, а) нижнее синглетное состояние в этой молекуле является состоянием  $\pi\pi^*$ -типа, а достаточно хорошо разрешенное синглетное состояние ( $f=0,34$ )  $\pi\pi^*$ -типа расположено несколько выше  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ )-состояния. Таким образом, из расчетной схемы следует, что интенсивное поглощение оксазола (известное экспериментально [7]) формируется  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\pi\pi^*$ )-переходом, затем следует внутренняя конверсия, в результате чего

молекула оксазола оказывается в  $S_1(n\pi^*)$ -состоянии. При этом молекулу оксазола следует отнести к I нефлуоресцирующему классу спектрально-люминесцентной систематики молекул [14], что подтверждается и данными эксперимента [7]. Справедливости ради следует отметить, что при таких энергиях возбуждения ( $E(S_{n\pi^*})$ )

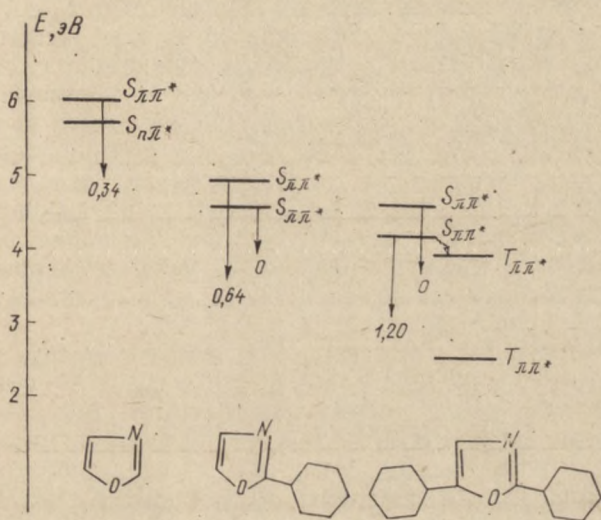


Рис. 3.13. Расчетные схемы электронно-возбужденных состояний оксазола и его замещенных

( $\geq 5,5$  эВ) может быть велика вероятность фотораспада оксазола, что, возможно, также является существенной причиной отсутствия флуоресценции оксазола.

Замещение оксазола одним фенильным радикалом не приводит к появлению заметной флуоресценции [7]. Из расчетной схемы (рис. 3.13, б) следует, что такое изменение структуры молекулы приводит к инверсии  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -состояний и двумя нижними синглетными состояниями становятся состояния  $\pi\pi^*$ -типа: разрешенное  $S_2$  ( $f=0,64$ ) и запрещенное  $S_1$  ( $f=0$ ). Из анализа природы флуоресцентного  $S_1$ -состояния фенилоксазола следует вывод о том, что это состояние в значительной мере является запрещенным состоянием бензола, что и объясняет отсутствие флуоресценции фенилоксазола.

Присоединение фенильных радикалов во 2-е и 5-е положения оксазола приводит к качественному измене-

нию природы нижних возбужденных состояний. Осушается (что очевидно — после рассмотрения фенилоксазола) инверсия  $\pi^*$ - и  $\pi^*$ -состояний оксазола, длинноволновая полоса поглощения 2,5-дифенилоксазола (ППО) оказывается сформированной  $\pi^*$ -переходом, поляризованным вдоль длинной оси молекулы. Триплетные состояния, лежащие по энергии ниже  $S_1$ -состояния, также приобретают  $\pi^*$ -характер (такое расположение электронных термов ППО подтверждается и данными обзора [105]). Переход  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\pi^*$ ), поляризованный вдоль короткой оси молекулы ППО, является запрещенным  $\pi^*$ -переходом. Таким образом, присоединение второго фенильного радикала в молекуле фенилоксазола привело к инверсии разрешенного и запрещенного  $\pi^*$ -переходов, что полностью аналогично ситуации, возникающей при увеличении длины цепи  $\pi$ -сопряжения в конденсированных углеводородах и цепочечных ароматических соединениях.

Интересные результаты получены из анализа распределения электронной плотности в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях ППО [80]. Из эксперимента известно [106], что перемещение заместителя из 2- в 5-фенильный радикал практически не влияет на спектральные характеристики поглощения. Однако расчеты, выполненные ранее, подтверждают, что в основном состоянии 2-фенильный фрагмент молекулы ППО является донором электронов, а 5-фенильный — акцептором электронов; при возбуждении картина обратная. Таким образом, в противоречие с экспериментом в работе [102] обосновывается различное влияние заместителей в пара-положениях разных фенильных радикалов на спектральные характеристики поглощения. При учете всех валентных электронов в методе *INDO* [80] получены следующие распределения зарядов в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях ППО (рис. 3.14): в  $S_0$ -состоянии общие электронные заряды 2-го, 5-го фенильных фрагментов и оксазольного ядра составляют соответственно  $0,03e$ ,  $0,05e$  и  $-0,08e$ , а в  $S_1$ -состоянии — соответственно  $0,13e$ ,  $0,05e$  и  $-0,18e$ . Таким образом, как в  $S_0$ -, так и в  $S_1$ -состоянии ППО оба фенильных фрагмента являются донорами электронов по отношению к оксазольному циклу. Этот результат позволяет качественно объяснить сходство спектральных характеристик производных ППО, содержащих заместители в пара-положениях разных фенильных радикалов.

Уместно отметить, что природа электронно-возбужденных синглетных состояний гетероароматических соединений очень часто связана (в противоположность чисто ароматическим системам, например конденсированным углеводородам или полифенилам) с переносом

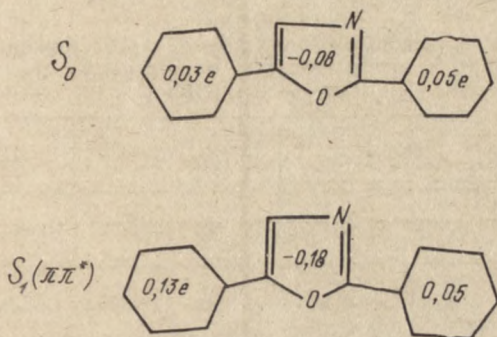


Рис. 3.14. Зарядовые распределения в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях ППО

электронного заряда. Качественно это можно объяснить разностью потенциалов ионизации электронов атомов C, N, O и др., что и предопределяет асимметрию электронных зарядов в системах, построенных из атомов не одного сорта, а также изменение зарядового распределения при электронном возбуждении.

В табл. 3.4 представлены также рассчитанные значения максимумов длинноволновых полос поглощения некоторых замещенных ППО, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Как и следовало ожидать, введение электронно-донорных заместителей  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  приводит к регулярному понижению энергии  $S_1(\pi\pi^*)$ -состояния при некотором повышении силы осциллятора  $S_0-S_1$ -перехода. Необходимо отметить, что в отличие от цепочечных ароматических соединений (полифенилов) спектр поглощения ППО не представляет абсолютно размытую бесструктурную полосу [8]: реализуется частично размытая колебательная структура. Вероятно, это связано с некоторой стабилизацией фенильных фрагментов по отношению к оксазольному циклу. Существенно, что в отличие от пара-

терфенила  $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ -переход в ППО и его замещенных расположен на достаточно большом энергетическом расстоянии от  $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ -перехода, что позволяет исключить взаимодействие этих двух переходов, в общем случае способствующее размытию полос поглощения

Таблица 3.4

Энергетические положения  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$  и  $T_2$ -состояний, силы осциллятора  $S_0 \rightarrow S_i$ -переходов ( $f$ ) и потенциалы ионизации (ПИ) замещенных ППО-Х

Х	$E_{S(f)}, \text{см}^{-1}$		$E_T, \text{см}^{-1}$		ПИ, эВ	
	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.
Н	32500(1,20)	32574	17800	19300	7,73	7,89
	35900(0,00)		31000			
CH <sub>3</sub>	32200(1,21)	32258	17900	19250	7,61	
	35800(0,00)		30600			
ОН	32200(1,23)		17900		7,52	
	35500(0,03)		30200			
ОСН <sub>3</sub>	31700(1,23)	31746	17600	19400	7,43	7,77
	35100(0,04)		29800			
NH <sub>2</sub>	31200(1,25)	30303	17400	19450	7,25	
	34100(0,06)		29000			

Тем не менее зеркальную симметрию спектров поглощения и люминесценции ППО следует считать нарушенной (ср. с антраценом, рис. 1.14), что можно связать с зависимостью энергии разрешенного перехода от угла  $\phi$  (рис. 3.15).

Интерпретация фотофизических свойств ППО и его замещенных осложнена, так же как и в случае цепочечных ароматических соединений, возможностью перестройки геометрии в электронно-возбужденных состояниях, обусловленной наличием одинарных С—С-связей между фрагментами этих молекул. В связи с этим нами были проведены квантово-химические расчеты ППО с варьированием угла  $\phi$  между фенильными фрагментами и оксазольным циклом с целью выяснения зависимости нижних разрешенного и запрещенного  $S$ -состояний от кон-

формации молекулы [107]. Результаты расчета приведены на рис. 3.15, из которого видно, что в интервале значений  $\varphi$  от 0 до  $45^\circ$  относительное расположение разрешенного  $S_1$  (пл\*)- и запрещенного  $S_2$  (пл\*)-состояний не меняется; также незначительно меняется значение

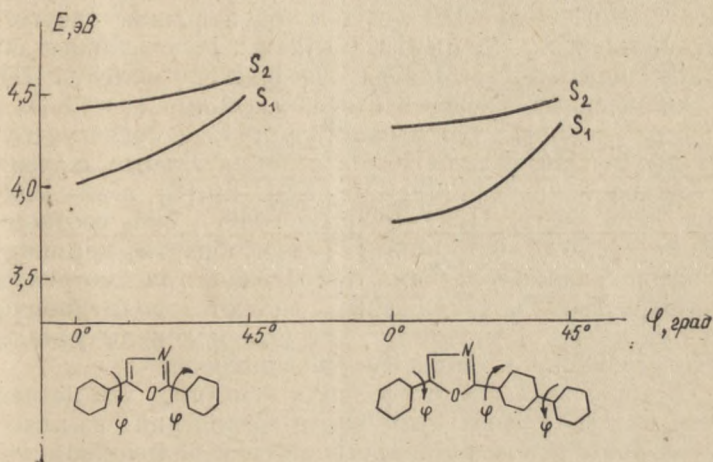


Рис. 3.15. Угловая зависимость энергетических положений разрешенного ( $S_1$ ) и запрещенного ( $S_2$ ) состояний ППО и БПО

силы осциллятора  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода. Считая (аналогично полифенилам), что в растворе в  $S_0$ -состоянии значение  $\varphi$  не превышает  $30^\circ$  и при возбуждении вряд ли увеличивается (см. 3.3.2), можно применить схему рис. 3.13 и для рассмотрения дезактивационных процессов из  $S_1$ -состояния ППО и его замещенных.

На основе рассчитанных положений синглетных и триплетных электронных состояний и с использованием результатов гл. II (см. рис. 2.4 и 2.6) можно оценить значения констант скоростей процессов дезактивации  $S_1$ -состояния и квантовых выходов флуоресценции. Так, константы скоростей процесса радиационного распада ППО и его замещенных близки и составляют  $8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Отметим, что при этом для молекулы ППО расчетное значение  $\tau_r = k_r^{-1} = 1,35 \text{ нс}$  находится в хорошем согласии с экспериментальным значением радиационного времени жизни 1,44 нс [8]. Близки и (это обусловлено в принципе небольшими изменениями систем электронных состояний

ППО при замещении) значения констант скоростей интеркомбинационной конверсии  $k_{ST} \simeq 2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ , что также хорошо согласуется с экспериментом (экспериментальное значение  $k_{ST}$  молекулы ППО составляет  $2,7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  [108]). Процессы внутренней конверсии в ППО и его замещенных в соответствии с результатами II (см. рис. 2.4) из-за достаточно большой величины энергетической щели  $S_0-S_1$  малоэффективны. Рассчитанное значение квантового выхода флуоресценции  $\gamma$  молекул ППО и замещенных оказывается высоким ( $\gamma = k_r[k_r + k_{ST}]^{-1} = 0,8$ ), что удовлетворительно согласуется с экспериментом (для ППО экспериментальные значения  $\gamma$  составляют 0,50 [106], 0,80 [109], 1,0 [8], а для молекул ППО— $\text{CH}_3$ , ППО— $\text{OCH}_3$ , ППО— $\text{NH}_2$  соответственно 0,52, 0,46, 0,57 [106]). Таким образом, доминирующими каналами распада  $S_1$ -состояния рассмотренных молекул ППО и замещенных являются радиационный распад и  $S_1 \sim T$ -конверсия, т. е. эти молекулы удовлетворяют правилу Ермолаева—Свешниковой.

В заключение этого раздела отметим, что расчеты методом ППП большого числа соединений из класса оксазолов с целью интерпретации спектрально-люминесцентных свойств проведены К. Рулье с сотр. [110—111].

### 3.5. ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОКСАЗОЛОВ

Замещенные бензоксазола (рис. 3.16) являются на настоящее время наиболее коротковолновыми люминофорами, чем и предопределен практический интерес к ним [77, 78, 112]. Рассмотрение начнем с базисной молекулы — бензоксазола. Из эксперимента известно [114], что квантовый выход флуоресценции бензоксазола очень мал ( $\gamma \lesssim 5 \cdot 10^{-2}$ ). Это, по идее авторов [114], связано с наличием триплетного  $n\pi^*$ -состояния, лежащего по энергии ниже разрешенного  $S_1(n\pi^*)$ -состояния. Такое расположение электронных состояний различной орбитальной природы ( $n\pi^*$  и  $\pi\pi^*$ ) способствует аномально быстрому ( $k_{ST} \simeq 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ) процессу  $S_1(n\pi^*) \sim T(n\pi^*)$ -конверсии и соответственно незначительной величине  $\gamma$ . Однако при более тщательном анализе интерпретации указанного эксперимента возникает сомнение в правильности заключения о таком относительном расположении

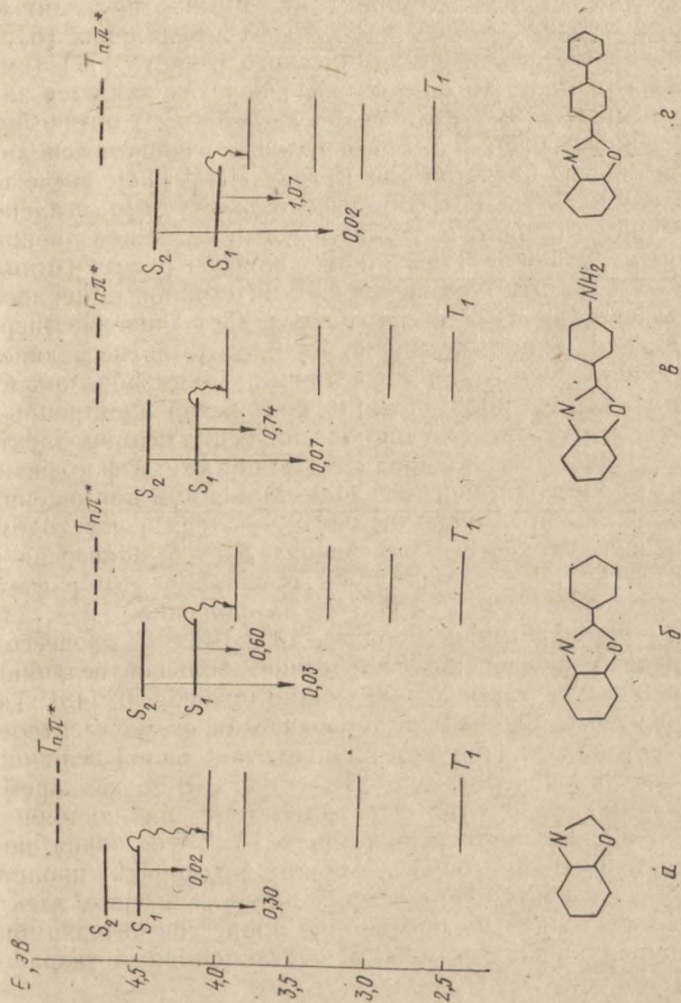


Рис. 3.16 Расчетные схемы электронно-возбужденных состояний бензоксазола (а) и его заме-  
щенных (б, в, г)

$S_1(\pi\pi^*)$  и  $T(\pi\pi^*)$ -состояний, поскольку вывод об энергетическом положении  $T_{\pi\pi^*}$ -состояния в бензоксазоле сделан авторами [114] по аналогии с хинолином (у которого  $E(T_{\pi\pi^*}) = 3,93$  эВ [6]). В то же время известно, что введение второго гетероатома обычно приводит к коротковолновому сдвигу нижнего  $\pi\pi^*$ -соединения [6].

Из данных квантово-химического расчета [77] (см. рис. 3.16) видно, что  $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ -переход является запрещенным ( $f \simeq 0,02$ ), а переход  $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$  оптически разрешен ( $f \simeq 0,50$ ). Здесь и далее в основном используются данные расчетов по методу ППП [77]; расчеты по методу *CNDO/S* [78] дают несколько худшее согласие с экспериментальными максимумами длинноволновой полосы поглощения (табл. 3.5). Прямой расчет (метод *CNDO/S* с учетом одноцентровых интегралов обменного взаимодействия  $n$ - и  $\pi$ -электронов) дает значение энергии  $T_{\pi\pi^*}$ -состояния, примерно на 0,5 эВ превышающее значение энергии  $S_1(\pi\pi^*)$ -состояния. Таким образом, из квантово-химического расчета положений электронных состояний и соответствующих сил осцилляторов электронных переходов вытекает следующая схема фотофизических процессов в бензоксазоле. Максимум поглощения сформирован преимущественно  $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ -переходом, затем осуществляется внутренняя  $S_2 \rightarrow S_1$ -конверсия в практически запрещенное  $S_1$ -состояние. При этом расчетное значение  $k_r \lesssim 2 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>, а значение  $k_{ST}$  для  $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -конверсии порядка  $10^8$ — $10^9$  с<sup>-1</sup>; процессом \*внутренней конверсии вследствие большой величины энергетической щели  $S_0$ — $S_1$  можно пренебречь [43]. Таким образом, полученная теоретически схема электронных состояний в принципе приводит к малой величине расчетного значения  $\gamma \sim 10^{-1}$ — $10^{-2}$ . В то же время необходимо отметить, что триплетное  $\pi\pi^*$ -состояние, расположенное по энергии выше  $S_1(\pi\pi^*)$ -состояния, при определенных условиях может ускорять процесс  $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -конверсии; теория влияния высших электронных состояний на протекание процессов интеркомбинационной конверсии между  $\pi\pi^*$ -состояниями разработана в [115].

Обратим внимание, что из расчетной схемы электронных состояний вытекает вывод о близости к запрещенному  $S_0$ — $S_1(\pi\pi^*)$ -переходу разрешенного  $S_0$ — $S_2(\pi\pi^*)$ -перехода. Это позволяет предположить, по аналогии с ранее рассмотренными конденсированными углеводоро-

Энергии  $E(\text{эВ})$  разрешенных (+) и запрещенных (—) лл\*-переходов, индексы локализации возбуждения  $L_{\text{BO}}$  (%), значения дезактивационных констант и выхода флуоресценции в бензоксазолах (нумерация молекул указана на рис. 3.17 и 3.18)

Характеристика	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
$E^+$	ППП	4,55	4,12	4,7	4,21	4,72	4,02	3,69	3,86							
	CNDO	4,60					4,17	4,21	4,13							
	Эксп.	4,59					4,05	3,7	4,00							
$E^-$	ППП	4,47	4,42	4,56	4,39	4,57	4,51	4,53	4,54							
	CNDO	4,52														
$L_{\text{BO}}$	100	57	88	53	82	53	56	51								
$k_f \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$	0,20	3,7	0,13	4	0,15	4,5	5,3	8,0								
$k_{ST} \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$	6,3	3	3	3	3	2,2	3,0	2,0								
$\gamma$	ППП	0,03	0,55	0,04	0,57	0,05	0,67	0,64	0,80							
	Эксп.	(0,05)					(0,78)									

дами, полифенилами и оксазолами, возможность инверсии разрешенного и запрещенного синглетных электронно-возбужденных состояний при структурных изменениях базисной молекулы — бензоксазола. В связи с этим представляет интерес рассмотрение результатов работы [116], в которой приведены расчетные схемы электронных состояний четырех фенильных производных 2-метилбензоксазола, имеющего схему фотофизических процессов и природу возбужденных состояний, а также работы [76], содержащей расчетную схему состояний 2-фенилбензоксазола. Хорошо видно, что относительное расположение разрешенного и запрещенного переходов определяется топологией молекулярной системы, т. е. местом введения заместителя. Так, 2-метил-5-фенилбензоксазолу (рис. 3.17, в) и 2-метил-7-фенилбензоксазолу (рис. 3.17, д) свойственны небольшие значения силы осциллятора  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода ( $f \simeq 10^{-2}$ ), т. е. при замещении в 5-е и 7-е положение не происходит изменения относительного расположения  $S_{\text{пл}^*}$ -состояний бензоксазола. Напротив, в 2-метил-4-фенилбензоксазоле (рис. 3.17, б) и 2-метил-6-фенилбензоксазоле (рис. 3.17, г) такая инверсия осуществляется. Аналогичная ситуация реализуется и в более подробно рассмотренной ниже молекуле 2-фенилбензоксазола (рис. 3.16, б). Для качественного объяснения полученной сильной зависимости относительного положения  $S_{\text{пл}^*}$ -состояний различной орбитальной природы (разрешенного и запрещенного) от топологии молекулярной системы рассмотрим природу  $S_1$ -состояний этих пяти молекул.

Анализ природы возбужденных состояний в этом случае целесообразно провести в рамках подхода, основанного на идее количественной оценки степени локализации электронного возбуждения на отдельных фрагментах молекулы [82]. При этом вводятся так называемые индексы локализации возбуждения  $L$  (3.14). Поясним, что  $L_A = 100\%$  соответствует полной локализации возбуждения на фрагменте  $A$ , а значение  $L_A = 50\%$  в двухфрагментной системе при разных знаках значений  $\Delta q$  в обоих фрагментах означает, что  $S_1$ -состояние сформировано переходом с переносом заряда с одного фрагмента на другой. Базисной молекулой рассматриваемого ряда является бензоксазол, остальные соединения при этом представляются в виде двухфрагментных систем бензоксазол-фенил. В табл. 3.5 представлены индексы

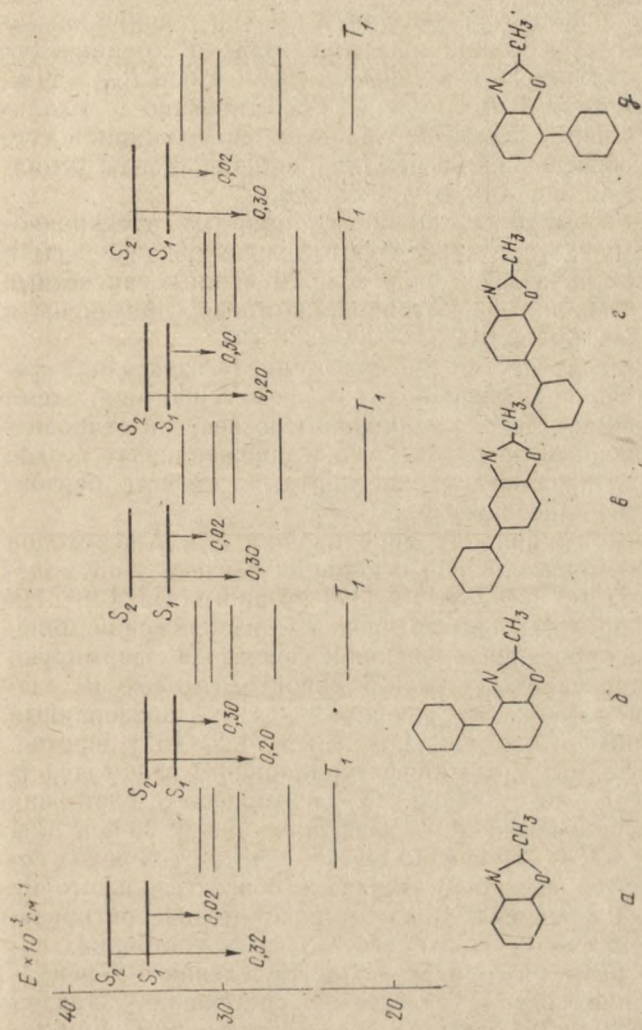


Рис. 3.17. Расчетные схемы электронно-возбужденных состояний 2-метилбензоксазола (а) и его замещенных (б, в, г)

локализации возбуждения на бензоксазоле  $L_{BO}$  для  $S_1$ -состояний исследуемых соединений. Видно, что в соединениях (см. рис. 3.17, в, д) возбуждение практически полностью ( $L_{BO} \simeq 85-90\%$ ) локализовано на бензоксазоле, т. е. природа  $S_1$ -состояний сходна с природой запрещенного  $S_1$ -состояния бензоксазола. В соединениях (см. рис. 3.17, б, г) и в 2-фенилбензоксазоле  $L_{BO} \simeq 50\%$ , т. е.  $S_1$ -состояние этих молекул сформировано делокализованным переходом в протяженной молекулярной системе со свойственной ей немалой величиной силы осциллятора  $f$  (см. рис. 3.16, б).

Рассмотрим более подробно природу электронно-возбужденных состояний и фотофизические процессы в 2-фенилбензоксазоле и ряде его замещенных, расчетные схемы электронных состояний которых приведены в [77, 78] (см. рис. 3.16).

Итак, введение во 2-е положение бензоксазола фенильного фрагмента приводит к качественно иной схеме синглетных состояний: наименьшим по энергии становится разрешенный переход, что и обуславливает резкое отличие спектрально-люминесцентных свойств бензоксазола и фенилбензоксазола.

Рассмотрим природу двух низших  $S_0-S_1$ -переходов 2-фенилбензоксазола на основании расчета этой молекулы методом *CNDO/S* [78, 117] по программе [38]. На рис. 3.18 представлены графические изображения молекулярных орбиталей 2-фенилбензоксазола, формирующих поляризованный вдоль длинной оси молекулы разрешенный  $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ -переход и поляризованный вдоль короткой оси запрещенный  $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ -переход. Из анализа матрицы конфигурационного взаимодействия следует, что разрешенное электронное  $S_1$ -состояние сформировано переходом электрона между 36-й и 37-й МО (рис. 3.18). Наглядно видно, что этот переход сопровождается переносом заряда с бензоксазольного на фенильный фрагмент. В целом рассмотрение распределения электронной плотности в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях показывает [78], что при  $S_0 \rightarrow S_1$ -возбуждении в 2-фенилбензоксазоле осуществляется перетекание зарядов  $\sim 0,12e$ ,  $0,20e$  и  $0,17e$  с атомов соответственно 1, 3 и 6 на атомы 14, 15, 17 и 19, т. е. перенос  $\sim 0,5e$  с бензоксазольного фрагмента на фенильный. Таким образом, причина большого значения силы осциллятора  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода в 2-фенилбензоксазоле заключается в заметном

перераспределении электронного заряда между фрагментами системы, а также в значительном увеличении размеров  $\pi$ -системы.

Запрещенное  $S_2$ -состояние главным образом сформировано переходом между 36-й и 39-й МО (рис. 3.18). Видно, что этот переход локализован на бензоксазольном фрагменте и в какой-то мере может быть приписан

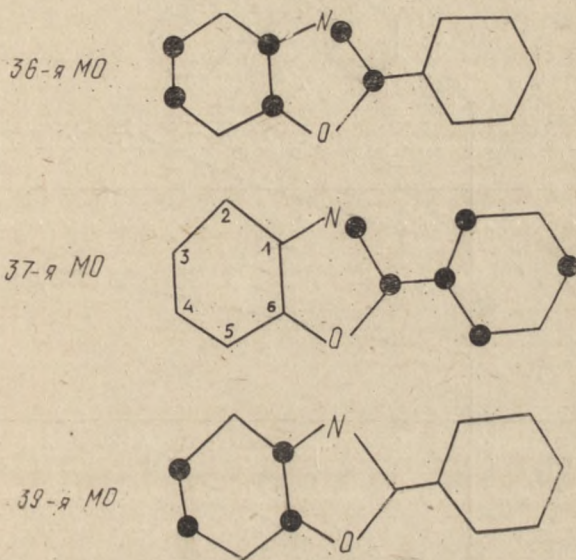


Рис. 3.18. Графическое изображение МО 2-фенилбензоксазола

агомам 1, 3, 4, 6, т. е. бензолу. Примечательно, что введение заместителей в базисную молекулу бензоксазола незначительно влияет на положение запрещенного электронного перехода, в то же время часто приводит к длинноволновому сдвигу разрешенного электронного перехода (см. рис. 3.16, табл. 3.5); такая же картина наблюдается и в замещенных 2-фенилбензоксазолах. Напомним, что аналогичный результат был получен выше для конденсированных углеводородов, полифенилов, оксазолов.

Интерпретация фотофизических свойств 2-фенилбензоксазола и его замещенных, так же как и в случае оксазолов и цепочечных ароматических соединений, обязательно должна базироваться на учете возможности

конфигурационной перестройки в  $S_1$ -состоянии. В связи с этим были проведены квантово-химические расчеты положений двух нижних синглетных  $\pi\pi^*$ -состояний и триплетного  $\pi\pi^*$ -состояния (и соответствующих сил осцилляторов  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_2$ -переходов) с варьированием угла поворота  $\varphi$  между фенильным и бензоксазольными

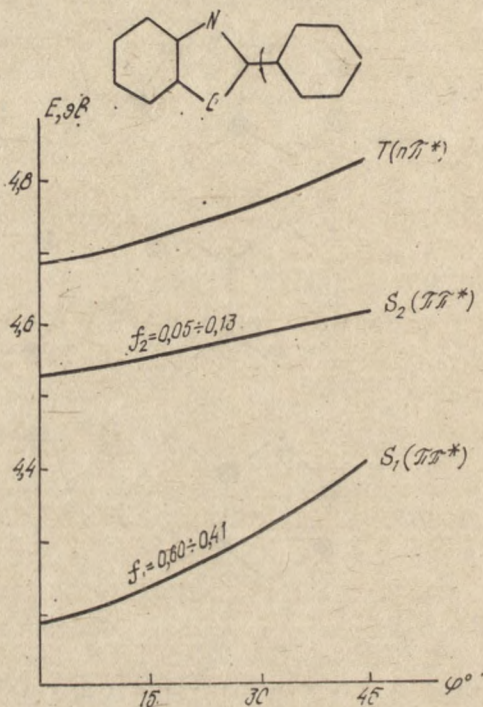


Рис. 3.19. Угловая зависимость энергетических положений электронно-возбужденных состояний 2-фенилбензоксазола

фрагментами в интервале  $0-45^\circ$  (рис. 3.19). Видно, что во всем рассматриваемом интервале относительное расположение разрешенного  $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ , запрещенного  $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$  и триплетного  $\pi\pi^*$ -переходов не меняется.

Полагая (аналогично полифенилам и оксазолам), что в растворе конформация 2-фенилбензоксазола и его замещенных соответствует  $\varphi \lesssim 30^\circ$  и что при возбужде-

нии угол  $\phi$  уменьшается (см. подразд. 3.3.2), применим схему электронных состояний (см. рис. 3.16) для оценки констант скоростей процессов дезактивации  $S_1$ -состояний 2-фенилбензоксазола и некоторых его замещенных (см. табл. 3.5). Видно, что доминирующими каналами распада  $S_1$ -состояния 2-фенилбензоксазола являются радиационный распад и синглет-триплетная конверсия (т. е. все эти молекулы удовлетворяют правилу Ермолаева—Свешниковой). Квантовый выход флуоресценции указанных соединений высок; при введении в 2-фенилбензоксазол электронно-донорных заместителей происходит рост квантового выхода, обусловленный главным образом увеличением константы скорости радиационного распада (силы осциллятора  $S_0$ — $S_1$ -перехода, см. рис. 3.16). Отметим, что расчетные и экспериментальные данные по спектрально-люминесцентным свойствам большого числа замещенных бензоксазола приведены в работах [77, 78, 118].

---

## Глава IV

### ПРОЦЕССЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛ

#### 4.1. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Таким образом, из гл. III следует, что к настоящему времени имеются достаточно хорошо развитые теоретические представления о путях безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных ароматических и гетероароматических молекул в конденсированной фазе. Вопрос о соотношении различных каналов безызлучательной дезактивации в газовой фазе решен в значительной степени.

Наиболее простым для теоретического описания и важным в научном и практическом плане является один из предельных случаев газовой фазы — разреженные молекулярные пары. При этом время между соударениями молекул значительно превышает время жизни возбужденного состояния, и можно считать, что фотофизические процессы протекают в свободных (изолированных) молекулах. Экспериментально подобные условия достигаются при давлениях  $\sim 10^{-2}$  Торр и температурах опыта 400—800 К [4].

В настоящей главе будет предпринята попытка построения теории процессов конверсии в свободных молекулах в газовой фазе с учетом особенностей строения молекул и возбуждения.

Есть два принципиальных отличия свободных молекул от примесных (в конденсированной фазе). Во-первых, свободная молекула в газовой фазе обладает запасом колебательной энергии  $\Delta E_{vib}$  в течение всего времени жизни возбужденного состояния, тогда как в конденсированной фазе избыток колебательной энергии возбуждения посредством колебательной релаксации

очень быстро передается в среду. Поскольку колебательная релаксация обеспечивает выполнение закона Вавилова, то можно заключить, что в газовой фазе возможны случаи нарушения этого закона (что подтверждено многочисленными экспериментами, см. подразд. 4.3). Второй отличительной особенностью свободных молекул является явное проявление процесса внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии между внутренними колебательными степенями свободы (осцилляторами), обусловленного их ангармоническим взаимодействием. В отличие от процесса колебательной релаксации в конденсированных средах, константа скорости которого ( $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ), как правило, превышает константы скоростей процессов безызлучательной дезактивации возбужденных молекул, константа скорости процесса внутримолекулярного колебательного перераспределения может принимать свои значения в довольно широком интервале — быть как пренебрежимо малой, так и на много превышающей значения констант скоростей процессов конверсии. Без учета этого обстоятельства любые теоретические исследования процессов конверсии в газовой фазе являются несостоятельными.

Таким образом, помимо особенностей внутримолекулярного строения теория процессов конверсии в газовой фазе должна учитывать зависимость этих процессов от запаса колебательной энергии в возбужденном электронном состоянии и от эффективности внутримолекулярного колебательного перераспределения.

Рассмотрим краткую сводку некоторых экспериментальных данных по спектрально-люминесцентным свойствам разреженных паров многоатомных органических соединений, а также известные из литературы попытки их теоретической интерпретации.

Фундаментальные систематические исследования многоатомных молекул в газовой фазе получили свое развитие в работах А. Н. Теренина [2], Б. С. Непорента [9], Н. А. Борисевича [4]. К настоящему времени накоплено достаточно много экспериментальных данных, однако их теоретическая интерпретация является далеко не полной.

Первое, что следует отметить, — это факт невыполнения закона Вавилова в газовой фазе: в первых работах Р. Норриша [119] (для ацетона) и А. Н. Теренина, А. Т. Вартадяна, Б. С. Непорента [120] (для анилина)

было показано, что квантовый выход паров  $\gamma$  уменьшается с ростом частоты возбуждения ( $\nu_{\text{в}}$ ).

Существенно, что авторы [120] предложили уменьшение квантового выхода флуоресценции при росте частоты возбуждения связывать с возможностью сохранения запаса колебательной энергии в электронно-возбужденном состоянии в течение времени жизни этого состояния. Из общих соображений Б. И. Степанов [3] получил схематически монотонное увеличение вероятности безызлучательной конверсии при увеличении запаса колебательной энергии в возбужденном состоянии, что объясняло соответствующие экспериментальные данные, поскольку было показано, что вероятность излучательного перехода слабо зависит от запаса колебательной энергии [4]. Однако затем появились экспериментальные данные, не соответствующие такой схеме. Н. Г. Бахшиевым, В. П. Клочковым, Б. С. Непорентом и А. С. Черкасовым [121] при исследовании флуоресценции паров 9, 10-диметилантрацена было установлено, что квантовый выход флуоресценции при длине волны возбуждения 313 нм выше, чем при 365 нм. В дальнейшем В. П. Клочков и А. М. Макушенко [122] наблюдали некоторый рост  $\gamma$  при уменьшении длины волны возбуждения для паров 9-метилантрацена, а также увеличение выхода при повышении температуры. Н. А. Борисевичем и Г. Б. Толсторожевым [90] исследовались специально подобранные три молекулы, для которых наблюдался различный ход зависимости квантового выхода от энергии возбуждения ( $E_{\text{exc}}$ ): 1) антрацен, который при длинах волн 365, 334 и 313 нм имеет практически постоянный квантовый выход флуоресценции; 2) 9, 10-диметилантрацен, для которого при увеличении энергии возбуждения наблюдался некоторый рост выхода; 3) 9, 10-дифенилантрацен, для которого наблюдается уменьшение  $\gamma$  при увеличении  $E_{\text{exc}}$ . Для антрацена такие же данные раньше были получены Г. А. Кундзичем и А. А. Шишловским [123]: любопытно, что эта работа была специально поставлена для проверки выполнимости закона Вавилова в газовой фазе, и авторы положительно ответили на этот вопрос, хотя, как будет показано ниже, спектрально-люминесцентные свойства антрацена в газовой фазе следует рассматривать как частный случай.

Существенно, что рассчитанные по интегралу Кравца вероятности излучательных переходов для этих молекул

практически оставались постоянными при варьировании длины волны возбуждения.

Б. С. Непорент [9, 124, 125] установил, а затем Дж. Хшиех, Ч. Хуанг и Е. Лим [126] подтвердили падение квантового выхода флуоресценции с ростом энергии возбуждения в парах нафталина,  $\beta$ -нафтиламина и  $\beta$ -нафтола. Исследование зависимости квантового выхода от энергии возбуждения в разреженных молекулярных парах антрацена проведено, помимо [90, 123], также С. Фишером и Е. Лимом [127], которые расширили область возбуждения до пересечения второго разрешенного синглетного состояния. Этими авторами также была установлена независимость  $\gamma$  в широком интервале энергий. Заметим, что при пересечении энергией возбуждения порога второго разрешенного синглетного состояния для нафталина,  $\beta$ -нафтола,  $\beta$ -нафтиламина и антрацена наблюдается изменение наклона графика  $\gamma$  ( $E_{exc}$ ), что свидетельствует о различной зависимости при возбуждении в разные полосы поглощения.

Ш. Окаямой и Е. Лимом [128] была исследована зависимость флуоресценции от энергии возбуждения в разреженных парах тетрацена и пентацена и получено увеличение константы полного распада  $\frac{1}{\tau}$  при увеличении энергии возбуждения для молекул тетрацена ( $\tau$ -флуоресцентное время жизни).

В случае пентацена авторами [128] было обнаружено небольшое падение  $\gamma$  в области избытка колебательной энергии  $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$ , а затем регулярное увеличение.

Падение квантового выхода флуоресценции в разреженных парах с увеличением энергии возбуждения наблюдалось Ч. Хуангом для флуорена [129].

Для разреженных паров перилена В. В. Грузинским [130] установлено постоянство квантового выхода в широком интервале энергий возбуждения.

Для молекул фталимидов (в разреженных парах) в работах Н. А. Борисевича, Б. С. Непорента и В. А. Толкачева [131—133] была обнаружена характерная зависимость, заключающаяся в резком спаде  $\gamma$  при некотором ненулевом значении запаса колебательной энергии и дальнейшем его слабом изменении.

Таким образом, имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о реали-

зации совершенно различных зависимостей квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения.

Возможность протекания процессов конверсии в разреженных парах была установлена в работах Б. С. Непорента [9]. Фактически им было показано, что процес-

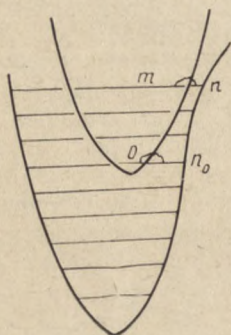


Рис. 4.1. Безызлучательная конверсия в молекулах с запасом колебательной энергии в электронно-возбужденном состоянии

сы внутренней конверсии между электронно-возбужденными состояниями протекают значительно быстрее, чем процессы излучения (аналог правила Каша). В то же время не ясно, каковы границы выполнимости в газовой фазе правила Ермолаева—Свешниковой.

Объяснения различных зависимостей  $\gamma(E_{exc})$  в теоретическом и качественном плане достаточно разнообразны. В тех работах, где было получено резкое падение  $\gamma$  при увеличении  $E_{exc}$ , авторы [126—129], как правило, привлекают формулы типа (2.12), а именно: если полагать, что константа скорости безызлучательного перехода имеет вид (2.12), а  $I$  и  $\rho_E$  являются константами, то отношение вероятностей безызлучательных переходов пропорционально отношению факторов Франка—Кондона (рис. 4.1):

$$\frac{k_{nr}(m)}{k_{nr}(0)} = \frac{|\langle m | n \rangle|^2}{|\langle 0 | n_0 \rangle|^2}. \quad (4.1)$$

Поскольку (4.1) увеличивается [127, 136] с ростом  $n_0$  (что достигается увеличением энергетической щели между комбинирующими в процессе конверсии электронными состояниями либо уменьшением частоты акцептирующего осциллятора, например при дейтерировании), то делается вывод о доминировании процесса внутренней конверсии в распаде колебательно-возбужденного  $S_1^*$ -состояния, так как разность энергии между  $S_1$ - и  $S_0$ -состояниями всегда больше разности энергий между  $S_1$ - и  $T_1$ -состояниями. При этом в качестве экспериментального подтверждения обычно указывается на появление изотопического эффекта, хотя, как показано А. А. Овчинниковым и В. Г. Плотниковым [134],

при энергиях возбуждения  $\sim 5$  эВ становится очень вероятным протекание фотохимических реакций, в частности процесса фотоотрыва атома водорода (дейтерия), который также характеризуется изотопическим эффектом.

Таким образом, при таком подходе совершенно не учитывается роль  $S \rightarrow T$ -конверсии, а также в рассмотрение вообще не привлекаются другие триплетные состояния (как правило, рассматривается трехуровневая схема  $S_0, S_1, T_1$ ).

Существенно, что совершенно отсутствовали какие-либо численные оценки значений констант скоростей внутренней и интеркомбинационной конверсий, что не позволяло установить реальное соотношение констант соответствующих процессов друг с другом и с процессами излучения и внутримолекулярного колебательного перераспределения.

Мы уже отмечали, что формулы типа (2.12) не применимы для описания процессов внутренней конверсии, поэтому следует считать вывод о доминировании процесса внутренней конверсии над процессами  $S \rightarrow T$ -конверсии и излучения в распаде колебательно-возбужденного  $S_1^*$ -состояния несостоятельным.

Не получили достаточного теоретического обоснования и объяснения случаи постоянства квантового выхода (антрацен, перилен). Отметим, что в подобных [126—129] работах не проводится отдельного рассмотрения для простых и сложных (см. ниже) молекул, а лишь иногда высказываются (часто спорные [129]) предположения о скорости процесса внутримолекулярного колебательного перераспределения.

Таким образом, существуют большие трудности в выяснении причин различной по характеру зависимости квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения (или ее отсутствия в ряде случаев), изменения характера зависимости при переходе к высшим полосам поглощения, не ясно, выполняется ли правило Ермолаева—Свейниковой в газовой фазе. Практически отсутствуют теоретические исследования, учитывающие связь зависимостей  $\gamma(E_{exc})$  со скоростью внутримолекулярного колебательного перераспределения и особенно с видом энергетического спектра молекул.

Следует отметить, что почти все попытки теоретического исследования безызлучательной дезактивации в

разреженных парах выглядят неубедительными, так как к настоящему времени стало ясно, что используемые ранее представления и формулы, не учитывающие конкретные особенности молекул, не годятся для описания процессов безызлучательной дезактивации в конкретных молекулярных системах.

Отметим, что в обзоре по исследованию дезактивационных процессов мы не останавливались на работах В. П. Клочкова и В. Л. Богданова [137, 138], установивших влияние конфигурационных перестроек в возбужденных состояниях на безызлучательные процессы; вопросы такого плана выходят за рамки данной книги.

Перейдем к рассмотрению современных представлений о внутримолекулярном колебательном перераспределении в свободных молекулах.

#### 4.2. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ИЗОЛИРОВАННЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Вопрос о роли колебательной энергии и степени взаимодействия нормальных колебаний в образовании спектров многоатомных молекул был впервые поставлен и частично рассмотрен А. Н. Терениным [2]. Затем Б. С. Непорентом [9] были более детально развиты качественные представления о внутримолекулярных колебательных перераспределениях. Механизм этого мономолекулярного процесса связан с релаксационным переходом из вибронного  $|s\{n\}\rangle$  в вибронное  $|s\{n'\}\rangle$  состояние в рамках одного и того же электронного состояния  $|s\rangle$  при условии сохранения энергии

$$\sum_{\nu} n_{\nu} \omega_{\nu} \pm \frac{1}{2} \varepsilon(\nu) = \sum_{\nu} n'_{\nu} \omega_{\nu} \pm \frac{1}{2} \varepsilon(\nu),$$

где переменная величина  $0 < \varepsilon(\nu) < \delta(\nu)$  характеризует расширение уровня колебательной энергии  $n_{\nu} \omega_{\nu}$  состояния  $|s\{n\}\rangle$ . Здесь  $n_{\nu}$  и  $n'_{\nu}$  — колебательные квантовые числа  $\nu$ -го осциллятора в квазивыврожденных колебательных состояниях  $|n\rangle$  и  $|n'\rangle$ . Колебательные состояния  $|n\rangle$  и  $|n'\rangle$ , имея практически равные значения энергии, отличаются друг от друга способами локализации энергии на колебательных степенях свободы

(т. е.  $n_v \neq n'_v$ ). При усложнении молекулы степень вырождения колебательных уровней одинаковой энергии быстро возрастает, и колебательные уровни сложных молекул имеют квазинепрерывный ряд значений. Если бы колебания были гармоническими, т. е. отсутствовало бы взаимодействие нормальных колебаний, то разным способам локализации энергии по осцилляторам соответствовали бы различные физические состояния. При наличии взаимодействия нормальных колебаний, обусловленного ангармонизмом, молекула непрерывно переходит из одного колебательного состояния в другое, т. е. колебательная энергия постепенно перемещается в пространстве внутренних степеней свободы, вследствие чего устанавливается некоторое равновесное распределение; при этом могут возникать лишь небольшие флуктуации [3]. Как указывает Б. И. Степанов [3], время установления равновесия определяется величиной ангармонического взаимодействия и уменьшается при усложнении молекул и увеличении запаса колебательной энергии (при этом усложнение понимается как увеличение размеров и асимметрии молекул).

Авторы [3, 4, 9] предложили разделить все молекулы на простые, полусложные и сложные в зависимости от их спектральных проявлений. В сложных молекулах благодаря эффективному взаимодействию колебаний приобретенный при возбуждении избыток колебательной энергии, первоначально локализованный на оптически активных колебаниях, быстро перераспределяется.

Как отмечает Н. А. Борисевич [4], если за время, значительно меньшее времени жизни электронно-возбужденной молекулы, устанавливается равновесное (статистическое) распределение энергии по внутренним колебательным степеням свободы, то перераспределение следует считать полным. В зависимости от степени сложности молекул могут наблюдаться различные отклонения внутримолекулярного перераспределения от полного.

Б. И. Степанов [139, 140] и М. Н. Аленцев [141] расширили универсальное соотношение на случай, когда в электронно-возбужденном состоянии установилось равновесное распределение по значениям колебательной энергии, но с температурой  $T^*$ , отличной от температуры опыта, и получили выражение универсаль-

ного соотношения, которое в логарифмической шкале имеет вид

$$F_v = \ln \frac{z_{v,T^*}}{W_{v,T}} + 3 \ln v = \frac{h\nu}{kT^*} + \text{const.} \quad (4.2)$$

Из наклона этой прямой можно найти температуру возбужденных молекул  $T^*$ , которая имеет несколько другой смысл, чем температура опыта, являясь неким параметром равновесия.

Таким образом, если в возбужденной молекуле осуществляется полное перераспределение колебательной энергии, т. е. установится равновесное распределение по внутренним колебательным степеням свободы, то энергетическое состояние молекулы можно характеризовать собственной колебательной температурой  $T^*$ .

Целенаправленные исследования процессов колебательного перераспределения для большого круга молекул были проведены Н. А. Борисевичем с сотр. [4]. Для некоторых молекул (например, фталамидов) итерационным методом решения уравнения (4.2) уже на первых шагах итерационной процедуры были получены самосогласованные значения  $T^*$ , что говорит о полноте колебательного перераспределения и позволяет отнести эти молекулы к классу сложных.

Как правило, такие (сложные) молекулы обладают сплошными спектрами (3-амино-, 3,6-диамино-, 3-дифениламино-, N-метилфталимиды, 1-аминоантрахинон [4]). Примечательно, что вышеперечисленные молекулы содержат атомы азота. В то же время известно [142], что молекула аммиака ( $\text{NH}_3$ ) в основном электронном состоянии обладает тригональной геометрией, а в возбужденном электронном состоянии — плоской, что обусловлено требованиями минимальности полной энергии молекулы в этих электронных состояниях.

Таким образом, в электронно-возбужденном состоянии аммиака происходит очень значительная перестройка электронной оболочки атома азота: от тригональной гибридизации к  $sp^2$ -гибридизации.

Далее, в работах В. П. Ключкова и В. А. Богданова [121, 122] показано, что для фталимидов характерен процесс конфигурационной перестройки в электронно-возбужденном состоянии. Сопоставляя эти два факта, можно предположить, что в  $S_1$ -состоянии фталимидов происходит перестройка геометрии молекулы, вызван-

ная стремлением атома азота перевести все свои валентные связи в одну плоскость. Разумеется, такая конфигурационная перестройка приведет к активации процесса внутримолекулярного колебательного перераспределения, поскольку движения с большей амплитудой атомов азота и принадлежащих ему атомов водорода относительно плоскости молекулы будут способствовать значительному смешиванию нормальных координат молекулы, увеличивая при этом вероятность резонансной передачи энергии с одних колебаний на другие. Возможно, что именно такой механизм обуславливает высокую скорость колебательного перераспределения и возможность отнесения сравнительно малоатомных молекул фталимидов к классу сложных молекул (например, 3,6-диаминофталимид состоит из 20 атомов, а антрацен, пирен и перилен — соответственно из 24, 26 и 32 атомов). Для других молекул, например антрацена, процедура не дает самосогласованных значений  $T^*$  (всегда существует значительная разница  $T_n^* - T_{n-1}^*$ ), что свидетельствует о неполноте колебательного перераспределения. Соединения такого типа часто имеют в газовой фазе области колебательной структуры. Кроме антрацена это пирен, перилен,  $\beta$ -нафтиламин; они отнесены к полусложным. В то же время для этих молекул можно найти значения  $T^*$ , для которых функция  $F_v$  линейна (но при этом существует разница  $T_n^* - T_{n-1}^*$ ).

Таким образом, в экспериментальной литературе в общем-то установились определенные критерии отнесения молекул по эффективности внутримолекулярного колебательного перераспределения.

Исследования теоретического плана пока не привели к созданию каких-либо критериев отнесения молекул к классам сложности.

Теоретически перераспределение колебательной энергии внутри возбужденной молекулы впервые рассмотрено Б. И. Степановым [3]. Было показано, что при скорости колебательного перераспределения  $k_v$  превышающей скорости остальных процессов распада электронно-возбужденного состояния, оно приводит для моментов времени  $t \gg k_v^{-1}$  к установлению равновесного распределения энергии по колебательным степеням свободы, причем это распределение не зависит от начальных условий и способа возбуждения. В более ран-

ние моменты времени осуществляется непрерывное колебательное перераспределение, поэтому распад электронно-возбужденного состояния следует считать осуществляемым из термически неравновесного состояния.

В значительно более поздних работах К. Кэя [143], С. Фишера с соавт. [144—146] также утверждается взгляд на большую молекулу как систему статистическую. В ряде работ Дж. Джортнера с соавт. [147, 148] подобный подход критиковался, но в то же время не отрицалось влияние колебательного перераспределения на спектрально-люминесцентные свойства. В работе Ю. Т. Мазуренко утверждается, что при числе колебательных степеней свободы  $\geq 100$  к молекуле применимы статистические представления [149]. В работах К. Трик [150] и Г. В. Майера [151] реализован подход, основанный на перенесении представлений и общего аппарата теории безызлучательных переходов к исследованию процессов внутримолекулярного колебательного перераспределения. При этом колебательное перераспределение есть следствие временной эволюции гармонического колебательного нестационарного состояния, приготовленного взаимодействием молекулы с электромагнитным полем.

В работах [144—151] предлагаются формулы для расчета константы скорости внутримолекулярного колебательного перераспределения, однако практически полное отсутствие данных о величинах ангармонизма не позволяет применить эти формулы для конкретных оценок.

Таким образом, современная теория процессов внутримолекулярного колебательного перераспределения не предлагает каких-либо количественных критериев понятия сложности молекул. Наиболее полная информация о внутримолекулярном колебательном перераспределении может быть получена лишь из эксперимента.

#### 4.3. ПРОЦЕССЫ ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИИ В ИЗОЛИРОВАННЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Исходя из результатов [152] запишем выражение для константы скорости процесса внутренней конверсии отдельного вибронного состояния  $s\{n\}$  в изолированной (т. е. свободной) молекуле

$$k_{\text{в.к.}} = 10^{15} E^{-2} N^{-1} \sum_{n'} |\langle n | \frac{\partial}{\partial x} | n' \rangle|^2 \prod_{\alpha} |\langle n_{\alpha} | n'_{\alpha} \rangle|^2, \quad (4.3)$$

где  $N$  — число  $\pi$ -электронов; матричный элемент  $|\langle n | \frac{\partial}{\partial x} | n' \rangle|$  вычисляется с волновыми функциями ангармонического осциллятора С—Н, а факторы Франка—Кондона — с гармоническими функциями высокочастотных осцилляторов, описывающих валентные и деформационные колебания углеродного скелета молекул, частоты которых составляют соответственно 1400 и 400  $\text{см}^{-1}$ , а значения  $y \cong 1$  и 0,5.

Выражение для квадрата матричного элемента  $|\langle n | \frac{\partial}{\partial x} | n' \rangle|$  можно получить с использованием результатов работы [153]:

$$|\langle n | \frac{\partial}{\partial x} | n' \rangle|^2 = a^2 \frac{n'!}{n!} \frac{\Gamma(2s - n' + 1)}{\Gamma(2s - n + 1)} (s - n)(s - n'), \quad (4.4)$$

где  $a$  — параметр потенциала Морзе С—Н-связи ( $\sim 1$  а. е.);  $s = \frac{2D}{\omega} - \frac{1}{2}$ ;  $D$  — энергия диссоциации связи С—Н ( $\sim 4,5$  эВ);  $\omega$  — частота нулевых колебаний С—Н-связи ( $\sim 3000$   $\text{см}^{-1}$ );  $\Gamma$  — гамма-функция;  $|n\rangle$  — волновая функция осциллятора Морзе С—Н-связей (при рассмотрении процессов внутренней конверсии необходим учет ангармоничности прототирующих мод (нормальных колебаний) [43]), причем  $n, n' \ll S$  (для С—Н-осциллятора  $S \sim 50$ ).

Факторы Франка—Кондона (в пренебрежении изменением частоты и систем нормальных координат при электронном возбуждении) выглядят следующим образом [18]:

$$|\langle n | n' \rangle|^2 = e^{-y} n! [n'!]^{-1} y^{(n'-n)} [L_n^{n'-n}(y)]^2, \quad (4.5)$$

где  $y = \frac{\mu \omega^2 \Delta^2}{2\hbar}$ ;  $L$  — полином Лагерра.

Отметим, что из вычислений интегралов  $|\langle n | \frac{\partial}{\partial x} | n' \rangle|$

и  $|\langle n_{\alpha} | n'_{\alpha} \rangle|^2$  видно, что наибольший вклад в

$k_{в.к}$  дает первый член, т. е., как и в случае внутренней конверсии в конденсированных средах, большая часть электронной энергии разменивается на высокочастотные осцилляторы С—Н-связей, которые являются оптически неактивными.

По формуле (4.3) Г. В. Майером и В. Г. Плотниковым были проведены расчеты константы скорости процесса внутренней конверсии для ряда ситуаций.

На рис. 4.2 представлена зависимость  $k_{в.к}$  от значения колебательного квантового числа  $n$  (отметим, что  $n\omega \simeq \Delta E_{vis}$ ) при возбуждении С—Н-валентных осцилляторов, осцилляторов с частотами 1400 и 400 см<sup>-1</sup> при различных значениях величины энергетической цели  $E_{sf}$ . В каждом случае колебательные квантовые числа остальных осцилляторов, кроме рассматриваемого (в состоянии  $|s\rangle$ ), были равны нулю. Из данных рис. 4.2 можно сделать следующие выводы.

Рост колебательного квантового числа С—Н-валентных осцилляторов приводит к существенному (на 1—2 порядка) возрастанию величины  $k_{в.к}$ ; это возрастание тем больше, чем больше величина  $E_{sf}$ . Примечательно, что оптически неактивные осцилляторы С—Н в основном могут заселяться в результате внутренней конверсии с вышележащих по отношению к  $|s\rangle$  электронных состояний.

Возбуждение оптически активных осцилляторов с частотой  $\sim 1400$  см<sup>-1</sup> приводит почти к такому же, но несколько меньшему при больших значениях  $n$ , росту  $k_{в.к}$ .

При изменении квантового числа деформационных колебаний от нуля до единицы происходит рост значения  $k_{в.к}$ , а затем его некоторое уменьшение с последующим слабым возрастанием.

Дальнейшее рассмотрение необходимо проводить отдельно для случая сложных и простых (полусложных) молекул.

#### 4.4. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИИ ОТ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Как было отмечено в 4.2, в сложных молекулах распад электронного состояния протекает из термически равновесного состояния, характеризующегося некото-

рым эффективным значением температуры (параметра  $T^*$ ), величина которой зависит от длины волны возбуждения и температуры опыта. В большинстве случаев величина  $T^*$  меньше 1000 K [4] (при этом величина

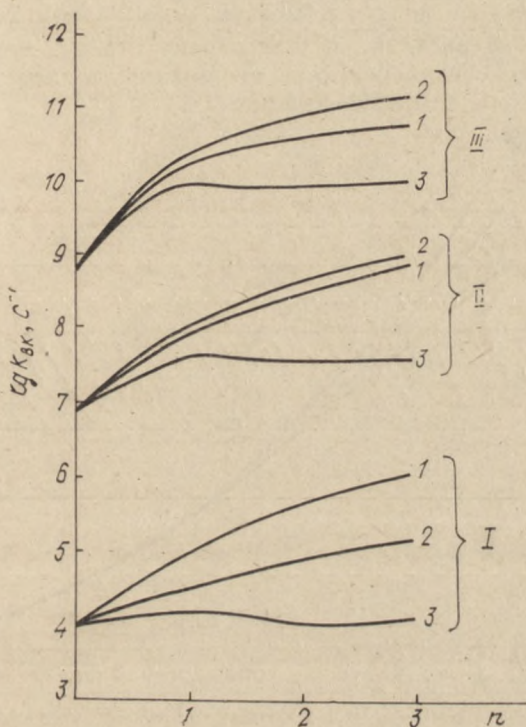


Рис. 4.2. Зависимость константы скорости процесса внутренней конверсии  $k_{в.к.}$  от значения колебательного квантового числа  $n$  в электронно-возбужденном состоянии при возбуждении валентных С—Н (1), валентных С—С (2) и осцилляторов деформационных колебаний (3): I, II, III соответственно для  $E=30000, 20000, 15000 \text{ см}^{-1}$

$kT^* \leq 700 \text{ см}^{-1}$ ). Отсюда следует, что в молекулах среди активных в процессе внутренней конверсии осцилляторов заметно возбуждены только осцилляторы с час-

тотой  $400 \text{ см}^{-1}$ . Значение  $k_{\text{в.к}}$  при этом должно вычисляться по формуле

$$k_{\text{в.к}} = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT^*}\right) k_{\text{в.к}}^{(n)} \left[ \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT^*}\right) \right]^{-1}, \quad (4.6)$$

где  $E_n = \omega n$  — энергия уровней осциллятора деформационных колебаний с  $\omega \simeq 400 \text{ см}^{-1}$ ;  $k_{\text{в.к}}^{(n)}$  — соответствующая константа скорости внутренней конверсии, значения которой приведены на рис. 4.2.

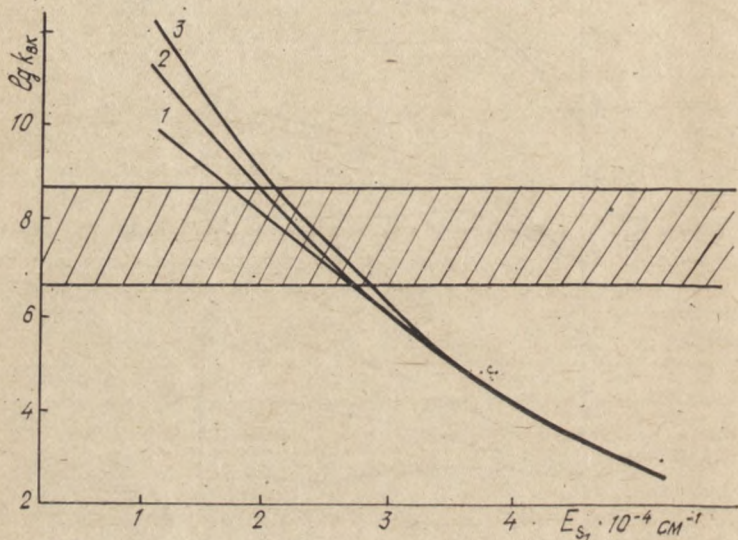


Рис. 4.3. Зависимость  $k_{\text{в.к}}(E)$  в случае сложных молекул: 1, 2, 3 соответственно при  $T^*$ , равных 0, 400, 800 К

На рис. 4.3 приведена зависимость  $k_{\text{в.к}}$  от величины энергетической цели между комбинирующими в процессе конверсии электронными состояниями для случая сложных молекул. Кривая 1 соответствует случаю конденсированной фазы ( $T^*=0$ , распад идет с нулевого колебательного уровня) [43], кривые 2 и 3 — случаю разреженных паров с  $T^*=400$  и  $800 \text{ К}$ . На этом же графике показана область (заштрихованная) наиболее характерных для хорошо светящихся соединений значений суммы констант скоростей радиационного ( $k_r$ ) распада состояния и его распада за счет  $S \rightarrow T$ -конверсии

$(k_{ST})$ . Здесь не учитывается зависимость  $k_{ST}$  от условий возбуждения (см. ниже) и полагается, что процесс  $S \rightarrow T$ -конверсии протекает без участия  $пл^*$  ( $сл^*$ )-состояний. Отметим, что в молекулах со слабозапрещенным  $S_1 \rightarrow S_0$ -переходом (например, нафталин, пирен и т. п.) значение  $k_r \lesssim 10^6 \text{ с}^{-1}$ , т. е. нижняя граница изменения  $k_r$  на рис. 4.3 должна быть сдвинута в сторону меньших значений, что приводит к увеличению роли процесса внутренней конверсии. Это обстоятельство надо обязательно иметь в виду при рассмотрении конкретных ситуаций.

Из рис. 4.3 следуют несколько важных выводов.

1. Как и в случае конденсированной фазы, для сложных молекул (с разрешенным  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходом) в газовой фазе могут быть выделены три области энергий, различающихся относительными значениями  $k_{в.к}$  и  $k_r + k_{ST}$ . При  $E_{sf} < 1,5 \text{ эВ}$  процесс внутренней конверсии является доминирующим процессом распада, если нет интеркомбинационной конверсии типа  $пл^* \sim \rightarrow пл^*$ . Это значение  $E_{sf}$  соответствует переходам между электронно-возбужденными состояниями, и этот результат (который не изменяется при переходе к простым молекулам) является теоретическим подтверждением вывода, сделанного Б. С. Непорентом [9], о доминировании процесса внутренней конверсии в распаде высоковозбужденных состояний молекул в газовой фазе. Рост  $k_{в.к}$  с повышением  $T^*$  не представляет особого интереса, поскольку и при низких температурах величина  $k_{в.к}$  является наибольшей среди констант скоростей процессов конверсии и излучения.

2. В области энергий  $1,5 \text{ эВ} < E_{sf} < 2,5 \text{ эВ}$  значения  $k_{в.к}$  по порядку величины близко к  $k_r + k_{ST}$ , и с процессом внутренней конверсии в этом случае может конкурировать процесс флуоресценции (или  $S \rightarrow T$ -конверсии). Большое число сложных молекул имеет энергетическую щель между  $S_1$ - и  $S_0$ -состояниями, либо в данной области, либо вблизи ее. В связи с этим зависимость константы скорости процесса внутренней конверсии от колебательной температуры  $T^*$  для этого случая является актуальной, поскольку может непосредственным образом влиять на квантовый выход флуоресценции. На рис. 4.4 приведена зависимость величины  $k_{в.к}$  от  $T^*$ , вычисленная по формуле (4.6) для различных значений  $E_{sf}$ . Видно, что величина  $k_{в.к}$  возрастает

с увеличением  $T^*$  тем в большей степени, чем меньше  $E_{sf}$  между  $S_1$ - и  $S_0$ -состояниями (этот результат неявно отражен и на рис. 4.3).

3. Наконец, в области  $E_{sf} > 2,5$  эВ константа скорости процесса внутренней конверсии для сложных молекул практически не зависит от  $T^*$  и по величине меньше суммы констант  $k_r$  и  $k_{ST}$ . К этому случаю относится

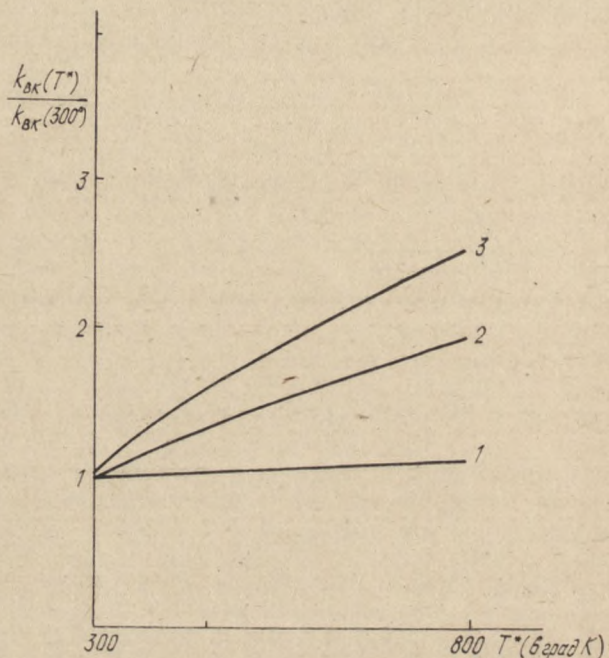


Рис. 4.4. Температурная зависимость внутренней конверсии в сложных молекулах: 1, 2, 3 соответственно для значений  $\Delta E_{ST}$ , равных 30000, 20000, 15000  $\text{см}^{-1}$

процесс  $S_1 \rightarrow S_0$  внутренней конверсии большого числа молекул, для которых в конденсированной фазе справедливо правило Ермолаева—Свешниковой. Таким образом, оно остается справедливым и для сложных молекул в газовой фазе, разность энергий между  $S_1$  —  $S_0$ -состояниями которых превышает 2,5 эВ. Для таких молекул, следовательно, зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения должна определяться зависимостью величины  $k_{ST}$  от  $T^*$ .

В то же время напомним, что для молекул со слабо-разрешенными  $S_0$ — $S_1$ -переходами правило Ермолаева—Свешниковой будет выполняться при больших значениях  $E_{sf}$ .

#### 4.5. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИИ ОТ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛАХ

Сделанные выводы должны быть видоизменены для случая простых (полусложных) молекул, в которых процессы конверсии и излучения протекают не из термически равновесных состояний. Получение каких-либо строгих количественных выводов в этом случае затруднительно, поскольку природа начального состояния конверсии не всегда достаточно определена, т. е. не всегда ясен набор  $\{n\}$ . Однако качественные заключения могут быть сделаны. Вывод о доминировании процесса внутренней конверсии в распаде высших электронно-возбужденных состояний остается в силе, поскольку значение  $k_{в.к}$  возрастает с ростом колебательных квантовых чисел активных осцилляторов. Для простых молекул, разница энергий между  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниями которых заключена в интервале 1,5—2,5 эВ (если таковые существуют), зависимость  $k_{в.к}$  от энергии возбуждения может быть сильной и не всегда регулярной, поскольку, например, при переходе от состояний осциллятора деформационных колебаний с  $n=1$  к  $n=2$  происходит падение величины  $k_{в.к}$  (см. рис. 4.2). Но типичным является рост значения  $k_{в.к}$  с ростом запаса колебательной энергии.

Наиболее интересно обсудить зависимость  $k_{в.к}$  от энергии возбуждения для простых молекул, у которых значение  $E_{sf}$  между  $S_1$ - и  $S_0$ -состояниями превышает 2,5 эВ, поскольку большинство простых (полусложных) молекул относится к этой области. Из рис. 4.2 следует, что при возбуждении оптически активных колебаний с частотой  $1400\text{ см}^{-1}$  происходит существенное возрастание величины  $k_{в.к}$ . В таком случае возможна ситуация, когда простая молекула, удовлетворяющая правилу Ермолаева—Свешниковой в конденсированной фазе (или при возбуждении в области О—О-перехода), с ростом энергии возбуждения перестанет удовлетворять этому правилу, и заметный вклад в распад  $S_1^*$ -состояния бу-

дет давать процесс внутренней конверсии  $S_1 \sim S_0$ . Вероятность такой ситуации возрастает с уменьшением энергии  $S_1$ -состояния. Экспериментальным ее подтверждением может явиться появление изотопического эффекта в зависимости квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения, так как процесс внутренней конверсии характеризуется наличием изотопического эффекта (промотирующими модами являются  $C-H(D)$ -колебания), а процесс  $S \sim T$ -конверсии практически лишен его (акцептирующими модами являются валентные и деформационные колебания с участием только атомов углерода).

К еще большему возрастанию значения  $k_{в.к}$  может привести возбуждение осцилляторов валентных колебаний  $C-H$ -связей. Как уже говорилось, эти осцилляторы оптически неактивны и могут эффективно возбуждаться только в результате процессов внутренней конверсии  $S_i (i > 1) \sim S_1$ , приводя к существенному росту величины  $k_{в.к}$  процесса  $S_1^* \sim S_0$ -конверсии в простых (полусложных) молекулах. Отсюда следует, что при возбуждении таких молекул в высшие электронные состояния очень вероятно нарушение правила Ермолаева—Свешниковой вследствие активации процесса внутренней конверсии  $S_1^* \sim S_0$ . Данные рис. 4.2 позволяют оценить эту вероятность.

Рассмотрим ситуацию, когда сначала возбуждается  $S_1$ -состояние, а затем с увеличением энергии возбуждения и  $S_2$ -состояние. При увеличении энергии в пределах  $S_1^*$ -состояния происходит увеличение скорости внутренней конверсии, обусловленное возбуждением оптически активных колебаний (главным образом с частотой  $1400\text{ см}^{-1}$ ). Зависимость  $k_{в.к}(\Delta E_{vib})$  описывается при этом кривой 2 (рис. 4.2). Как только возбуждение достигает порога  $S_2$ -состояния, развивается быстрый процесс внутренней конверсии  $S_2 \sim S_1^*$ , причем в соответствии с вышеизложенной теорией происходит передача электронной энергии на валентные колебания  $C-H$ -связей в  $S_1^*$ -состоянии. В этом случае зависимость  $k_{в.к}(\Delta E_{vib})$  будет описываться кривой 1 (рис. 4.2). Приведенные результаты являются одной из главных причин различного характера зависимости квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения в разреженных парах при возбуждении в первой и высших поло-

сах поглощения. Этот факт неоднократно наблюдался экспериментально.

#### 4.6. ПРОЦЕССЫ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ В ИЗОЛИРОВАННЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Выражение для константы скорости  $S \rightarrow T$ -конверсии имеет вид, подобный (2.72), с той лишь разницей, что распад осуществляется с ненулевого колебательно-го уровня [152]:

$$k_{ST} \simeq 10^9 \sum_{n_v} \prod_v |\langle n_v | n'_v \rangle|^2 \quad (4.7)$$

для случая  $S_{\pi\pi^*} \sim T_{\pi\pi^*}$ -конверсии и

$$k_{ST} \simeq 10^{12} \sum_{n_v} \prod_v |\langle n_v | n'_v \rangle|^2 \quad (4.8)$$

для случая  $S_{\pi\pi^*} \sim T_{n\pi\pi^*}$ -конверсии.

Суммирование в (4.7) и (4.8) проводится по значениям колебательных квантовых чисел высокочастотных осцилляторов, удовлетворяющих условию минимальности выражения  $\Delta E_{ST} - \sum_v n'_v \omega_v > 0$ . Т. е. так же, как в

конденсированной фазе, вычисление значений  $k_{ST}$  сводится к вычислению факторов Франка—Кондона, что нетрудно проделать с использованием выражения (4.5).

С применением формул (4.7) и (4.8) можно установить зависимость  $k_{ST}$  от величины энергии возбуждения (или от запаса колебательной энергии), что теоретически выражается зависимостями  $k_{ST}(n_v)$ . На рис. 4.5 приведена такая зависимость при различных значениях энергетической щели между комбинирующими  $S_{\pi\pi^*}$ - и  $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями ( $\Delta E_{ST}$ ), которая в соответствии с вышесказанным всегда меньше, чем разница энергий нижних  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний. Видно, что поведение  $k_{ST}$  в зависимости от  $n$  в модели одной акцептирующей моды определяется значением  $\Delta E_{ST}$ . При малых значениях последней величина  $k_{ST}$  очень слабо изменяется с ростом энергии колебательного возбуждения. При больших  $\Delta E_{ST}$  величина  $k_{ST}$  может возрасти на порядок. Ситуация существенно осложнится, если учесть, что выше нижнего  $S_{\pi\pi^*}$ -состояния всегда расположены триплетные состояния, на которые возможен переход с колеба-

тельно-возбужденных состояний синглетного терма. Отсутствие надежных данных о положениях высших триплетных состояний и геометрических параметров в них позволяет высказать лишь весьма общее и очевидное утверждение о том, что вероятность  $S \rightarrow T$ -конвер-

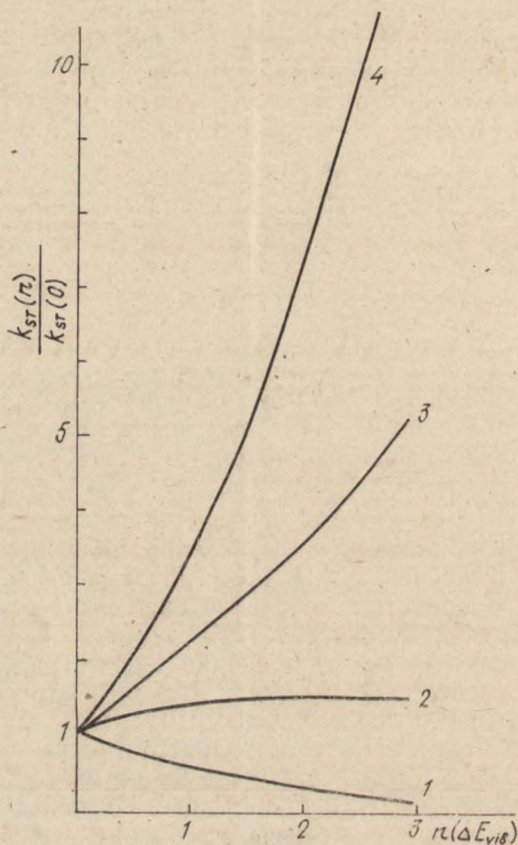


Рис. 4.5. Зависимость  $k_{ST}(n)$ : 1, 2, 3, 4 соответственно для значений  $\Delta E_{ST}$ , равных 0, 1400, 2800, 4200  $\text{см}^{-1}$

сии при реализации указанной ситуации будет возрастать и ее изменение будет также описываться рис. 4.5.

Сказанное, как и аналогичные соображения предыдущего раздела, может быть использовано только для описания поведения простых (полусложных) молекул,

в которых процесс  $S \rightarrow T$ -конверсии может протекать из термически неравновесных состояний.

В случае сложных молекул выражение для  $k_{ST}$  получается усреднением (4.7) и (4.8) с больцмановским множителем. В модели  $S \rightarrow T$ -конверсии с одной высокочастотной акцентирующей модой и без учета  $T$ -состояний, расположенных по энергии выше состояния  $S_1$ , значение  $k_{ST}$  в сложных молекулах вообще не будет зависеть от температуры, поскольку низкочастотные моды здесь не фигурируют. Включение их в рассмотрение и учет  $T$ -состояний, расположенных выше  $S_1$ -состояния, приводит к росту значений  $k_{ST}$ , аналогично тому, как это было в случае внутренней конверсии. В настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные данные о положении высших (по отношению к  $S_1$ ) триплетных состояний. В связи с этим актуальны квантово-химические расчетные модели, позволяющие получить такие данные.

При возбуждении верхних  $S$ -состояний или колебательно-возбужденного  $S_1^*$ -состояния в молекулах с  $n$ -электронами может оказаться возможным процесс  $S_{n\pi}^* \rightarrow T_{n\pi}$ -конверсии, константа скорости которого достигает величины  $10^{12} \text{ с}^{-1}$  [67], и этот процесс будет конкурировать с процессами внутренней конверсии и внутримолекулярного колебательного перераспределения даже в случае сложных молекул. Зависимость квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения будет иметь при этом характерную зависимость: при энергиях возбуждения, превышающих энергию  $T_{n\pi}$ -состояния, будет наблюдаться резкий спад значения  $\gamma$ , а его изменение при дальнейшем росте энергии возбуждения будет определяться уже описанными зависимостями.

## ВЫВОДЫ

Из вышеизложенного следует отметить два главных момента.

1. В простых молекулах происходит резкое увеличение константы скорости внутренней конверсии, особенно при возбуждении высших синглетных состояний, что является главной причиной различной по характеру зависимости квантового выхода флуоресценции при возбуждении в различные полосы поглощения. Зависимость

константы скорости  $S \rightarrow T$ -конверсии при этом обусловлена величиной  $S-T$ -расщепления  $\Delta E_{ST}$ ; при  $\Delta E_{ST} \approx 0$  величина  $k_{ST} \approx \text{const}$ , при увеличении  $\Delta E_{ST}$  происходит рост значения  $k_{ST}$ .

2. Показано, что в сложных молекулах с энергией  $S_1$ -состояния  $\geq 3$  эВ процессом внутренней конверсии и зависимостями констант скоростей процессов внутренней и интеркомбинационной конверсий от энергии возбуждения в газовой фазе можно пренебречь. В области энергий  $S_1$ -состояния в интервале 1,5—2,5 эВ температурная зависимость (от энергии возбуждения) внутренней конверсии может быть актуальной. При энергиях  $S_1$ -состояния  $< 1,5$  эВ процесс внутренней конверсии является доминирующим процессом распада.

В этой главе по существу рассмотрены два предельных случая простых и сложных молекул. Реально, конечно, возможна ситуация, когда эти случаи не реализуются в чистом виде. При этом в сложных молекулах существуют колебания, для которых не устанавливается термическое равновесие к моменту электронного безызлучательного перехода, или, наоборот, в простых молекулах часть колебаний успевает термализоваться. Если такие колебания оптически малоактивны, указанные отклонения не проявятся в чистом виде в спектре испускания или проявятся слабо. Такую ситуацию принято выделять в особый случай полусложных молекул (это понятие также зависит от величины запаса колебательной энергии). Из изложенного ясно, что в полусложных молекулах зависимости  $k_{ST}$  и  $k_{v,k}$  от энергии возбуждения будут более сильными, чем в случае сложных молекул, но более слабыми, чем в случае простых молекул. Следует отметить существенный момент: поскольку для  $E_{sf} < 1,5$  эВ значение  $k_{v,k}$  достигает величины  $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$  (см. рис. 4.3), то возможна конкуренция процессов внутренней конверсии и внутримолекулярного колебательного перераспределения, что может привести к распаду из термически неравновесных состояний даже в случае сложных молекул.

Используя вышеприведенные теоретические результаты, можно объяснить зависимости квантового выхода флуоресценции от условий возбуждения и выявить причины этой зависимости в наиболее характерных случаях. Такие результаты для ряда конкретных систем приведены в следующем разделе этой главы.

#### 4.7. ПРОЦЕССЫ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ И ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОТ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КОНКРЕТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

В этом разделе будем полагать, что значения констант скоростей излучательных переходов ( $k_r$ ) не зависят от запаса колебательной энергии. Это предположение с хорошей точностью выполняется для переходов, разрешенных в кондоновском приближении. Как показывают оценки, изменение температуры возбужденного состояния  $T^*$  в интервале 0—800 К не приводит к изменению значения  $k_r$  разрешенного электронного перехода более чем на 10—20%. Экспериментальные исследования также подтверждают этот вывод [4]. К значительному изменению  $k_r$  может привести рост запаса колебательной энергии; если  $S_1$ -состояние расположено на небольшом ( $\lesssim 1000$  см<sup>-1</sup>) энергетическом расстоянии от  $S_2$ -состояния; этот случай требует отдельного рассмотрения.

Таким образом, распространенной является ситуация, когда зависимость квантового выхода флуоресценции  $\gamma$  от энергии колебательного возбуждения  $\Delta E_{vis}$  в основном будет определяться соответствующими зависимостями констант скоростей процессов безызлучательной конверсии.

В качестве конкретных молекулярных систем рассмотрим антрацен, 9,10-диметилантрацен, 9,10-дифенилантрацен, перилен, нафталин, флуорен, 3,6-диаминофталамид. Для всех этих молекул имеются надежные экспериментальные данные по зависимостям  $\gamma$  ( $E_{exc}$ ) в разреженных молекулярных парах. Интерес представляет также то обстоятельство, что эти молекулы обладают различными и характерными зависимостями.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств указанных соединений будет проведено в рамках этой главы. Схемы электронных синглетных и триплетных состояний и соответствующие силы осцилляторов переходов получены расчетом по методу Паризера—Парра—Попла [75, 79, 154] с параметризацией [35, 37].

В соответствии с [4] считаем, что перилен и антрацены относятся к полусложным, а 3,6-диаминофталамид — к сложным молекулам; будем полагать, что нафталин и флуорен относятся к простым молекулам.

#### 4.7.1. Антрацен и его 9,10-замещенные

Расчетные схемы электронных состояний антрацена, 9,10-диметилантрацена (9,10-ДМА) и 9,10-дифенилантрацена (9,10-ДФА) в конденсированной фазе приведены на рис. 3.5, а спектрально-люминесцентные свойства указанных соединений обсуждены в подпункте 3.2.2. Переход раствор-газовая фаза может привести к принципиальным изменениям в схеме электронных состояний и соответственно к перераспределению вероятностей дезактивационных процессов. Так, в соответствии с [2] величина сдвига спектральной линии при таком фазовом переходе прямо пропорциональна значению силы осциллятора электронного перехода. Отсюда можно заключить, что разрешенные  $S$ -состояния будут испытывать при фазовом переходе раствор—газ больший сдвиг в сторону повышения энергетического положения, но сравнению как с запрещенными  $S$ -состояниями, так и с  $T$ -состояниями. Из рис. 3.5 видно, что увеличение ( $\sim$  на  $2000\text{ см}^{-1}$ ) энергии  $S_1$ -состояния в антраcene и 9,10-ДФА не приведет к изменению относительного расположения разрешенных  $S_1$ -состояний и наиболее эффективно взаимодействующих с ними триплетных состояний. Так же, как и в случае конденсированной фазы, основным безызлучательным процессом в свободных молекулах антрацена является синглет-триплетная конверсия  $S_1(^1B_{2u}) \sim T_5(^3B_{3u})$ . Поскольку антрацен относится к полусложным молекулам, то для него актуальны зависимости констант скоростей внутренней  $k_{в.к}$  и интеркомбинационной  $k_{ST}$ -конверсии от  $E_{exc}$ , причем зависимость  $\gamma(E_{exc})$  определяется [в силу малости  $k_{в.к}(E_{exc}=0)$ ] зависимостью  $k_{ST}(E_{exc})$ . Согласно выводам подраздела 4.7 значение  $k_{ST}$  будет слабо зависеть от  $E_{exc}$ , так как  $\Delta E_{ST}$  мало (см. рис. 4.5). В соответствии с таким расположением электронных синглетных и триплетных состояний (малое значение величины  $S$ — $T$ -расщепления для комбинирующих в процессе конверсии  $S_1(^1B_{2u})$ - и  $T(^3B_{3u})$ -состояний и отсутствие далее в широком интервале  $E_{exc}$  триплетных состояний симметрии  $^3B_{3u}$ ) значение константы скорости интеркомбинационной конверсии будет слабо зависеть от запаса колебательной энергии, что, в свою очередь, и обуславливает слабую зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения.

Экспериментально постоянство  $\gamma$  антрацена при увеличении  $E_{exc}$  наблюдалось Г. А. Кундзичем и А. А. Шишловским [123], Б. Стивенсом [155], Н. А. Борисевичем и Г. Б. Толсторожевым [90], Н. Г. Бахшиевым, В. П. Ключковым, Б. С. Непорентом, А. С. Черкасовым [121].

Для 9,10-ДФА, так же как и в конденсированной фазе, согласно расчетной схеме электронных состояний интеркомбинационная конверсия является процессом малоэффективным; то же самое можно сказать и о процессе внутренней  $S_1 \sim S_0$ -конверсии. Значение  $\gamma$  для 9,10-ДФА велико в обоих фазовых состояниях ( $\gamma \simeq 0,8$  [4, 8]) и в связи с малостью значений  $k_{v,k}$  и  $k_{ST}$  будет слабо зависеть от  $E_{exc}$ . Некоторое возрастание скорости безызлучательной дезактивации может наблюдаться только при достижении возбуждающим квантом энергии  $T_3(^3B_{3u})$ -состояния в связи с открытием дополнительного канала  $S_1^* \sim T_3$ -конверсии. Это подтверждается экспериментально наблюдаемым Г. Б. Толсторожевым и Н. А. Борисевичем слабым падением  $\gamma$  с ростом  $E_{exc}$  при  $E_{exc} \gtrsim 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  [90].

Наиболее кардинально различаются в разных фазовых состояниях схемы электронных  $S$ - и  $T$ -состояний 9,10-ДМА. Энергетический сдвиг разрешенного  $S_1$ -состояния при переходе раствор—газовая фаза (свободные молекулы) приводит к инверсии  $S_1(B_{2u})$ - и  $T_5(^3B_{3u})$ -состояний.

В связи с этим значение  $k_{ST}$  возрастает до  $\sim 7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ , т. е. величина  $\gamma$  по отношению к раствору при этом существенно понижается. В связи с небольшой величиной  $S$ — $T$ -расщепления  $S_1(^1B_{2u})$ - и  $T_5(^3B_{3u})$ -состояний следует, подобно антрацену, ожидать слабой зависимости  $k_{ST}(E_{exc})$ , т. е. независимости  $\gamma(E_{exc})$ . Качественно этот результат подтверждается экспериментально [90], хотя следует заметить, что в цитируемой работе обнаружен даже небольшой рост  $\gamma$  при увеличении  $E_{exc}$ .

В завершение рассмотрения спектрально-люминесцентных свойств антраценов необходимо отметить качественное сходство по некоторым моментам вышеизложенных рассуждений с предложенными Н. А. Борисе-

вичем, Г. Б. Толсторожевым [90] и Р. Н. Нурмухаметовым, В. Г. Плотниковым [74].

#### 4.7.2. Перилен

Рассмотрение с учетом симметрии молекулярных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний показывает, что интеркомбинационная конверсия является в определенном смысле процессом запрещенным; процессы внутренней конверсии также малоэффективны (рис. 3.6). Таким образом, величина  $\gamma$  в конденсированной фазе близка к единице [8]. В разреженных парах рост  $E_{exc}$  вплоть до  $3 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup> не может привести к существенному увеличению  $k_{в.к}$  и  $k_{ST}$  (поскольку  $k_{в.к}, k_{ST} \ll k_r$ ), тем более что эта молекула по своим свойствам ближе к сложным, нежели простым (в соответствии с результатами, приведенными в подразд. 4.7, в сложных молекулах зависимости  $k_{в.к}(E_{exc})$  и  $k_{ST}(E_{exc})$  сглажены). Экспериментально постоянство квантового выхода флуоресценции перилена в разреженных парах в значительном интервале энергий возбуждения наблюдал В. В. Грузинский [130]. В то же время необходимо отметить, что затруднительным является применение расчетной схемы электронных состояний (см. рис. 3.6) для объяснения падения  $\gamma$  перилена при переходе раствор—газовая фаза более чем в три раза.

Можно лишь предположить, что взаимодействие с высшими возбужденными состояниями обуславливает интеркомбинационную конверсию в канале  $S_1(^1B_3 u) \sim \rightarrow T_2(^3B_{1g}), T_3(^3A_{1g})$ .

#### 4.7.3. 3,6-Диаминофталимид (3,6-ДАФ)

Характерной особенностью структуры молекулы 3,6-ДАФ является наличие  $n$ -электронов, локализованных на атоме кислорода. Рассчитанное значение [76] энергий  $S_1(\pi\pi^*)$ -состояния (рис. 4.6) находится в хорошем согласии с экспериментальным значением максимума полосы поглощения ( $24700$  см<sup>-1</sup> [76] и  $25000$  см<sup>-1</sup> [4]). Энергия триплетного  $\pi\pi^*$ -состояния получена в локализованной модели  $n$ -электронов [156] и превышает, по данным работы [76], энергию  $S_1(\pi\pi^*)$ -состояния 3,6-ДАФ примерно на  $2000$ — $3000$  см<sup>-1</sup>. Константы скоростей радиационного распада, внутренней и синг-

лет-триплетной конверсии оценены в [76] и составляют соответственно  $k_r \simeq 9 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{в.к} \simeq 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{ST} \simeq 3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, из теоретических данных следует, что по каналу  $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -конверсии распадается 75% из числа безызлучательно распавшихся молекул; остальные 25% приходятся на канал внутренней конверсии. Такая картина дезактивационных процессов полностью соответствует экспериментальной [157].

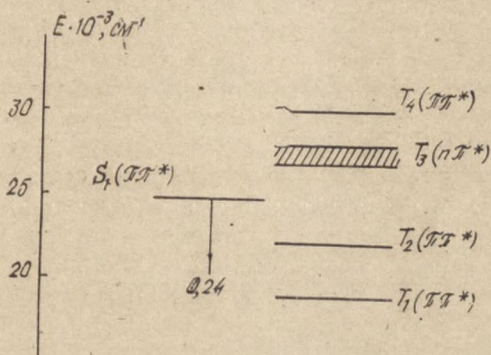


Рис. 4.6. Расчетная схема электронно-возбужденных состояний 3,6-ДАФ

При рассмотрении спектрально-люминесцентных свойств 3,6-ДАФ в газовой фазе необходимо учесть, что процессы  $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -конверсии ( $k_{ST} \simeq 10^{11} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ) могут конкурировать с процессами внутримолекулярного колебательного перераспределения даже в случае сложных молекул. Из схемы энергетических состояний 3,6-ДАФ видно, что при увеличении энергии возбуждения ( $\geq \nu_{00} + 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) открывается канал  $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -конверсии; это сразу должно привести к резкому спаду квантового выхода флуоресценции. Дальнейшее увеличение  $E_{exc}$  не будет, вследствие малой величины  $S-T$ -расщепления, способствовать значительным изменениям  $\gamma(E_{exc})$ . Такая зависимость экспериментально наблюдалась Н. А. Борисевичем, Б. С. Непорентом, В. А. Толкачевым [131—133].

#### 4.7.4. Флуорен

Спектрально-люминесцентные свойства флуорена в конденсированной фазе описаны выше (см. поразд.

3.2.2.7). Показано, что доминирующим безызлучательным процессом является  $S \sim T$ -конверсия, однако величина  $S \rightarrow T$ -расщепления между комбинирующими электронными состояниями не мала и составляет  $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$ . В соответствии с результатами подразд. 4.7 и с учетом того обстоятельства, что молекула флуорена не относится к сложным, в разреженных парах при увеличении  $E_{exc}$  будет происходить значительный рост  $k_{ST}$  и соответственно падение  $\gamma$ . Однако при больших запасах колебательной энергии в свободных молекулах флуорена может активизироваться второй канал безызлучательной дезактивации — внутренняя конверсия  $S_1 \sim S_0$ , поскольку, как показано выше (4.5), в простых молекулах при значительном увеличении  $E_{exc}$  должно происходить увеличение значения  $k_{BK}$  на 2—4 порядка. При этом значение  $k_{BK}$  (см. подразд. 3.2.2.7) в свободных молекулах флуорена достигнет значений  $k_r$  и  $k_{ST}$ . К такому же выводу склоняются Ч. Хуанг, Дж. Хшиех и Е. Лим [129], которыми и наблюдалось экспериментально падение  $\gamma$  с ростом  $E_{exc}$  в разреженных парах флуорена.

#### 4.7.5. Нафталин

Фотофизика нафталина в конденсированной фазе описана в 3.2.2. При этом показано, что интеркомбинационная конверсия в значительной мере определяется взаимодействием с высшими электронными состояниями, в частности герцберг-теллеровским взаимодействием запрещенного в кондоновском приближении  $S_1(^1B_{3u})$ -и разрешенного  $S_2(^1B_{2u})$ -состояний. Полагая также, как и в случае антраценов (4.8.1), что разрешенное  $S_2$ -состояние испытывает при переходе раствор—газовая фаза больший энергетический сдвиг, чем запрещенное  $S_1$ -состояние, приходим к выводу о том, что в свободных молекулах нафталина энергетическая щель между  $S_1$ - и  $S_2$ -состояниями значительно ( $\sim$  на  $2000 \text{ см}^{-1}$ ) больше, чем в конденсированной фазе. В такой ситуации резко уменьшается взаимодействие  $S_1$ - и  $S_2$ -состояний, что приводит практически к уничтожению доли  $S_2(^1B_{2u})$ -состояния в суперпозиционном флуоресцентном (см. подразд. 3.2.2) состоянии нафталина. Это автоматически повлечет за собой уменьшение константы скорости  $S \sim T$ -конверсии в канале  $S_1(a^1B_{3u} +$

$+b^1B_{2u}) \rightarrow T_3(^3B_{3u})$ , что может привести к росту значения квантового выхода флуоресценции при переходе от конденсированной фазы к свободным молекулам нафталина. Такая ситуация и наблюдается экспериментально: в конденсированной фазе  $\gamma = 0,23$  [8], а в свободных молекулах при возбуждении в первой полосе поглощения  $\gamma \simeq 0,87$  [126],  $\gamma \simeq 0,79$  [158]. Необходимо отметить, что при этом процесс внутренней конверсии нельзя уже считать пренебрежимо малым по сравнению с процессом  $S_1 \rightarrow T$ -конверсии. Увеличение энергии возбуждения в пределах первой полосы поглощения должно, в соответствии с выводами теории (см. подразд. 4.7), привести к значительному росту значения  $k_{в.к}$  в простых свободных молекулах нафталина. Экспериментально наблюдаемое падение  $\gamma$  с ростом  $E_{exc}$  также объясняется авторами [126] увеличением  $k_{в.к}$  и сопровождается изотопическим эффектом. При переходе во вторую полосу поглощения экспериментально обнаружен перегиб кривой зависимости  $\gamma(E_{exc})$ , а также падение  $\gamma$  до 0,35 [158]; в этой же работе утверждается, что при этом квантовый выход триплетных состояний не превышает 0,05. На основании теоретических выводов (см. подразд. 4.7) можно представить следующий механизм дезактивационных процессов при возбуждении во вторую полосу поглощения. После  $S_0 \rightarrow S_2$ -возбуждения происходит эффективная внутренняя конверсия  $S_2 \rightarrow S_1^*$ , причем колебательная энергия первоначально локализуется на высоковозбужденных C—H-колебаниях. При условии малой эффективности внутримолекулярного колебательного перераспределения в колебательно-возбужденном  $S_1^*$ -состоянии свободной молекулы нафталина радиационный распад этого состояния будет осуществляться из нерелаксированных состояний, соответствующих высоковозбужденным C—H-колебаниям. В соответствии с результатами подраздела 4.7 локализация возбуждения на C—H-колебаниях приведет к значительному росту эффективности процесса внутренней конверсии, а также к перегибу зависимости  $\gamma(E_{exc})$  при переходе от первой ко второй полосе поглощения. Все эти данные приводят к выводу о доминантности процесса внутренней конверсии в безызлучательной дезактивации свободных молекул нафталина в газовой фазе.

## Литература

1. Вавилов С. И. Собрание сочинений. В 2-х т.— М.: Изд-во АН СССР, 1952, т.2.— 547 с.
2. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей.— Л.: Наука, 1967.— 616 с.
3. Степанов Б. И. Люминесценция сложных молекул. — Минск: Изд-во АН БССР, 1955.— 326 с.
4. Борисевич Н. А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе.— Минск: Наука и техника, 1967.— 247 с.
5. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.— Л.: Наука, 1977.— 311 с.
6. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений.— М.: Химия, 1971.— 216 с.
7. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры.— Л.: Химия, 1976.— 398 с.
8. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules./ Ed. J. Berlman. N. Y.: Acad. Press, 1971.— 458 p.
9. Непорент Б. С. Внутримолекулярные взаимодействия и вибронные спектры многоатомных молекул.— Оптика и спектроскопия, 1972, т. 32, с. 38—46, 252—258, 458—464, 670—681, 880—890.
10. Шпольский Э. В. Новые данные о природе квазилинейчатых спектров органических соединений.— Успехи физ. наук, 1963, т. 80, с. 255—280.
11. Kasha M. Characterisation of Electronic Transitions in Complex Molecules.— Disc. Far. Soc., 1950, v. 9, p. 14—19.
12. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния.— М.: Мир, 1972. — 448 с.
13. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии.— М.: Мир, 1974.— 295 с.
14. Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г., Шигорин Д. Н. Природа возбужденных электронных состояний и люминесценция молекул.— Ж. физ. химии, 1966, т. 40, с. 1154—1157.
15. Плотников В. Г. Природа электронно-возбужденных состояний и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул: Дис. ... докт. физ.-мат. наук.— М., 1980.— 369 с.
16. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию.— М.: Наука, 1976.— 400 с.

17. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов.— М.: Наука, 1968. — 216 с.
18. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В. Электронно-колебательные взаимодействия в многоатомных молекулах.— Успехи физ. наук, 1975, т. 116, с. 193—229.
19. Шпольский Э. В. Атомная физика.— М.: Гостехиздат, 1944.— 675 с.
20. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики.— М.: Высшая школа, 1963.— 620 с.
21. Давыдов А. С. Квантовая механика.— М.: Наука, 1973.— 703 с.
22. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория.— М.: Наука, 1974.— 752 с.
23. Козман У. Введение в квантовую химию.— М.: ИЛ, 1960.— 560 с.
24. Дирак П. Принципы квантовой механики.— М.: Наука, 1979.— 480 с.
25. Давтян О. К. Квантовая химия.— М.: Высшая школа, 1962.— 783 с.
26. Кукушкин Ю. Н., Маслов Е. И. Строение атома и химическая связь.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1973.— 80 с.
27. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул.— М.: Высшая школа, 1979.— 407 с.
28. Roothaan G. New Developments in Molecular Orbital Theory.— Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 69—78.
29. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии.— М.: Наука, 1976.— 219 с.
30. Клопман Г., Ивэнс Р. Методы пренебрежения дифференциальным перекрыванием в теории молекулярных орбиталей.— В кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М.: Мир, 1980, т. 1, с. 47—93.
31. Pariser R., Parr R. A Semi-empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules.— J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 466—471.
32. Pople J. Electron Interaction in Unsaturated Hydrocarbons.— Trans. Far. Soc., 1953, v. 49, p. 1375—1385.
33. Goepert-Mayer M., Sklar A. Calculation of the Lower Excited Levels of Benzene.— J. Chem. Phys., 1938, v. 6, p. 645—652.
34. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений.— Л.: Химия, 1976.— 349 с.
35. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Электронное строение сопряженных систем в приближении Паризера—Парра—Поппа.— Успехи химии, 1974, т. 43, с. 2195—2218.
36. Майер Г. В., Константинова Е. В. Расчет спектров поглощения в электронно-возбужденных состояниях 1,2-бензантрацена, фенантрена и некоторых азафенантронов.— Изв. вузов СССР. Физика, 1982, № 5, с. 126.
37. Комаров В. М. Теоретическое исследование орбитальной природы нижних электронно-возбужденных состояний и путей дезактивации гетероароматических молекул: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— М., 1978.— 253 с.
38. Черкасов В. С., Шербина В. П., Вылегжанин О. Н. Комплекс квантово-химических программ для расчета спектров,

электронного строения и геометрии основного состояния молекулярных систем.— В кн.: Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях. Новосибирск, 1977, с. 181.

39. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. М. Колебания молекул.— М.: Наука, 1972.— 700 с.

40. Флюгге З. Задачи по квантовой механике.— М.: Мир, 1974, т. 1.— 341 с.

41. Баранов В. И. Новые возможности расчета колебательной структуры в электронных спектрах многоатомных молекул: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— М., 1979.

42. Baranov V. J., Gribov L. A., Novosadov B. K. Calculation of Vibronic Spectra of Polyatomic Molecules in the Franck—Condon and Herzberg—Teller Approximation.— J. Mol. Spectr., 1981, v. 70, p. 1—29, 31—47.

43. Плотников В. Г., Долгих Б. А. Процессы внутренней конверсии в ароматических примесных молекулах.— Оптика и спектроскопия, 1977, т. 43, с. 882—890.

44. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. — М.: Мир, 1968.— 384 с.

45. Эллис Р., Джаффе Г. Возбужденные электронные состояния органических молекул.— В кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М.: Мир, 1980, т. 2, с. 65—126.

46. Плотников В. Г., Коноплев Г. Г. Зависимость характеристик флуоресценции от спектрального распределения интенсивности возбуждающего электромагнитного поля.— Ж. эксп. и теор. физ., 1973, т. 65, с. 960—972.

47. Плотников В. Г., Рашев С. Относительное положение  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$ -состояний молекул и их оптические свойства. О некоторых необходимых условиях выполнимости закона Вавилова.— Оптика и спектроскопия, 1980, т. 49, с. 699—706.

48. Шекк Ю. Б., Коваленко Н. П., Алфимов М. В. Флуоресценция и фосфоресценция конформеров ароматических молекул, допускающих вращение хромофорных фрагментов вокруг ординарной химической связи.— Черногловка, 1976.— 14 с. (Препринт/Ин-т хим. физики АН СССР).

49. Ермолаев В. Л. Измерения квантовых выходов сенсibilизированной фосфоресценции как метод исследования процессов тушения на триплетном уровне органических молекул.— Оптика и спектроскопия, 1962, т. 13, с. 90—95.

50. Ермолаев В. Л., Свешникова Е. Б. Пути деградации энергии электронного возбуждения органических молекул в рамках схемы Яблонского.— Acta Phys. Pol., 1968, v. 34, p. 771—790.

51. Барлтроп Д., Койл Д. Возбужденные состояния в органической химии.— М.: Мир, 1978.— 447 с.

52. Siebrand W. Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 440—448.

53. Плотников В. Г., Майер Г. В. Об инициировании процессов внутренней конверсии фотохимическими реакциями.— Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, с. 113—120.

54. Свешникова Е. Б., Снегов М. И. Пути и механизм дезактивации энергии электронного возбуждения в ароматических аминах.— Оптика и спектроскопия, 1970, т. 29, с. 496—500.

55. Мартынов И. Ю., Демяшкевич А. Б., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. Реакция переноса протона в возбужденных электронных состояниях ароматических молекул.—Успехи химии, 1977, т. 46, с. 3—31.

56. Виноградов А. М., Кузьмин В. А., Альперович М. А., Зильберман И. И., Левкоев И. И. Процессы деградации энергии электронного возбуждения в карбоцианиновых красителях.—Хим. высш. энергий, 1977, т. 11, с. 143—146.

57. Mialosq J., Jaraudias J. Picosecond Spectroscopy of Pinacyonal (1,1'-diethyl-2,2'-monocarbocyanine chloride).—Chem. Phys. Lett., 1977, v. 47, p. 123—126.

58. Генри Б., Каша М. Безызлучательные молекулярные электронные переходы.—Успехи физ. наук, 1973, т. 108, с. 113—141.

59. Robinson G., Frosch R. Theory of Electronic Energy Relaxation in the Solid States.—J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 1962—1973.

60. Plotnikov V. G. The Quantum Mechanical Aspects of the Correlation between the Luminescence Properties of Molecules and the relative Position of their  $\pi\pi^*$ - and  $n\pi^*$ - States.—Proc. Int. Conf. Lum. Budapest, 1966, p. 346—351.

61. Bixon M., Jortner J. Intramolecular Radiationless Transitions.—J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 715—727.

62. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, рядов, сумм и произведений.—М.: ФМ, 1963.—511 с.

63. Плотников В. Г., Коноплев Г. Г. О внутримолекулярных безызлучательных переходах в конденсированной фазе. — Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, с. 1101—1107.

64. Rhodes W., Henry B., Kasha M. A Stationary State Approach to Radiationless Transitions: Radiation Bandwidth Effect of Excitation Processes in Polyatomic Molecules.—Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 1969, v. 63, p. 31—35.

65. Freed K., Jortner J. Radiative Decay of Polyatomic Molecules.—J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 2916—2931.

66. Плотников В. Г., Коноплев Г. Г. К теории безызлучательных переходов.—Физ. тв. тела, 1973, т. 15, с. 680—689.

67. Плотников В. Г., Долгих Б. А., Комаров В. М. Относительное положение  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -состояний и оптические свойства молекул. IV. Вероятность синглет-триплетной конверсии при низких температурах.—Оптика и спектроскопия, 1977, т. 43, с. 1072—1080.

68. Ермолаев В. Л., Свешникова Е. Б., Тачин В. С. Экспериментальная проверка роли ангармоничности колебаний в процессе размена электронной энергии на колебательную.—Оптика и спектроскопия, 1976, т. 41, с. 343—346.

69. Ермолаев В. Л. Измерение квантовых выходов сенсibilизированной фосфоресценции как метод исследования процессов тушения на триплетном уровне.—Оптика и спектроскопия, 1964, т. 16, с. 705—709.

70. Комаров В. Н., Плотников В. Г., Белоусова Л. В. О спин-орбитальном взаимодействии электронных состояний неполюсовых ароматических молекул.—Оптика и спектроскопия, 1970, т. 29, с. 1006—1007.

71. Плотников В. Г. Теоретические основы спектрально-люминесцентной систематики молекул.—Успехи химии, 1980, т. 49, с. 327—361.

72. Clementy E. On the  $^3E_{1u} - ^1A_{1g}$  Intercombination in Benzene.—J. Mol. Spectr., 1961, v. 6, p. 497—508.
73. McClure D. Spin-Orbit Interaction in Aromatic Molecules.—J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 682—686.
74. Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г. Безызлучательные переходы и люминесценция молекул ароматических углеводородов.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, № 11, с. 2259—2263.
75. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Электронное строение сопряженных систем в приближении Паризера—Парра—Пола.—Теор. и эксп. химия, 1967, т. 3, с. 443—448.
76. Майер Г. В. Теоретическое исследование процессов безызлучательной конверсии в конденсированной и газовой фазах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.—Томск, 1979.—150 с.
77. Базыль О. К., Грузинский В. В., Данилова В. И., Копылова Т. Н., Майер Г. В. Исследование зависимости спектрально-люминесцентных и генерационных свойств некоторых ароматических производных бензоксазола от их электронного строения.—Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, с. 262—266.
78. Грузинский В. В., Данилова В. И., Копылова Т. Н., Майер Г. В., Шалаев В. К. Теоретическое определение спектрально-люминесцентных свойств сложных молекул с целью выяснения их генерационной способности.—Квантовая электроника, 1981, т. 8, с. 1702—1707.
79. Базыль О. К., Майер Г. В., Копылова Т. Н., Данилова В. И., Чайковский В. К. Теоретическое и экспериментальное исследование генерации фенилэтинильных замещенных нафталина.—Ж. прикл. спектроскопии, 1981, т. 35, с. 261—267.
80. Галеева А. И., Майер Г. В., Данилова В. И. Квантово-химическое исследование спектральных свойств 2,5-дифенилоксазола (РРО) и его замещенных.—Ж. прикл. спектроскопии, 1982, т. 36, с. 162.
81. Базыль О. К., Майер Г. В., Копылова Т. Н., Данилова В. И. Теоретическое и экспериментальное исследование электронно-возбужденных состояний, спектрально-люминесцентных свойств и генерационной способности пирена и его фенилэтинильных замещенных.—Ж. прикл. спектроскопии, 1982, т. 37, с. 80—86.
82. Лузанов А. В. Локализация и перенос заряда при электронном возбуждении молекул.—Теор. и эксп. химия, 1977, т. 13, с. 579—588.
83. Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П. Методы квантовой химии в молекулярной спектроскопии.—Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 840—851.
84. Pariser R. Theoretical Investigation of the Electronic Spectra of Polyacenes.—J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 250—266.
85. Пикок Т. Электронная структура ароматических и гетероциклических молекул.—М.: Мир, 1969.—186 с.
86. Местечкин М. М., Гутыря Л. С., Полтавец В. Н. Расчет электронных спектров поглощения. Неальтернантные углеводороды.—Оптика и спектроскопия, 1971, т. 30, с. 1022—1029.
87. Murrel J. The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules.—L.—N. Y.: John Wiley and Sons INC, 1963.—328 p.
88. Hudson B., Kohler B. Polyene Spectroscopy: The Lowest Energy Excited Singlet State of Diphenyloctatetraene and other Linear Polyenes.—J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 4984—5001.

89. Nishimoto S. Theoretical Investigation of the Electronic Spectra of Aromatic Hydrocarbons.—Theor. Chim. Acta., 1967, v. 7, p. 207—218.

90. Борисевия Н. А., Толсторожев Г. Б. Особенности люминесценции свободных молекул пирена.—Оптика и спектроскопия, 1982, т. 52, с. 1011—1015.

91. Schlag E., Schneider S., Chandler D. Fluorescence Lifetimes of Vibronic Levels of Naphthalene Vapours.—Chem. Phys. Lett., 1971, v. 11, p. 474—477.

92. Soep B. Photophysical Processes in Pentacene.—Chem. Phys. Lett., 1975, v. 33, p. 108—110.

93. Sandler R., Soep B., Zare R. Radiationless Processes in Large Molecules.—J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1242—1247.

94. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии.—М.: Мир, 1977.—695 с.

95. Rayez J., Rulliere C. Theoretical Study of the Spectroscopic Properties of 1, 3, 6, 8-tetraphenylpyrene (related to pyrene).—Chem. Phys. Lett., 1979, v. 63, p. 289—292.

96. Внутреннее вращение молекул/Под общ. ред. Дж. Орвилла-Томаса.—М.: Мир, 1977.—510 с.

97. Майер Г. В., Шербина В. П. Теоретическое исследование спектрально-люминесцентных свойств пара-терфенила в различных фазовых состояниях.—Оптика и спектроскопия, 1982, т. 52, с. 1068—1070.

98. Майер Г. В., Копылова Т. Н., Данилова В. И. Связь электронной структуры бифенила, его замещенных и производных со спектрально-люминесцентным и генерационными свойствами.—В кн.: Современное состояние теории атомов и молекул. Вильнюс, 1979, т. 2, с. 47.

99. Майер Г. В., Базыль О. К., Данилова В. И. О влиянии запрещенного  $S_0$ — $S_2$ -перехода на спектрально-люминесцентные свойства органических соединений.—Оптика и спектроскопия, 1983, т. 54, с. 553—555.

100. Berlman J. Experimental Study of the Spectroscopies Properties of Organic Molecules.—J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 3085—3089.

101. Gustav K., Kempka U., Sühnel J. Excited Electronic States and Molecular Geometry.—Chem. Phys., Lett., 1980, v. 71, p. 280—283.

102. Куцына Л. М., Головенко В. М., Домин Ю. С. Природа электронных спектров дифенилпроизводных оксазола. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: Изд-во ВНИИ монокристаллов, 1973, вып. 2, с. 65—70.

103. Каган Г. И., Кособуцкий В. А., Беляков В. К., Тараканов О. Г. Квантово-химическое исследование некоторых олигомерных гетероароматических соединений. 5. Оксазолы. — ХГС, 1974, № 2, с. 189—195.

104. Артюхов В. Я., Галеева А. И. ЧПДП-метод со спектроскопической параметризацией.—Изв. вузов СССР. Физика, 1981, № 3, с. 125.

105. Княжанский М. И., Гиляновский П. В., Осипов О. А. Люминесценция и фотохимия азолов. — ХГС, 1977, № 11, с. 1456—1474.

106. Снагощенко Л. П., Богданова Л. М., Григорьева В. И. Синтез и исследование производных 2,5-дифенилоксазола-

1,3, содержащих заместители различной электронной природы. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: Изд-во ВНИИ монокристаллов, 1973, вып. 2, с. 9—15.

107. Галеева А. И., Майер Г. В. О взаимосвязи оптических свойств замещенных оксазола и оксадиазола с их геометрической структурой. — В кн.: Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах (X Сибирское совещание по спектроскопии, тез. докл.). Томск, 1981, с. 244.

108. Куцына Л. М., Корниенко В. А., Головенко В. М. Кинетические параметры люминесценции некоторых оксазолов и оксадиазолов. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: Изд-во ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 107—111.

109. Fouassier J., Loughnot D., Wieder F., Faure J. Laser investigation of some oxazole and oxadiazole derivations. — J. Photochem., 1977, v. 7, p. 17—28.

110. Rulliere C., Morand J., Jousset-Dubien J. Substituent Effects on the ability of Molecule to lase. — Opt. Commun., 1975, v. 15, p. 263—266.

111. Rulliere C., Denariez-Roberge M. Effect Laser dans quelques composés organiques entre 3700 et 5000 Å. — Opt. Commun., 1973, v. 7, p. 168—171.

112. Баркова Л. А., Грузинский В. В., Данилова В. И., Копылова Т. Н., Петрович П. И., Шишкина Е. Ю. Генерация излучения на растворах 2-фенилбензоксазола в УФ-области спектра. — Минск, 1978. — 15 с. (Препринт /Ин-т физики АН БССР, № 169).

113. Rulliere C., Jousset-Dubien J. Dye Laser Action at 330 nm using Benzoxazole: a new Class of lasing Dyes. — Opt. Commun., 1978, v. 24, p. 38—40.

114. Reiser J., Leushou L., Saunders D. A Fluorescence of the some Substituted of Aromatic Benzoxazoles. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2414—2421.

115. Плотников В. Г., Долгих Б. А. Относительное положение  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -состояний и оптические свойства молекул. — Оптика и спектроскопия, 1978, т. 4, с. 450—457.

116. Грузинский В. В., Данилова В. И., Копылова Т. Н., Майер Г. В. О коротковолновой границе флуоресценции и генерации излучения бензоксазолами. — Ж. прикл. спектроскопии, 1980, т. 33, с. 931—933.

117. Грузинский В. В., Майер Г. В., Дегтяренко К. М., Черкасов В. С. Спектрально-люминесцентные свойства органических соединений с цепочкой ароматических и гетероциклов. — Оптика и спектроскопия, 1983, т. 55, с. 578—580.

118. Копылова Т. Н. Поиск новых активных сред и исследование генерации на растворах органических соединений в ближнем УФ-диапазоне спектра: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Томск, 1981. — 178 с.

119. Norris R. Discussion on Energy Distribution in Molecules in Relation to chemical Reactions. — Proc. Roy. Soc., 1934, v. A416, p. 256—259.

120. Теренин А. Н., Вартанян А. Т., Непорент Б. С. Флуоресценция паров органических молекул. — Trans. Far. Soc., 1939, v. 35, p. 39—47.

121. Бахшиев Н. Г., Ключков В. П., Непорент Б. С., Черкасов А. С. Поглощение и флуоресценция паров антрацена и его производных. — Оптика и спектроскопия, 1962, т. 12, с. 582—585.

122. Ключков В. П., Макушенко А. М. Зависимости от температуры интенсивности и формы спектров поглощения и флуоресценции паров производных антрацена. — Оптика и спектроскопия, 1963, т. 15, с. 52—60.

123. Кундзич Г. А., Шишловский А. А. Закон Вавилова о постоянстве квантового выхода фотолуминесценции органических веществ в случае паров антрацена. — ДАН, 1954, т. 97, с. 429—432.

124. Непорент Б. С. Тушение флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина посторонними газами. — Ж. физ. химии, 1947, т. 10, с. 1111—1124.

125. Непорент Б. С. Влияние столкновений на поведение сложных молекул. — Ж. физ. химии, 1939, т. 8, с. 965—982.

126. Hsieh J., Huang C.-S., Lim E. Radiationless Singlet Deactivation in Isolated Large Molecules. I. Naphthalene, naphthalene, naphthylamine. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4345—4359.

127. Fischer S., Lim E. Excitation Energy Dependence of Non-radiative Decay Rate in Isolated Large Molecules. — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 26, p. 312—317.

128. Okajima S., Lim E. Intramolecular Vibrational Relaxation and Excitation Energy Dependence of Fluorescence Dilute Vapours of Tetracene and Pentacene. — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 37, p. 403—407.

129. Hyang C.-S., Lim E. An Energy Gap Law for Radiationless Transitions of Aromatic Molecules with Excess Vibrational Energy:  $S_1 \sim S_0$  Internal Conversion following optical Excitation. — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3826—3833.

130. Грузинский В. В. Применение универсального соотношения к структурным спектрам флуоресценции и поглощения ароматических молекул. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, т. 27, с. 580—583.

131. Непорент Б. С., Борисевич Н. А. Исследование антистоксовой флуоресценции паров органических соединений. — ДАН, 1954, т. 94, с. 447—450.

132. Непорент Б. С., Борисевич Н. А. Спектры и выход антистоксовой флуоресценции паров ароматических соединений. — Оптика и спектроскопия, 1956, т. 1, с. 143—154.

133. Борисевич Н. А., Толкачев В. А. Зависимости квантового выхода флуоресценции молекул в разреженных парах от энергии возбуждающего кванта в различных электронных полосах поглощения. — Оптика и спектроскопия, 1966, т. 21, с. 36—44.

134. Ovchinnikov A. A., Plotnikov V. G. Non-adiabatic Reaction of Hydrogen Atom Cleavage from Electromagnetically Excited Molecular Systems. — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 21, p. 349—353.

135. Heller D., Freed K., Gebart W. Dependence of Radiationless Decay Rates in Polyatomic Molecules upon the Initially Selected Vibronic State. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2309—2328.

136. Fischer S., Stanford L., Lim E. Excess Energy Dependence of Radiationless Transitions in Naphthalene Vapour. Competition between Internal Conversion and Intersystem Crossing. — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 582—593.

137. Клочков В. П. Исследование переходных возбужденных состояний органических молекул.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, с. 745—749.

138. Клочков В. П., Богданов В. Л. «Аномальные» люминесцентные свойства 1,6-дифенилгексатриена и их интерпретация.— Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, с. 764—769.

139. Степанов Б. И. О соответствии полос поглощения и люминесценции сложных молекул.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, т. 32, с. 1034—1037.

140. Степанов Б. И. Связь спектров поглощения и люминесценции сложных молекул.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, т. 22, с. 1367—1371.

141. Аленцев М. Н. О соотношении между спектрами люминесценции и поглощения сложных молекул.— Оптика и спектроскопия, 1958, т. 4, с. 690—692.

142. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул.— М.: Мир, 1969.— 772 с.

143. Kay K. Theory of Vibrational Relaxation in Isolated Molecules.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 5205—5221.

144. Fischer S., Schlag E., Schneider S. Communicating States Model for Intersystem Crossing of Isolated Molecules.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 11, p. 583—588.

145. Fischer S. Can a Large Molecules Act as Its own Heat Bath? — J. Chem. Phys., 1972, v. 59, p. 5199—5201.

146. Fischer S. Intra- and Intermolecular Vibrational Relaxation in Competition with Nonradiative Transitions.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 17, p. 25—30.

147. Nitzan A., Jortner J. Radiationless Decay and Intrastate Energy Equilibration in an Isolated Large Molecules.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 5201—5202.

148. Nitzan A., Jortner J. Sequence Congestion Effects in Optical Selection Studies of Electronic Relaxation.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 13, p. 466—472.

149. Мазуренко Ю. Т. О свойствах люминесценции паров сложных органических соединений.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, № 11, с. 2299—2303.

150. Tric C. Intramolecular Vibrational Redistribution following Optical Excitation.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 14, p. 189—212.

151. Майер Г. В. Влияние внутримолекулярного колебательно-го перераспределения на спектрально-люминесцентные свойства изолированных многоатомных молекул.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, с. 366—369.

152. Майер Г. В., Плотников В. Г. Процессы безызлучательной конверсии в изолированных многоатомных молекулах.— Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, с. 310—317.

153. Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б. Роль ангармонизма внутримолекулярных колебаний  $H_2O$  в безызлучательной дезактивации возбужденных состояний ионов редкоземельных элементов.— Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 340—346.

154. Майер Г. В., Плотников В. Г. О зависимости квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения в изолированных многоатомных молекулах.— Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, с. 613—616.

155. Stewens B. First-Order Decomposition of Excited Molecules in the Vapour Phase.— J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 1272—1273.

156. Плестников В. Г. Расчет  $nl^*$ -переходов методом молекулярных орбит.— Оптика и спектроскопия, 1966, т. 20, с. 394—398.

157. Борисевич Н. А., Болотько Л. М., Райченко Т. Ф. Безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных молекул в газовой фазе.— Тез. докл. XXVI Всес. сов. люминесценции. Самарканд, 1979, с. 130—131.

158. Hall L., Hunter T., Stock M. Fluorescence Lifetimes of Vibronic Levels of Naphthalene Vapour.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 44, p. 145—149.

159. Черкасов А. С. Спектры поглощения, спектры флуоресценции и квантовые выходы флуоресценции некоторых мезозамещенных антрацена.— Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, т. 20, № 4, с. 478—481.

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
 <b>Глава I</b>	
<b>Основы теории строения и спектров многоатомных молекул</b>	
1.1. Основы квантовой теории	6
1.2. Основные понятия и принципы квантовой механики	10
1.3. Теория квантовых переходов между стационарными состояниями	15
1.4. Стационарное уравнение Шредингера для многоатомной молекулы. Адиабатическое приближение	22
1.5. Электронные состояния молекул	29
1.5.1. Уравнение Шредингера для атома. Физическая интерпретация атомных волновых функций	29
1.5.2. Образование молекул. Гибридизация и химическая связь	31
1.5.3. Одноэлектронное приближение. Уравнения Хартри — Фока	35
1.5.4. Приближение молекулярных орбиталей. Уравнения Рутана	40
1.5.5. Полуэмпирические методы квантовой химии	46
1.6. Колебательные состояния многоатомных молекул	53
1.7. Вероятности электронно-колебательных переходов. Вибронная структура молекулярных спектров	58
1.7.1. Вибронная структура разрешенных электронных переходов	58
1.7.2. Колебательная структура запрещенных электронных переходов	67
 <b>Глава II</b>	
<b>Процессы дезактивации электронно-возбужденных состояний ароматических и гетероароматических молекул в конденсированной фазе</b>	
2.1. Общая схема фотофизических процессов. Основные определения	72
2.1.1. Флуоресценция	75
2.2. Безызлучательные переходы в многоатомных молекулах	83
2.2.1. Некоторые экспериментальные данные о безызлучательных переходах	83

2.2.2. Исторические аспекты проблемы безызлучательных переходов в многоатомных молекулах	84
2.2.3. Модель Биксона—Джортнера в теории безызлучательных переходов	88
2.3. Процессы внутренней конверсии в ароматических и гетероароматических молекулах в конденсированной фазе	97
2.4. Процессы интеркомбинационной конверсии в ароматических и гетероароматических молекулах в конденсированной фазе	105
2.5. Спектрально-люминесцентная систематика молекул	117

### Глава III

#### Теоретическое исследование связи спектрально-люминесцентных свойств некоторых органических молекул с их строением в конденсированной фазе

3.1. Некоторые аспекты проблемы применения данных квантово-химического расчета при теоретическом исследовании спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекул	123
3.1.1. Энергии электронных состояний	123
3.1.2. Сила осциллятора электронного перехода	124
3.1.3. Поляризация переходов	125
3.1.4. Природа электронно-возбужденных состояний	127
3.2. Ароматические конденсированные углеводороды	129
3.2.1. Поглощение конденсированных углеводородов	129
3.2.2. Фотофизика конденсированных углеводородов	139
3.3. Ароматические соединения цепочечной структуры	149
3.3.1. Поглощение и природа возбужденных состояний полифенилов	149
3.3.2. Фотофизика ароматических цепочечных соединений	156
3.4. Природа электронно-возбужденных состояний и спектрально-люминесцентные свойства оксазолов	160
3.5. Природа электронно-возбужденных состояний и спектрально-люминесцентные свойства бензоксазолов	166

### Глава IV

#### Процессы дезактивации электронно-возбужденных состояний свободных молекул

4.1. Особенности спектрально-люминесцентных свойств свободных молекул в газовой фазе	176
4.2. Внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии в изолированных многоатомных молекулах	182
4.3. Процессы внутренней конверсии в изолированных многоатомных молекулах	186
4.4. Зависимость константы скорости процесса внутренней конверсии от энергии возбуждения в сложных молекулах	188
4.5. Зависимость константы скорости процесса внутренней конверсии от энергии возбуждения в простых молекулах	193
4.6. Процессы, интеркомбинационной конверсии в изолированных многоатомных молекулах	195

4.7. Процессы безызлучательной конверсии и зависимости квантового выхода флуоресценции от энергии возбуж- дения в конкретных молекулярных системах . . .	199
4.7.1. Антрацен и его 9,10-замещенные . . .	200
4.7.2. Перилен . . .	202
4.7.3. 3,6-Диаминофталимид (3,6-ДАФ) . . .	202
4.7.4. Флуорен . . .	203
4.7.5. Нафталин . . .	204
Литература . . .	206

Георгий Владимирович МАЙЕР  
Валентина Ивановна ДАНИЛОВА

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СТРОЕНИЕ И ФОТОНИКА МОЛЕКУЛ

Редактор Е. С. Юзефович  
Технический редактор Р. М. Подгорбунская  
Художественный редактор О. П. Карпов  
Корректор О. М. Завьялова

---

ИБ1306. Сдано в набор 20.03.84. Подписано к печати 19.10.84.  
К305224. Формат  $84 \times 108^{1/32}$ . Бумага типогр. № 3. Гарнитура  
Литературная. Печать высокая. Печ. л. 6,875. Усл. печ. л. 11,55.  
Уч.-изд. л. 11,5. Тираж 500 экз. Заказ 6076. Цена 1 р. 70 к.

---

Издательство ТГУ, 634029, Томск, ул. Никитина, 4.  
Типография изд-ва «Красное знамя», 634029, Томск, ул. Советс-  
кая, 47.

1 р. 70 к.



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ТОМСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА