

УДК 541.14, 541.65, 535.37

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СИСТЕМАТИКИ МОЛЕКУЛ

В. Г. Плотников

Рассмотрены теоретические аспекты связи спектрально-люминесцентных свойств ароматических молекул с их строением. Кратко описаны некоторые полуэмпирические методы расчета электронных состояний многоатомных молекул. Обсуждена орбитальная природа электронных переходов и состояний и влияние строения молекул и других факторов на их энергию. Рассмотрена спин-орбитальная связь состояний молекул. Рассмотрены характеристики радиационных переходов в молекулах в связи с их природой. Подробно изложены современные представления о природе процессов конверсии и проанализирована зависимость их скоростей от природы переходов, энергетического спектра и строения молекул. Показано существование пяти спектрально-люминесцентных типов молекул и изложена спектрально-люминесцентная систематика молекул.

Библиография—154 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	327
II. Адиабатическое приближение	328
III. Типы молекулярных орбиталей, электронных переходов и электронных состояний	331
IV. Зависимость положения нижних электронно-возбужденных состояний молекул от их строения	335
V. Спин-орбитальное взаимодействие электронных состояний молекул	339
VI. Радиационные переходы в ароматических молекулах	343
VII. Процессы безызлучательной конверсии	347
VIII. Спектрально-люминесцентная систематика молекул	356

I. ВВЕДЕНИЕ

Решение многих вопросов фотохимии, радиационной химии, химии органических люминофоров и сцинтилляторов, хемилюминесценции, фотобиологии затруднительно, а часто и просто невозможно без знания связи спектрально-люминесцентных свойств молекулярных систем с их строением. Это обусловлено как широким использованием люминесценции в названных областях в качестве метода исследования, так и тем, что процесс излучения света (люминесценция) является одним из путей (нередко одним из главных путей) распада электронно-возбужденных молекул и должен учитываться в общем балансе возможных процессов.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств молекул в зависимости от их строения — одна из главных задач молекулярной спектроскопии; она представляет собой часть более общей проблемы связи свойств молекул с их строением, постановка и первые результаты решения которой принадлежат Бутлерову. Актуальность этой задачи резко возросла в последние годы в связи с широким использованием молекул (в первую очередь ароматических молекул, частным случаем которых являются молекулы красителей) в лазерной технике¹. Направленный поиск и синтез соединений с хорошими генерационными свойствами, эффективных люминофоров и сцинтилляторов возможен лишь при ус-

ловии установления характера зависимости люминесцентных свойств от параметров строения молекул.

За последние 5—10 лет в решении указанной задачи достигнут значительный прогресс благодаря широкому использованию теоретических представлений об электронной структуре молекул и природе их электронных состояний для интерпретации экспериментальных данных, качество которых неизмеримо возросло в связи с открытием эффекта Шпольского. Экспериментальные аспекты полученных результатов описаны в работах^{2,3} и монографии⁴, но до сих пор отсутствует достаточно полное рассмотрение теоретической стороны вопроса. Настоящий обзор посвящен устранению этого пробела. Главным объектом нашего рассмотрения будут ароматические и гетероароматические молекулы (ниже для краткости именуемые просто ароматическими) в конденсированной фазе. Именно эти системы представляют наибольший интерес как в силу их широкой распространенности и важности в различных областях, так и в связи с разнообразием их люминесцентных свойств. Наибольшее количество теоретических и экспериментальных работ посвящено исследованию этих молекул.

Ограничиваясь случаем конденсированной фазы, мы руководствуемся не только тем, что этот случай наиболее важен в практическом отношении. Не менее существенно также то, что благодаря быстрым ($\leq 10^{-11}$ сек) процессам колебательной релаксации, случай конденсированной фазы значительно проще для теоретического рассмотрения, поскольку чаще всего излучательные и безызлучательные процессы протекают из колебательно-равновесного состояния возбужденного электронного терма. В случае люминесценции разреженных паров это не всегда так^{5,6}, и теоретическое рассмотрение этого случая до сих пор далеко от завершения, хотя экспериментально он достаточно подробно изучен⁷. Чаще всего при рассмотрении молекул в конденсированной фазе можно ограничиться случаем низких температур, когда энергия колебаний молекулы (активных колебаний, см. гл. VII) больше тепловой энергии. При этом ситуация еще более упрощается, поскольку исходным состоянием излучательных процессов и процессов конверсии является нулевое колебательное состояние возбужденного терма.

В основной части обзора мы будем предполагать, что молекулы являются фотохимически устойчивыми, что наблюдается в действительности для большинства ароматических соединений в твердых растворителях⁸. Лишь в заключении кратко обсужден вопрос о том, к каким изменениям приводит учет возможности протекания фотореакций. В большинстве формул обзора используется система атомных единиц, в которой заряд, масса электрона и постоянная Планка \hbar полагаются равными единице⁹.

II. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Гамильтониан молекулярной системы может быть представлен в виде суммы оператора кинетической энергии электронов T_e , оператора кинетической энергии ядер T_n , членов, описывающих взаимодействия электронов $U(r, r')$, ядер $U(R, R')$, электронов и ядер между собой $U(r, R)$, и оператора спин-орбитального взаимодействия H_{so} :

$$H = T_e + U(r, r') + U(r, R) + T_n + U(R, R') + H_{so}, \quad (1)$$

где r обозначает набор координат электронов $\{r_i\}$, а R набор координат ядер $\{R_j\}$. Найти собственные функции гамильтониана (1) в общем случае невозможно, и поэтому необходимо воспользоваться приближенными методами.

Для молекул, не содержащих тяжелых атомов, влияние спин-орбитального взаимодействия на положение электронных состояний невелико. Поэтому на первом этапе рассмотрения можно опустить оператор H_{so} , учтя его влияние (с помощью теории возмущения) в дальнейшем (см. гл. VI и VII). Собственные функции гамильтониана $H—H_{so}$ могут быть выбраны таким образом, чтобы они являлись собственными функциями оператора квадрата полного электронного спинового момента молекулы (\hat{S}^2) и оператора одной из его проекций (\hat{S}_z). Состояния, описываемые такими волновыми функциями, называются чисто спиновыми состояниями и их можно классифицировать по квантовым числам S и S_z . В большинстве молекул основное состояние синглетное ($S=0, S_z=0$). Возбужденные состояния могут быть как синглетными, так и триплетными ($S=1, S_z=0, \pm 1$). Триплетное состояние под действием спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий и внешнего магнитного поля расщепляется на три подуровня в соответствии с тремя возможными значениями S_z .

Второе упрощение, известное под названием адиабатического приближения или приближения Борна — Оппенгеймера⁹⁻¹⁴, основано на том, что масса ядер в тысячи раз превышает массу электронов и скорость движения последних во много раз больше скорости ядер. Полная волновая функция системы в адиабатическом приближении имеет вид произведения $\Phi_j(r, R)\Omega_j^n(R)$. Электронная часть волновой функции системы $\Phi_j(r, R)$, параметрически зависящая от координат ядер, определяется из волнового уравнения с фиксированными значениями R :

$$[T_r + U(r, r') + U(r, R) + U(R, R') - E_j(R)] \Phi_j(r, R) = 0, \quad (2)$$

где $E_j(R)$ — электронная энергия системы при фиксированных значениях координат ядер. Индексом j обозначен набор электронных квантовых чисел; $E_j(R)$ определяет поверхность потенциальной энергии электронного состояния системы (терм). Волновая функция, описывающая движение ядер, $\Omega_j^n(R)$, находится из уравнения:

$$[T_R + E_j(R) + \langle \Phi_j(r, R) | T_R | \Phi_j(r, R) \rangle - W_{jn}] \Omega_j^n(R) = 0, \quad (3)$$

где индексом n обозначен набор колебательных квантовых чисел, а W_{jn} — электронно-колебательная энергия системы. Член $\langle \Phi_j(r, R) | T_R | \Phi_j(r, R) \rangle$, в котором угловыми скобками обозначено интегрирование по координатам электронов, обычно мал.

Состояния, описываемые волновой функцией $\Phi_j(r, R)\Omega_j^n(R)$, называются адиабатическими чисто спиновыми состояниями. Ниже для таких функций используется также обозначение $|j\{n\}\rangle$. Методы нахождения волновых функций $\Phi_j(r, R)$ описаны в гл. III. Задача нахождения волновых функций $\Omega_j^n(R)$ сводится к решению классической задачи о малых колебаниях системы частиц¹⁴. Потенциальная поверхность определяется при этом из условия совпадения рассчитанных частот колебаний с экспериментально найденными. При необходимости учета ангармоничности колебаний чаще всего используется потенциал Морзе¹².

Кратко остановимся на условиях применимости адиабатического приближения*. Определим оператор неадиабатичности \hat{V} через результат его действия на адиабатические волновые функции:

$$\hat{V}(\Phi_j\Omega_j^n) = \Omega_j^n T_R \Phi_j - \sum_q M_q^{-1} \frac{\partial \Phi_j}{\partial R_q} \cdot \frac{\partial \Omega_j^n}{\partial R_q}, \quad (4)$$

* В современной литературе часто не делается терминологического различия между адиабатическим приближением и приближением, в котором, кроме того, не учитывается еще и оператор H_{so} .

где M_q — масса ядра q , а оператор T_R имеет следующий вид:

$$T_R = \frac{1}{2} \sum_q M_q^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R_q^2}. \quad (5)$$

Детальное рассмотрение^{9, 10, 13} показывает, что условием применимости адиабатического приближения является условие малости матричных элементов $\langle j\{n\} | \hat{V} | j'\{n'\} \rangle$ при $j \neq j'$ по сравнению с разницей энергий соответствующих состояний. Достаточным условием этого является малость частот колебаний молекулы по сравнению с энергиями электронных переходов^{10, 13}. Аналогично для справедливости приближения, в котором не учитывается оператор H_{so} достаточно, чтобы величина матричных элементов $\langle j\{n\} | H_{so} | j'\{n'\} \rangle$ была мала по сравнению с энергией переходов. В молекулах, не содержащих тяжелых атомов, значение этих матричных элементов не превышает $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ (см. гл. V). Оба названных условия с очень хорошей точностью выполняются для нижних колебательных состояний основного терма большинства молекул. Для электронно-возбужденных состояний оба эти критерия нарушаются, что приводит к далеко идущим последствиям. Тем не менее, вследствие нетривиальных причин, на которых мы остановимся в гл. VII, обсуждение спектрально-люминесцентных, фотохимических и других свойств молекул необходимо проводить с использованием адиабатических чисто спинных функций.

Наиболее распространенным и во многих случаях вполне достаточным является так называемое грубое адиабатическое приближение, когда пренебрегают зависимостью Φ_j от координат ядер и используют ее выражение при равновесных (по какому-либо электронному состоянию) значениях R_0 ¹⁴. Выражения для матричных операторов H_{so} и \hat{V} , которые нам понадобятся в дальнейшем, при этом принимают вид:

$$\begin{aligned} \langle j\{n\} | \hat{V} | j'\{n'\} \rangle &= \langle \Omega_j^n | \Omega_{j'}^{n'} \rangle \langle \Phi_j^0 | T_R | \Phi_{j'}^0 \rangle - \\ &- \sum_q M_q^{-1} \left\langle \Omega_j^n \left| \frac{\partial}{\partial R_q} \right| \Omega_{j'}^{n'} \right\rangle \left\langle \Phi_j^0 \left| \frac{\partial}{\partial R_q} \right| \Phi_{j'}^0 \right\rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\langle j\{n\} | H_{so} | j'\{n'\} \rangle = \langle \Omega_j^n | H_{so} | \Omega_{j'}^{n'} \rangle \langle \Phi_j^0 | \Phi_{j'}^0 \rangle; \quad (7)$$

здесь производные по ядерным координатам, волновые функции Φ_j^0 и $\Phi_{j'}^0$ и оператор H_{so} берутся в точке равновесия. Это приближение известно также как приближение Кондона. Факторы Франка — Кондона $\langle \Omega_j^n | \Omega_{j'}^{n'} \rangle$ в общем случае не равны нулю при $n \neq n'$. Отметим полезную формулу для вычисления матричных элементов оператора \hat{V} , которая следует из уравнения (2):

$$\left\langle \Phi_j \left| \frac{\partial}{\partial R_q} \right| \Phi_{j'} \right\rangle = \left\langle \Phi_j \left| \frac{\partial U(r, R)}{\partial R_q} \right| \Phi_{j'} \right\rangle [E_{j'}(R) - E_j(R)]^{-1}. \quad (8)$$

При необходимости учета зависимости Φ_j от R (когда, например, матричные элементы в приближении Кондона равны нулю) используется разложение Герцберга — Теллера¹⁵, в котором зависимость электронных волновых функций от координат ядер аппроксимируется разложением по электронным волновым функциям различных электронных состояний равновесной конфигурации с коэффициентами, зависящими от отклонения (δR_q) координаты R_q от равновесного значения:

$$\Phi_j(r, R) = \Phi_j^0 + \sum_q \sum_{j' \neq j} a_{jj'}^q \delta R_q \Phi_{j'}^0. \quad (9)$$

Величина $a_{j'j}^q$ в условиях применимости первого порядка теории возмущений равна:

$$a_{j'j}^q = \left\langle \Phi_{j'}^0 \left| \left(\frac{\partial U(r, R)}{\partial R_q} \right)_{R=R_0} \right| \Phi_j^0 \right\rangle [E_j(R_0) - E_{j'}(R_0)]. \quad (10)$$

III. ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ, ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ И ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

Наиболее распространенным и эффективным квантовомеханическим методом исследования электронной структуры молекул является метод молекулярных орбиталей (МО). Для описания спектроскопических характеристик молекул получил распространение также метод локализованных орбиталей (ЛО). Первый метод позволяет непосредственным образом описать одноэлектронные свойства молекул, проявляющиеся, например, в фотоэлектронной спектроскопии. Второй метод в ряде случаев дает возможность достаточно наглядно интерпретировать природу и свойства электронно-возбужденных состояний молекул. В своей наиболее совершенной форме (с учетом конфигурационного взаимодействия) оба эти метода приводят к одинаковым результатам при условии тождественности наборов базисных функций.

Изложению метода МО посвящена огромная литература¹⁸⁻²⁰, поэтому мы ограничимся лишь общими замечаниями. В простейшем случае электронная волновая функция системы Φ ищется в виде детерминанта Слейтера, построенного из одноэлектронных спин-орбиталей, пространственная часть которых имеет вид разложения по фиксированным базисным функциям

$$\psi_i = \sum_v \chi_v c_{vi}. \quad (11)$$

Уравнения для нахождения коэффициентов c_{vi} и энергий орбиталей ϵ_i в случае синглетного основного состояния имеют вид¹⁸:

$$\sum_{v'} (F_{vv'} - \epsilon_i S_{vv'}) c_{v'i} = 0, \quad (12)$$

где $F_{vv'}$ — матричные элементы оператора Хартри — Фока F , $S_{vv'} = \langle \chi_v | \chi_{v'} \rangle$ — интегралы перекрывания базисных функций. Система (12) решается итерационным методом.

В качестве функций χ_v при расчетах сложных многоатомных систем обычно используются слейтеровские атомные орбитали, имеющие для атомов первых двух периодов вид:

$$\begin{aligned} 1s &= (\xi^3/\pi)^{1/2} e^{-\xi r}, \quad 2s = (\xi^5/3\pi)^{1/2} r e^{-\xi r}, \\ 2p_x &= (\xi^5/\pi)^{1/2} e^{-\xi r} x, \quad 2p_y = (\xi^5/\pi)^{1/2} e^{-\xi r} y, \\ 2p_z &= (\xi^5/\pi)^{1/2} e^{-\xi r} z, \end{aligned} \quad (13)$$

где ξ — слейтеровские параметры⁹. Функции (13) заданы в системе декартовых координат с началом в ядре соответствующего атома.

В плоских молекулах, к которым относится большинство ароматических и гетероароматических молекул, могут быть выделены два типа молекулярных орбиталей: π и σ . Если ось z системы координат направлена перпендикулярно плоскости молекулы, то орбитали π -типа в своем разложении содержат только p_z -функции, а орбитали σ -типа содержат в общем случае p_x -, p_y - и s -атомные функции.

Полуэмпирические методы исследования π -электронных систем основаны на так называемом принципе нулевого дифференциального перекрытия¹⁷⁻²⁰. Выражения для матричных элементов $F_{vv'}$ в этом приближении (приближении Паризера — Парра — Попла (ППП)) имеют вид:

$$F_{vv} = H_{vv} + N_v \gamma_{vv} - \frac{1}{2} p_{vv} \gamma_{vv} + \sum_{v'} (p_{vv'} - N_{v'}) \gamma_{vv'},$$

$$F_{vv'} = H_{vv'} - \frac{1}{2} p_{vv'} \gamma_{vv'}. \quad (14)$$

Здесь $H_{vv} = -I_v$, если атом v вносит один электрон в π -систему ($N_v = 1$) и $H_{vv} = -I_v - \gamma_{vv}$, если $N_v = 2$; I_v — потенциал ионизации p -электронов v -атома, γ_{vv} — одноцентровые, а $\gamma_{vv'}$ — двухцентровые кулоновские интегралы электронного взаимодействия; p_{vv} — электронная плотность на v -атоме; $p_{vv'}$ — порядок связи v - и v' -атомов; $H_{vv'} = \beta_{vv'}$ — резонансный

интеграл. Интегралы γ_{vv} , $\gamma_{vv'}$ и $\beta_{vv'}$ определяются эмпирически¹⁷⁻²⁰. Несмотря на многообразие способов определения величин γ_{vv} , $\gamma_{vv'}$ и $\beta_{vv'}$ большинство приводимых ниже результатов не зависит от способа параметризации. При исследовании конкретных классов молекул необходимо использовать, конечно, единообразное определение интегралов*.

В настоящее время разработаны различные полуэмпирические методы расчета электронного строения молекул в валентном приближении. В молекулах, содержащих гетероатомы, валентность которых меньше, чем число электронов в валентной оболочке, среди σ -орбиталей могут быть выделены орбитали, коэффициенты разложения для которых велики только на гетероатоме или на нескольких эквивалентных гетероатомах молекулы. Эти орбитали, энергия которых превышает ~ -10 эв, двукратно заняты в основном электронном состоянии и соответствуют несвязывающим орбиталям метода ЛО (n -орбиталям). В предположении полной локализации n -орбиталей на гетероатоме (что соответствует методу ЛО (см. ниже)) значение энергии ϵ_n для n -орбиталей определяется лишь диагональным матричным элементом $\langle n | \hat{F} | n \rangle$, где под $|n\rangle$ понимаются атомные волновые функции n -электронов. Если число π -электронов гетероатома с n -электронами равно единице, значение ϵ_n дается выражением²¹⁻²³:

$$\epsilon_n = -I_n - \sum_v (p_{vn} - N_v) \gamma_{vn} - \frac{1}{2} p_n^{\pi} \kappa, \quad (15)$$

где I_n — потенциал ионизации неподеленной пары гетероатома в валентном состоянии, γ_{vn} — интегралы кулоновского взаимодействия n -электронов с $p\pi$ -электронами v -атома, p_n^{π} — π -электронная плотность на гетероатоме с n -электронами, κ — одноцентровой интеграл обменного взаимодействия n - и $p\pi$ -электронов.

Параметры, фигурирующие в (15), могут быть определены полуэмпирически²⁰⁻²⁴. В карбонильных, нитросоединениях и тиокарбонильных соединениях n -электроны атомов O(S) описываются p -атомной орби-

* По порядку величины: $\gamma_{vv} \sim 10$ эв, $\gamma_{vv'} \leq 5-7$ эв, $\beta_{vv'} \leq 2$ эв, $\kappa \sim 1$ эв (см. также формулу (15))^{17-20, 23, 24}.

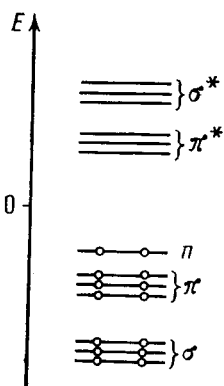


Рис. 1. Схема расположения одноэлектронных уровней молекул

талью, ось симметрии которой перпендикулярна направлению связи углерод — гетероатом. В азатетероциклических соединениях волновая функция n -орбиталей имеет вид sp^2 -гибридной орбитали. В соединениях, содержащих несколько эквивалентных пар n -электронов (например в нитросоединениях) волновую функцию n -электронов, строго говоря, следует представлять даже в локализованной модели в виде линейной комбинации орбиталей отдельных атомов, что приводит к некоторому изменению их энергии и к расщеплению уровней энергии возбужденных состояний²⁴. Обычно это расщепление невелико, но может быть существенным для интерпретации спектрально-люминесцентных свойств молекул⁴.

До настоящего времени для качественных заключений довольно широко используется также метод Хюккеля, в котором матричные элементы оператора Хартри — Фока $F_{vv} = \alpha_v$ и $F_{vv'} = \beta_{vv'}$ являются параметрами^{18, 20}.

Орбитали π и σ могут быть как связывающими, так и разрыхляющими; в последнем случае они обозначаются как π^* и σ^* . В основном электронном состоянии двукратно заняты электронами связывающие орбитали и n -орбитали (рис. 1). Зная значения ϵ_i и C_{vi} можно вычислить энергию основного состояния Φ_0 по формуле:

$$E_0 = 2 \sum_i \epsilon_i - \sum_{i,i'} (2J_{ii'} - A_{ii'}), \quad (16)$$

где суммирование распространяется только на занятые орбитали, $J_{ii'}$ — интеграл кулоновского, а $A_{ii'}$ — интеграл обменного взаимодействия электронов, находящихся на МО i и i' .

Волновые функции возбужденных состояний и их энергий для сложных молекул определяются обычно следующим образом. С использованием виртуальных орбиталей π^* и σ^* строятся возбужденные конфигурации $|i \rightarrow k\rangle$, которые соответствуют переходу электрона с i -орбитали, заполненной в основном состоянии, на вакантную k -орбиталь. Эти конфигурации могут быть синглетными (S) или триплетными (T), и их энергия относительно энергии определяется формулами

$$^S E_{ik} = \epsilon_k - \epsilon_i - J_{ik} + 2A_{ik}, \quad (17)$$

$$^T E_{ik} = \epsilon_k - \epsilon_i - J_{ik}, \quad (18)$$

где интегралы J_{ik} и A_{ik} имеют тот же смысл, что и в (16). Волновая функция возбужденного состояния строится в виде суперпозиции возбужденных конфигураций с коэффициентами, определяемыми из вариационного принципа. Отметим, что, поскольку $A_{ik} > 0$ энергии триплетных конфигураций (и триплетных состояний) ниже энергий соответствующих им синглетных. При вычислении интегралов J_{ik} и A_{ik} используются те же параметры, что и при вычислении значений $F_{vv'}$. В методе Хюккеля энергия перехода равна разности соответствующих орбитальных энергий.

В соответствии с вышесказанным в ароматических молекулах возможны следующие типы электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ и электронных состояний: $S_{\pi\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $T_{n\pi^*}$, $S_{\pi\sigma^*}$, $T_{\pi\sigma^*}$, $S_{\sigma\sigma^*}$, $T_{\sigma\sigma^*}$ и т. д. Следует помнить, что эти обозначения применимы только при условии отсутствия квазивыврождения состояний.

* Не следует путать обменное взаимодействие электронов A_{ik} с обменным взаимодействием, фигурирующим в теории Гайтлера — Лондона, где оно в большинстве случаев (в S -состоянии) приводит к связыванию и, следовательно, имеет знак минус.

Обозначения $\pi\pi^*$ -состояний излишне общи, поскольку не содержат детальной информации о природе электронного перехода. В то же время из экспериментальных исследований^{4, 25-27} уже довольно давно известно, что спектрально-люминесцентные характеристики π -электронных молекул существенно зависят от наличия в них электронодонорных (OH , NH_2 , OCH_3 , Hal и т. д.) или электроноакцепторных (BN_2) заместителей. Необходимо поэтому дифференцировать различные случаи $\pi\pi^*$ -состояний, сохраняя по возможности общность обозначения. Это удобнее (и нагляднее) сделать на языке метода ЛО²⁸.

Рассмотрим характерные черты метода ЛО на примере ароматических молекул, содержащих электронодонорные заместители. Кроме σ - (и n -) электронов, гетероатомы электронодонорных заместителей (O , N , Hal) имеют неподеленную пару электронов, которые, в отличие от n -электронов, могут принимать участие в π -сопряжении. Орбитали этих электронов принято обозначать индексом l ²⁵.

В нулевом приближении можно пренебречь взаимодействием электронов ароматической части молекулы с l -электронами заместителя. Тогда конфигурация, дающая главный вклад в основное состояние, строится из двукратно заполненных π -орбиталей и атомной l -орбитали. Кроме этой конфигурации, можно построить конфигурации, соответствующие возбуждению π -электронов, и конфигурации с переходом электрона с l -орбитали на π^* -орбиталь. Последние конфигурации (конфигурации с переносом заряда) можно обозначить как $l\pi^*$ (Конфигурации la_π в обозначениях Каша²⁵). Они дают некоторый вклад в волновую функцию основного состояния. Волновые функции возбужденных состояний строятся в виде суперпозиции $\pi\pi^*$ - и $l\pi^*$ -конфигураций. В случае молекул, содержащих не очень большое число π -электронов, вес этих конфигураций всегда соизмерим²⁹. В соответствии с этим в работе²⁹ предложено обозначать электронно-возбужденные состояния в молекулах с l -электронами как $l\pi$, π^* . Единственным отличием $l\pi$, π^* -состояний плоских молекул от $\pi\pi^*$ -состояний является существенное перераспределение электронной плотности при переходе из S_0 -состояния в $l\pi$, π^* . Тем не менее, это влечет за собой изменение ряда спектрально-люминесцентных характеристик молекул (см. ниже). В настоящее время приведенное обозначение широко используется, хотя следует помнить о его условности, поскольку с ростом числа π -электронов вклад $l\pi^*$ -конфигураций в возбужденные состояния уменьшается и $l\pi$, π^* -состояния непрерывным образом трансформируются в $\pi\pi^*$ -состояния²⁹.

Аналогичным образом обстоит дело в случае молекул, содержащих атомы (электроноакцепторные группы) с низкорасположенными вакантными атомными орбиталями (v -орбиталями). Роль конфигураций с переносом заряда здесь играют конфигурации с переходом электрона с π -орбитали на v -орбиталь — πv -конфигурации, которые могут взаимодействовать с $\pi\pi^*$ -конфигурациями ароматической части молекулы. В соответствии с этим в работе³⁰ на примере молекул борароматических соединений предложено обозначать $\pi\pi^*$ -возбужденные состояния как π , $v\pi^*$. Это обозначение до сих пор не распространилось на соединения с электроноакцепторными группами ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$, NO_2 и т. д.), где роль v -орбиталей играют вакантные π^* -орбитали групп. Поэтому мы для них оставим обычное обозначение состояний — $\pi\pi^*$. В молекулах, содержащих l - и v -орбитали, возбужденные состояния могут обозначаться, очевидно, как $l\pi$, $v\pi^*$. В случае молекул с n -электронами и v -орбиталями для $\pi\pi^*$ -состояний применимо обозначение n , $v\pi^*$. Необходимо отметить, что метод ЛО часто используется для ароматических соединений, не содержащих l - и v -орбиталей, но состоящих из слабосвязанных

фрагментов. Роль локализованных орбиталей в этом случае играют π - и π^* -орбитали фрагментов.

Мы уже отмечали, что представление о n -электронах, как об электронах, локализованных на гетероатоме, более характерно для метода ЛО, чем для МО. Действительно, расчеты молекул методом МО показывают некоторую (иногда существенную) делокализацию n -электронов по σ -орбиталям³¹⁻³⁴. Экспериментальные данные³⁵ и в первую очередь данные по вибронным спектрам (см. гл. VI) указывают на существенную локализацию n -электронов и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Возникающее некоторое противоречие между данными метода МО и экспериментальными данными может быть устранено при учете взаимодействия $\sigma\pi^*$ -конфигураций, которое приводит к существенной локализации возбуждения. Отсюда следует, что для вычисления энергии $\pi\pi^*$ -состояний в случае учета взаимодействия $\pi\pi^*$ -конфигураций, но без учета конфигураций $\sigma\pi^*$, необходимо пользоваться локализованной моделью n -электронов, которая частично учитывает корреляцию электронов.

Кратко остановимся на случае неплоских молекул. Если отклонение от плоскостного строения невелико и энергии π -орбиталей заметно отличаются от энергий σ -орбиталей, то смешивание π - и σ -орбиталей, которое при этом неизбежно возникает, невелико³⁶. Это смешивание слабо отражается на положении нижних электронно-возбужденных состояний молекул и вероятностях оптических синглет-синглетных переходов. Имеется, однако, один параметр, характеризующий электронную структуру молекул, который существенно зависит от отклонения структуры молекул от плоскостного строения. Таким параметром является величина спин-орбитального взаимодействия (гл. V). При описании $S \rightarrow T$ -конверсии и свойств триплетных состояний указанное обстоятельство совершенно необходимо учитывать. В остальном нижние возбужденные состояния таких молекул могут быть интерпретированы как $\pi\pi^*$, π^1 , π^* и т. д.

IV. ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОЖЕНИЯ НИЖНИХ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Результаты расчетов энергий $\pi\pi^*$ -состояний обсуждены в большом числе работ^{17, 18, 20-24, 37-41}. Несмотря на разнообразие используемых методов, из этих работ могут быть сделаны два следующих, важных для дальнейшего рассмотрения, вывода. 1. Энергия $\pi\pi^*$ -состояний уменьшается с ростом длины цепи сопряженных связей молекулы, причем в тем большей степени, чем больше энергия сопряжения. 2. Разность энергий между нижним $S_{\pi\pi^*}$ - и нижним $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями относительно велика (см. ниже) и составляет $\gtrsim 1$ эв ($\sim 10^4$ см⁻¹)^{21-24, 29, 37-41}. Первый вывод может быть получен с помощью простейшего метода Хюккеля. Так, для полиеновой цепи, содержащей N π -электронов (N четное), энергия длинноволнового перехода (переход между $(N/2)$ - и $(N/2) + 1$ -орбиталями) определяется выражением²⁸:

$$E_{\pi\pi^*} = 4|\beta| \sin \frac{\pi}{2(N+1)}, \quad (19)$$

где β — резонансный интеграл. Из (19) видно, что энергия перехода уменьшается с ростом N и в пределе при $N \rightarrow \infty$ стремится к нулю. Однако при больших значениях N формула (19) неприменима, так как экспериментальное значение $E_{\pi\pi^*}$ стремится к пределу, отличному от нуля. В работе⁴² показано, что при учете электронной корреляции величина $E_{\pi\pi^*}$ при больших N имеет правильную асимптотику. Значения

энергии $\pi\pi^*$ -состояний ароматических молекул расположены в интервале 5—1 эв. Общие закономерности изменения энергии $\pi\pi^*$ -состояний в зависимости от размеров и топологии системы сопряженных связей ароматических углеводородов приведены в ^{4, 41}.

Второй вывод, который полностью соответствует эксперименту, объясняется тем, что в выражение для обменного интеграла A_{ik} (17) входят одноцентровые кулоновские интегралы γ_{vv} , величина которых велика (~ 10 эв); коэффициенты при γ_{vv} не малы, поскольку π - и π^* -орбитали пространственно не разделены.

Значение энергии $\pi\pi^*$ -состояний зависит от нескольких характеристик молекулы, среди которых наиболее важное значение имеют природа атома с n -электронами, длина цепи сопряженных связей, ее топология и наличие в системе электронодонорных заместителей (l -орбиталей). В соответствии с формулой (15) величина энергии $\pi\pi^*$ -состояний уменьшается с уменьшением потенциала ионизации атома с n -электронами. Отсюда следует, что, например, при переходе от карбонильных соединений к однотипным тиокарбонильным энергия $\pi\pi^*$ -состояний должна уменьшаться. Сравнение экспериментальных значений энергии $S^*_{\pi\pi}$ -состояний для молекул бензофенона ($\sim 3,3$ эв) и тиобензофенона ($\sim 1,8$ эв) ⁴ подтверждает этот вывод.

Обсудим зависимость энергии $\pi\pi^*$ -состояний от длины цепи сопряженных связей. Простейшее рассмотрение, основанное на методе Хюккеля, приводит к выводу, что энергия $\pi\pi^*$ -состояний должна уменьшаться с ростом длины цепи сопряженных связей. Действительно, если считать, что энергия n -орбитали ϵ_n не зависит от длины цепи сопряженных связей (это предположение довольно хорошо выполняется, поскольку потенциал ионизации n -электронов слабо зависит от числа π -электронов ⁴³), то энергия $n \rightarrow \pi^*$ -перехода дается выражением $E_{n\pi^*} = \epsilon_{\pi^*} - \epsilon_n$, где ϵ_{π^*} — энергия нижней вакантной π -орбитали. Для полиеновых молекул с заместителем, содержащим n -электроны (например $O=CH-(CH=CH)_{(N/2)-1}-H$), пренебрегая влиянием гетероатома на π -систему имеем $\epsilon_{\pi^*} = \alpha + 2\beta \cos[j\pi/(N+1)]$ с $j = N/2 + 1$ ²⁸. Тогда ⁴⁴:

$$E_{n\pi^*} = 2\beta \cos \frac{(N+2)\pi}{2(N+1)} + \alpha - \epsilon_n = \Delta I_n + 2|\beta| \sin \frac{\pi}{2(N+1)}, \quad (20)$$

где ΔI_n — некоторый параметр, по порядку величины равный разности потенциалов ионизации p -электронов атома S и n -электронов. Из сравнения (19) и (20) видно, что с ростом N энергия $\pi\pi^*$ -состояний убывает в среднем в два раза медленнее, чем энергия $\pi\pi^*$ -состояний. Так как при малых N энергия $\pi\pi^*$ -состояний меньше, чем $\pi\pi^*$ -состояний ^{4, 41}, то с ростом N должна произойти инверсия уровней. Этот результат ⁴⁴ явился одним из исходных положений построения систематики молекул.

Более строгий анализ ²³ с учетом взаимодействия электронов и конфигурационного взаимодействия подтверждает этот вывод, но показывает, что ситуация несколько сложнее. Из формул (17) и (18) видно, что энергия перехода определяется двумя слагаемыми (величина A_{ik} для $\pi\pi^*$ -состояний мала, см. ниже). Первое слагаемое, $\epsilon_{\pi^*} - \epsilon_n$, ведет себя с ростом N в соответствии с формулой (20). Интеграл кулоновского взаимодействия $J_{n\pi^*}$ также уменьшается с ростом N , поскольку возрастает делокализация π -электронов. Эти два слагаемых входят в выражения с разными знаками, и поэтому возможны различные варианты изменения энергии $n \rightarrow \pi^*$ -переходов с ростом N : уменьшение энергии, независимость энергии от N и, наконец, увеличение энергии. Все эти возможности реализуются на примере молекул полиенкетонов (рис. 2)

с различными значениями N . Сделанный выше вывод о возможности инверсии $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний с ростом N при этом остается в силе; уточняется лишь значение N , при котором она произойдет.

Величина синглет-триплетного расщепления $\pi\pi^*$ -состояний значительно меньше соответствующего значения для $\pi\pi^*$ -состояний. Это обусловлено тем, что в выражении для обменного интеграла $A_{\pi\pi^*}$ входят только обменные интегралы χ , значение наибольшего из которых (одноцентрового) составляет ~ 1 эв. Кроме того, уменьшение значения $A_{\pi\pi^*}$ по сравнению с $A_{\pi\pi}$ обусловлено пространственной разделенностью n - и π -электронов. Вычисления^{22-24, 40-52}, согласующиеся с экспериментом^{4, 41}, дают для величины S — T -расщепления $\pi\pi^*$ -состояний значение $\sim 0,2$ — $0,5$ эв.

На рис. 3 приведены теоретически вычисленные значения энергии $S_{\pi\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $S_{\pi\pi}$ и $T_{\pi\pi}$ -состояний для молекул $H-(CH=CH)_N-CH=O$ ²³. Видно, что существует пять различных вариантов (типов) относительного расположения электронных состояний. Аналогичным образом обстоит дело и в случае ароматических кетонов (рис. 4). Подобные диаграммы уровней энергии получены теоретически^{23, 24, 52} и экспериментально²⁻⁴ для азаароматических и нитросоединений, хинонов и тиокетонов. Все эти результаты свидетельствуют о существовании пяти различных типов относительного расположения S - и T -состояний $\pi\pi^*$ и $\pi\pi$. Впервые разделение молекул на пять типов по относительному расположению состояний сделано в работе⁵³.

Изменение относительного положения $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi$ -состояний при введении в молекулу электронодонорных заместителей обусловлено изменением энергии $\pi\pi^*$ - состояний и $\pi\pi$ -состояний с трансформацией последних в πl , π^* -состояния. Изучению вопроса о положении πl , π^* -состояний по сравнению с $\pi\pi^*$ -состояниями исходных незамещенных углеводов посвящено много теоретических работ^{24, 28, 29, 52, 54}. Общим является вывод о том, что введение l -орбиталей в систему π -сопряжения приводит к уменьшению энергии нижних $\pi\pi^*$ - (точнее, πl , π^* -) состояний. Это уменьшение тем существеннее, чем меньше потенциал ионизации l -электронов и чем меньше длина цепи сопряженных связей^{29, 52}. Влияние замещения уменьшается с ростом длины цепи сопряжения углеводородной части молекулы. В этом, в частности, проявляется тот факт, что не существует резкой границы между $\pi\pi^*$ - и $\pi l, \pi^*$ -состояниями в отличие от состояний $\pi\pi^*$ и $\pi\pi$.

Важным спектроскопическим признаком $\pi l, \pi^*$ -состояний является пониженная по сравнению с $\pi\pi^*$ -состояниями ароматических углеводов величина S — T -интервала, которая составляет $0,7$ — $0,8$ эв^{25-29, 52, 54}, но все-таки превышает величину S — T -интервала $\pi\pi^*$ -состояний. Это понижение объясняется вкладом $l\pi^*$ -конфигураций в волновые функции возбужденных состояний и пространственной разделенностью l - и π -орбиталей, что приводит к уменьшению величины A_{ik} в (17)^{29, 54, 55}. Все сказанное имеет силу и для $\pi, \pi\pi^*$ -состояний³⁰.

Введение электронодонорных групп в молекулу приводит к увеличению энергии $\pi\pi^*$ -состояний. Простейшее объяснение этого эффекта^{46, 56} заключается в том, что при введении l -орбиталей в систему π -сопряжения происходит возрастание уровня энергии π^* -орбитали. Вычисления по методу ППП²⁴ показывают, что определенный вклад в увеличение энергии $\pi\pi^*$ -состояний дает и изменение кулоновского взаимодействия электронов. На рис. 5 приведена вычисленная по методу ППП схема электронных состояний молекулы нитробензола и его аминозамещенных²⁴. Видно, что введение l -электронов действительно приводит к росту энергии $\pi\pi^*$ -состояний, причем величина эффекта зависит от поло-

жения заместителя. Многочисленные примеры влияния электронодонорных заместителей на относительное положение $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -($\pi l, \pi^*$ -) состояний можно найти в⁴. Введение в молекулу заместителей с ν -орбиталями должно приводить к уменьшению энергии $\pi\pi^*$ -состояний⁵², но этот вопрос исследован недостаточно.

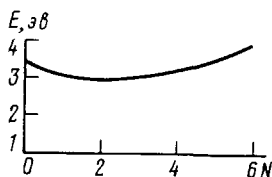


Рис. 2

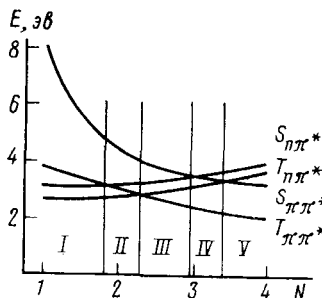


Рис. 4

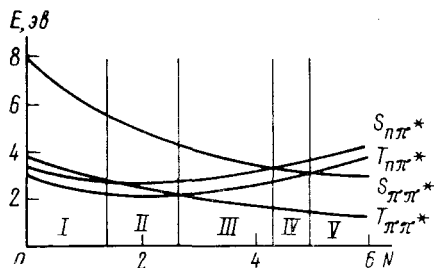


Рис. 3

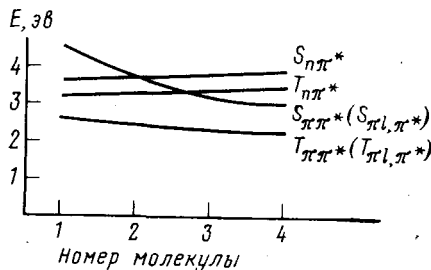


Рис. 5

Рис. 2. Зависимость энергии $S_{\pi\pi^*}$ -состояния молекул $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_N-\text{HC}=\text{O}$ от N

Рис. 3. Пять типов относительного расположения электронных состояний молекул $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_N-\text{HC}=\text{O}$

Рис. 4. Относительное расположение электронных состояний молекул $(\text{Ph})_N-\text{HC}=\text{O}$

Рис. 5. Электронные состояния молекул нитробензола (1), пара-нитроанилина (2), мета-нитроанилина (3) и орто-нитроанилина (4)

Нельзя не отметить еще одного фактора, влияющего на относительное положение $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний. Им является водородная связь или образование комплексов с протонными растворителями (в предельном случае протонирование молекул). Образование водородной связи (протонирование) приводит к связыванию n -электронов, увеличению значения I_n в (15) и, как следствие этого, к резкому возрастанию энергии $\pi\pi^*$ -состояний вплоть до изменения относительного расположения уровней, соответствующих $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниям^{57, 58}.

В заключение назовем отличительные признаки $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний, которые позволяют различать их экспериментально. Энергия $\pi\pi^*$ -состояний резко уменьшается с ростом длины цепи сопряженных связей. Энергия $\pi\pi^*$ -состояний при этом либо уменьшается значительно слабее, либо не уменьшается, либо даже возрастает. Величина $S-T$ -расщепления $\pi\pi^*$ -состояний составляет ≥ 1 эв и значительно превышает величину $S-T$ -расщепления $\pi\pi^*$ -состояний ($\sim 0,2-0,5$ эв). Величина

S — T -расщепления $\pi l, \pi^*$ - (π, π^* -) состояний имеет промежуточное значение. При введении l -электронов в молекулу происходит существенное возрастание энергии πl^* -состояний и уменьшение энергии πl^* -состояний (с трансформацией их в $\pi l, \pi^*$ -состояния). Образование водородной связи (протонирование) приводит к сильному возрастанию энергии πl^* -состояний и может вызвать инверсию уровней. Наиболее существенным из изложенного является вывод о существовании пяти типов относительного расположения S - и T -, πl^* - и πl^* -состояний. Реализация того или иного типа зависит от перечисленных факторов.

V. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

Спин-орбитальное взаимодействие (спин-орбитальная связь) электронных состояний характеризуется значением матричного элемента $\langle i | H_{so} | f \rangle$, где $|i\rangle$ и $|f\rangle$ — электронные волновые функции состояний различной мультиплетности. Оператор спин-орбитального взаимодействия имеет вид⁵⁹:

$$H_{so} = \frac{1}{2c^2} \sum_q \sum_i \frac{Z_q}{r_{qi}^3} (\hat{l}_{iq} \cdot \hat{S}_i), \quad (21)$$

где c — скорость света, Z_q — эффективный заряд ядра q , r_q — расстояние между этим ядром и электроном i , \hat{l}_{iq} , \hat{S}_i — операторы орбитального и спинового моментов электрона. В круглые скобки в (21) заключено скалярное произведение векторных операторов \hat{l}_{iq} и \hat{S}_i . В приближении (21), по поводу обоснования которого см.⁶⁰, оператор H_{so} является одноэлектронным. В соответствии с этим отличными от нуля являются матричные элементы конфигураций, входящих в $|i\rangle$ и $|f\rangle$, которые отличаются только одной спин-орбиталью⁶¹. В этом состоит одно из правил отбора для матричных элементов оператора H_{so} , из которого следует, что, например, πl^* -состояния не связаны спин-орбитальным взаимодействием с σ^* -состояниями, в то время как πl^* -состояния могут быть связаны с πl^* -состояниями.

Учитывая правила действия операторов проекций спинового момента на спиновые функции⁶², для случая взаимодействия синглетной возбужденной конфигурации S_{ik} (переход электрона с i -й орбитали конфигурации основного состояния на k -ю вакантную орбиталь) и трех триплетных конфигураций T_{ik}^0 , T_{ik}^{+1} , T_{ik}^{-1} с проекциями полного спинового момента на ось z равными 0 и ± 1 , после интегрирования по спиновым переменным можно получить^{63, 64}:

$$\begin{aligned} \langle S_{ik} | H_{so} | T_{ik}^0 \rangle &= -\langle k | H_{so}^z | k' \rangle, \\ \langle S_{ik} | H_{so} | T_{ik}^{+1} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle k | H_{so}^x | k' \rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} \langle k | H_{so}^y | k' \rangle, \\ \langle S_{ik} | H_{so} | T_{ik}^{-1} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \langle k | H_{so}^x | k' \rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} \langle k | H_{so}^y | k' \rangle, \end{aligned} \quad (22)$$

где, например, $H_{so}^z = \frac{1}{4c^2} \sum_q \frac{Z_q}{r_{iq}^3} \hat{l}_{iqz}$, \hat{l}_{iqz} — оператор проекции орбитального момента на ось z . Интегрирование в (22) проводится по координатам одного электрона.

Подобными формулами выражаются матричные элементы и для случая взаимодействия S_{ik} -конфигураций с T_{jk} -конфигурациями и конфигу-

рации основного состояния с триплетными конфигурациями. При использовании многоконфигурационной аппроксимации волновых функций выражение для $\langle i | H_{so} | f \rangle$ содержит суммы матричных элементов вида (22) с коэффициентами, определяющими вклад соответствующих конфигураций в $|i\rangle$ и $|f\rangle$.

Если молекулярные орбитали $|k\rangle$ и $|k'\rangle$ имеют вид ЛКАО, то расчет матричных элементов (22) сводится к отысканию результата действия операторов \hat{l}_x , \hat{l}_y , \hat{l}_z на атомные орбитали и вычислению одно-, двух- и трехцентровых интегралов электронно-ядерного взаимодействия. Отметим, что обычно абсолютные величины одноцентровых интегралов (если они не обращаются в нуль тождественно) больше, чем двухцентровых интегралов, абсолютные величины двухцентровых больше, чем трехцентровых.

Во многих интересных случаях систему координат можно выбрать таким образом, чтобы отличным от нуля был один из матричных элементов (22). Пусть это будет матричный элемент оператора H_{so}^z . Результат действия операторов \hat{l}_x , \hat{l}_y и \hat{l}_z на p -функции легко найти, используя явный вид этих операторов¹³ и атомных орбиталей (13):

$$\hat{l}_z p_z = 0, \quad \hat{l}_z p_x = i p_y, \quad \hat{l}_z p_y = -i p_x. \quad (23)$$

В этих выражениях оператор \hat{l}_z и p -функции заданы на одном и том же центре. Действие операторов \hat{l}_x , \hat{l}_y , \hat{l}_z на s -функции обращает их в нуль, поскольку эти функции являются собственными функциями операторов \hat{l}_x , \hat{l}_y , \hat{l}_z с собственным значением, равным нулю. В случае, если операторы и функции заданы на различных центрах, могут быть получены аналогичные формулы⁶⁴.

Перейдем к рассмотрению конкретных случаев. При взаимодействии $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний плоских молекул матричный элемент $\langle \pi_k^* | H_{so}^z | \pi_k^* \rangle$ (а только он и может быть отличен от нуля, если ось z перпендикулярна плоскости молекулы) выражается через одно-, двух- и трехцентровые интегралы, содержащие только p_z — ($2p_z$ — в случае ароматических углеводородов) атомные функции. Одноцентровые интегралы тождественно обращаются в нуль вследствие первой из формул (23). Двухцентровые интегралы также равны нулю^{59, 64}. Единственными не равными нулю в данном случае являются трехцентровые интегралы⁵⁹, величина которых мала вследствие малого перекрывания $2p_z$ -функций различных атомов и быстрого ($\sim r^{-3}$) убывания энергии взаимодействия с ростом межатомного расстояния. Вычисления, проводившиеся с учетом и других членов оператора спин-орбитального взаимодействия, не приведенных в (21), дают для энергии спин-орбитальной связи $\pi\pi^*$ -состояний величину $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$ ⁶⁵. Такой же порядок имеют матричные элементы спин-орбитального взаимодействия $\pi\pi^*$ -состояний, поскольку в качестве орбиталей k и k' и в этом случае фигурируют π^* -орбитали. Отметим, что спин-орбитальное взаимодействие $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$ должно считаться малым.

Однако даже и это значение спин-орбитального взаимодействия $\pi\pi^*$ -состояний реализуется не всегда. Матричные элементы оператора H_{so} для обладающих элементами симметрии молекул подчиняются правилам отбора, достаточно полное изложение которых можно найти в⁴¹. Для наших целей важно отметить, что в силу свойств симметрии нижнее триплетное состояние многих ароматических углеводородов не связано спин-орбитальным взаимодействием с основным электронным состоянием⁴¹. Этот вывод имеет важное значение для понимания механизма T — S -конверсии в ароматических углеводородах.

В случае $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний различной мультиплетности матричный элемент $\langle k | H_{so}^z | k' \rangle$ в качестве $|k\rangle$ будет содержать волновую функцию орбитали n -электрона, а в качестве $|k'\rangle$ — π -электрона. Выберем систему координат таким образом, чтобы ось x была перпендикулярна плоскости молекулы, а ось симметрии волновой функции n -орбитали (в одноцентрковой аппроксимации) совпадала с осью y . Используя вторую из формул (23), легко получить:

$$\langle S_{n\pi^*} | \hat{H}_{so} | T_{\pi\pi^*} \rangle \cong -ic_{k'n}b \frac{1}{4c^2} \left[np_y np_y \left| \frac{Z_n}{r^3} \right| \right], \quad (24)$$

где $c_{k'n}$ — коэффициент разложения π -орбитали k' на атоме, содержащем n -электроны. Одноцентрковый интеграл $\left[np_y np_y \left| \frac{Z}{r^3} \right| \right]$ описывает взаимодействие электронной плотности $|np_y(r)|^2$ с ядром атома с n -электронами, которое имеет эффективный заряд Z . Другими интегралами в (24) пренебрегается (см. ниже). Точно такое же выражение, но с обратным знаком можно получить для матричного элемента $\langle S_{\pi\pi^*} | H_{so} | T_{n\pi^*} \rangle$.

Интеграл в формуле (24) можно вычислить аналитически, что приводит к выражению: $\frac{1}{3}Z^4n^{-3}$, где n — главное квантовое число p -орбитали. Используя в качестве Z слейтеровские заряды ядер и значения $c_{k'n}$, получающиеся в расчетах π -МО в каком-либо из приближений, можно вычислить значение (24). Такие вычисления^{24, 60, 63, 66–70} показывают, что энергия спин-орбитального взаимодействия $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний различной мультиплетности превышает $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ в случае молекул, содержащих атомы N, O, S, и $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ в молекулах с тяжелыми атомами (Вг, I).

Одноцентрковый интеграл $\left[np_y np_y \left| \frac{Z}{r^3} \right| \right]$ фигурирует в теории атомных спектров, где через него выражается константа мультиплетного расщепления ζ , равная $\frac{1}{6}c^{-2}Z^4n^{-3}$ ⁷¹. Используя это обстоятельство, матричный элемент (24) можно записать в виде:

$$\langle S_{n\pi^*} | H_{so} | T_{\pi\pi^*} \rangle = -ic_{k'n}b \frac{\zeta}{2}. \quad (25)$$

Вычисления, проведенные по формуле (25) с использованием экспериментальных значений ζ , приводят к величинам спин-орбитальной связи $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний, хорошо согласующимся с полученными по формуле (24). Учет делокализации n -электронов, двухцентрковых интегралов в выражении для матричных элементов, и использование многоконфигурационных волновых функций²⁴ не приводит к существенному изменению приведенных оценок.

Порядок матричного элемента в формуле (24) может быть определен, правда с небольшой точностью и при некоторых дополнительных предположениях, из данных по временам жизни $T_{n\pi^*}$ -состояний⁷². Полученные таким образом «экспериментальные значения» спин-орбитальной связи $T_{n\pi^*}$ - и $S_{n\pi^*}$ -состояний хорошо согласуются с результатами вычислений⁷³.

Формула (24) получена в предположении, что молекула содержит только одну пару n -электронов. В более сложных случаях выражение для матричного элемента $\langle S_{n\pi^*} | H_{so} | T_{\pi\pi^*} \rangle$ содержит суммирование по

различным (эквивалентным) атомам с n -электронами. При этом возможна ситуация, когда одноцентровые интегралы взаимно уничтожаются и величина матричного элемента станет малой. На самом деле это не так. Вследствие небольшой величины расщепления $\pi\pi^*$ -состояний (в данном случае $S_{\pi\pi^*}$) электронно-колебательное взаимодействие с неполносимметричными колебаниями приводит к их практически полному смешиванию³³. При этом оказывается, что порядок величины матричного элемента не зависит от симметрии волновых функций n -электронов.

Из сказанного следует очень важный вывод о том, что спин-орбитальное взаимодействие состояний различной орбитальной природы ($\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$) более чем в тридцать раз превышает спин-орбитальное взаимодействие состояний одинаковой орбитальной природы. Для отношения квадратов модулей этих величин, которые фигурируют во всех приложениях, имеем значение 10^3 — 10^4 в случае молекул, содержащих атомы N, O, S, и более 10^4 для молекул с атомами галогенов и другими тяжелыми атомами. Этот вывод был сделан в работе⁷² для молекул ароматических азидов на основе измерения времен жизни $T_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний и теоретического исследования молекул азидов, карбонилпроизводных тиокарбонильных и нитросоединений, проведенного в работе⁶². Причина такого сильного отличия величины спин-орбитальной связи состояний понятна из изложенного и заключается в том, что в случае взаимодействия $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний в матричный элемент входят одноцентровые интегралы, в случае же взаимодействия состояний одинаковой орбитальной природы — только трехцентровые интегралы.

Можно сформулировать следующее общее утверждение: если орбитали $|k\rangle$ и $|k'\rangle$ (или одна из них) в своем разложении по атомным орбиталям содержат различные p -функции, то в выражение для одного из матричных элементов (22) входят не равные нулю одноцентровые интегралы. Величина такого матричного элемента в общем случае относительно велика и быстро возрастает с ростом зарядов ядер атомов, входящих в молекулу.

Кратко остановимся на случае других электронных состояний. Матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия $\pi\pi^*$ - и $\sigma\pi^*$ - (или $\pi\sigma^*$)-состояний ароматических молекул содержат не равные нулю одноцентровые интегралы, что приводит к большим значениям энергий взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие составляет 2 — 5 см^{-1} для молекул ароматических углеводородов^{64, 65, 74} и превышает 10 см^{-1} для их замещенных, содержащих атомы с зарядом ядер большим, чем заряд атома углерода. Также велико спин-орбитальное взаимодействие $\sigma\sigma^*$ -состояний, что является одной из причин малого квантового выхода флуоресценции алифатических молекул⁶⁴.

Особое место занимают молекулы, содержащие π -электроны и имеющие неплоское строение. Типичным представителем таких молекул являются молекулы многих ароматических и ненасыщенных аминов, атомы азота которых находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Как уже говорилось в гл. III, в таких молекулах орбитали, соответствующие π -орбиталям плоской конфигурации, содержат небольшую примесь σ -орбиталей, и в разложение их входят в общем случае не только p_z -функции, но и (с небольшим весом) другие p -функции. В соответствии с этим матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия S_0 , $S_{\pi\pi}$, $\pi\pi^*$ - и $T_{\pi\pi}$, $\pi\pi^*$ -состояний содержат одноцентровые интегралы и их величина по оценкам³⁶ приближается к 1 см^{-1} , т. е. имеет промежуточное значение между аналогичными величинами для $\pi\pi^*$ -состояний и $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний. При образовании аминами комплексов с электро-

ноакцепторными системами (протонами) вклад $l\pi^*$ конфигураций в возбужденные состояния уменьшается; вместе с ним уменьшается и спин-орбитальное взаимодействие⁷⁵. Это отражается на люминесцентных свойствах аминов⁷⁶.

Все сказанное имеет силу и для неплоских молекул с v -орбиталями, но до сих пор расчетов спин-орбитального взаимодействия в них не производилось.

Спин-орбитальное взаимодействие $\pi l, \pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояний несколько меньше, чем для $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояний в молекулах, не содержащих l -электронов, что связано с пространственной удаленностью n - и l -орбиталей²⁴.

Основным выводом из рассмотренного выше является утверждение^{63, 72} о том, что спин-орбитальное взаимодействие S - и T -состояний различной орбитальной природы в плоских молекулах в тридцать и более раз превышает спин-орбитальное взаимодействие состояний одинаковой орбитальной природы. Этот вывод имеет важное значение для понимания спектрально-люминесцентных свойств молекул.

VI. РАДИАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

Радиационными переходами называются переходы между электронно-колебательными состояниями молекул, сопровождающиеся поглощением или излучением фотонов. Процесс излучения фотонов (люминесценция) может происходить без изменения мультиплетности состояний или с изменением ее. В первом случае он носит название флуоресценции, во втором — фосфоресценции.

Вероятность перехода из некоторого состояния $|i\{n\}\rangle$ в состояние $|f\{n'\}\rangle$ пропорциональна квадрату матричного элемента $\langle i\{n\}|\mathbf{r}|f\{n'\}\rangle$, где интегрирование проводится по переменным r и R , $\mathbf{r} = \sum_i \mathbf{r}_i$ — сумма радиус-векторов, характеризующих положение электронов молекулы¹³.

Для оценок вероятностей переходов, разрешенных по симметрии и мультиплетности, обычно вполне достаточно кондоновского приближения:

$$\langle i\{n\}|\mathbf{r}|f\{n'\}\rangle = d_{if}\langle\{n\}|\{n'\}\rangle, \quad (26)$$

где $d_{if} = \langle i|\mathbf{r}|f\rangle$. Второй сомножитель в (26) — фактор Франка — Кондона, который определяет интенсивность отдельных линий электронно-колебательной полосы. В случае разрешенных по мультиплетности, но запрещенных по симметрии переходов необходим выход за рамки кондоновского приближения, поскольку значение d_{if} равно нулю. Если переход происходит между основным и некоторым электронно-возбужденным состояниями, достаточно учесть зависимость от R электронной волновой функции только возбужденного состояния. При условии применимости разложения Герцберга — Теллера (9) для матричного элемента (26) имеем

$$\begin{aligned} \langle i\{n\}|\mathbf{r}|f\{n'\}\rangle &= \sum_{f' \neq f, q} d_{if'} a_{f', f}^q \langle\{n\}|\delta R_q|\{n'\}\rangle = \\ &= \sum_q d_{if}^q \langle\{n\}|\delta R_q|\{n'\}\rangle, \end{aligned} \quad (27)$$

где индексом f' нумеруются электронно-возбужденные состояния, $a_{f', f}^q$ определяется выражением (10), δR_q — отклонение координаты осциллятора q от положения равновесия. Матричные элементы $\langle i\{n\}|\mathbf{r}|f\{n'\}\rangle$

$\cdot \{n'\}$ для чисто спиновых функций различной мультиплетности равны нулю вследствие ортогональности спиновых функций. Вероятность перехода между состояниями различной мультиплетности может быть получена отличной от нуля только при учете спин-орбитального взаимодействия. Тогда по аналогии с (27) получим:

$$\langle i\{n\} | \mathbf{r} | f\{n'\} \rangle = \sum_{f' \neq f} \mathbf{d}_{if'} b_{f'f} \langle \{n\} | \{n'\} \rangle = \tilde{\mathbf{d}}_{if} \langle \{n\} | \{n'\} \rangle, \quad (28)$$

где $b_{f'f} = \langle f' | H_{so} | f \rangle (E_f - E_{f'})^{-1}$ и мультиплетность состояния $|f'\rangle$ отличается от мультиплетности состояния $|f\rangle$, но совпадает с мультиплетностью состояния $|i\rangle$. В случае необходимости при выводе формул (27) и (28) можно учесть смешивание волновой функции основного состояния $|i\rangle$ с волновыми функциями возбужденных состояний. Из сопоставления выражений (26), (27) и (28) понятно, каким образом выглядит матричный элемент перехода, запрещенного по мультиплетности и по симметрии⁷⁷, который разрешается во втором порядке теории возмущений по операторам электронно-колебательного взаимодействия (10) и H_{so} .

Переходы с поглощением фотона принято характеризовать значением силы осциллятора f , а обратные им переходы с излучением фотона — значением константы скорости радиационного распада состояния (k_r) или радиационным временем жизни $\tau = 1/k_r$. При этом под f и k_r понимают чаще всего величины, просуммированные по всем значениям $\{n'\}$ конечного терма и усредненные с бальмановским множителем по колебательным состояниям начального терма. С учетом нормированности и полноты набора колебательных волновых функций в кондоновском приближении имеем¹³:

$$f = \frac{2\omega}{3} |\mathbf{d}_{if}|^2 = \frac{2\omega}{3} (x_{if}^2 + y_{if}^2 + z_{if}^2), \quad (29)$$

$$k_r = \frac{4\omega^3}{3c^3} |\mathbf{d}_{if}|^2 = \frac{4\omega^3}{3c^3} (x_{if}^2 + y_{if}^2 + z_{if}^2), \quad (30)$$

где ω — частота, соответствующая максимуму электронно-колебательной полосы, c — скорость света, $x_{if} = \langle i | x | f \rangle$ и т. д. Выражения (29) и (30) относятся к случаю невырожденных состояний. Для запрещенного по мультиплетности перехода в формулы (29) и (30) необходимо подставить значение \mathbf{d}_{if} , определяемое формулой (28). Из (29) и (30) следует полезное соотношение: $k_r = \frac{\omega^3}{1,5} f \text{ сек}^{-1}$ (если ω берется в см^{-1}). В случае запрещенных по симметрии переходов, в предположении, что положение равновесия осцилляторов q , которыми индуцируется переход, в состояниях $|i\rangle$ и $|f\rangle$ совпадает, для низких температур имеем:

$$f = \frac{2\omega}{3} \sum_q |\mathbf{d}_{if}^q|^2 (2\mu_q \omega_q)^{-1}, \quad (31)$$

$$k_r = \frac{4\omega^3}{3c^3} \sum_q |\mathbf{d}_{if}^q|^2 (2\mu_q \omega_q)^{-1}, \quad (32)$$

где μ_q и ω_q — приведенная масса и частота осциллятора q . Отметим, что значения f и k_r для запрещенных по симметрии переходов зависят от температуры.

Рассмотрим характерные значения f и k_r . Начнем с разрешенных по симметрии синглет-синглетных переходов. В случае переходов $\pi \rightarrow \pi^*$

матричный элемент d_{if} равен $\sqrt{2}\langle\pi_i|\mathbf{r}|\pi_f^*\rangle$, где π_i и π_f^* — молекулярные орбитали, между которыми происходит электронный переход. Из соображений симметрии отличны от нуля матричные компоненты вектора \mathbf{r} , лежащих в плоскости молекулы. Отсюда следует, что переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ поляризованы в плоскости молекулы. Значения матричных элементов $|\langle\pi_i|\mathbf{r}|\pi_f^*\rangle|$ относительно велики (~ 2 а. е.). В соответствии с формулой (29) значения f составляют $\sim 0,1$ ^{37-39, 78-80}. Для больших сопряженных молекул типа красителей значения f могут быть близки к единице или даже превышать ее. Из формулы (30) можно получить, что значения k_r для $S_{\pi\pi^*}$ -состояний составляют $\sim 10^8-10^7$ сек⁻¹, а радиационные времена жизни равны $\sim 10^{-8}-10^{-7}$ сек. В молекулах красителей значение k_r может оказаться близким к 10^9 сек⁻¹⁴¹. Синглет-синглетные $n \rightarrow \pi^*$ -переходы разрешены во многих молекулах азаароматических соединений, где n -орбиталь имеет вклад $2s$ -атомной функции. Матричный элемент перехода содержит при этом не равные нулю одноцентровые интегралы $[2s2p_z|z]$, значение которых может быть вычислено⁹ и составляет ~ 1 а. е. Вычисления⁸⁰⁻⁸² дают для величины f в азилах значение $\sim 5 \cdot 10^{-3}-10^{-2}$ и значение k_r для $S_{n\pi^*}$ -состояний $\sim 10^6$ сек⁻¹. Эти величины согласуются с экспериментом⁴¹. Разрешенные $n \rightarrow \pi^*$ -переходы поляризованы перпендикулярно плоскости молекулы. Полностью аналогичен механизм $\sigma \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходов в ароматических углеводородах. Они имеют значения f такого же порядка и поляризованы перпендикулярно плоскости молекулы⁷⁸.

В молекулах карбонильных, тиокарбонильных и нитросоединений, где n -орбитали имеют p -характер, а также в некоторых азилах синглет-синглетные переходы $n \rightarrow \pi^*$ в кондоновском приближении запрещены по симметрии. Для вычисления их вероятности необходим учет электронно-колебательного взаимодействия. Учитывая, что в формуле (28) значение $(2\mu_0\omega_0)^{-1} \sim 10^{-4}$ и a_{if} такого же порядка⁷⁰, можно получить, что значения f и k_r для запрещенных по симметрии переходов $n \rightarrow \pi^*$ составляют соответственно $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ и $\sim 10^5$ сек⁻¹^{81, 83, 84}. Поляризация этих переходов определяется поляризацией переходов, из которых заимствуется интенсивность, и может быть различной^{83, 85}. Вероятность запрещенных по симметрии $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов близка к вероятности разрешенных $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в азилах^{41, 86, 87}.

Синглет-триплетные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ разрешаются вследствие спин-орбитального взаимодействия $T_{\pi\pi^*}$ -состояний с $S_{\pi\pi^*}$, $S_{\pi\sigma^*}$, $S_{\pi\pi^*}$ и $S_{n\pi^*}$ (при наличии в молекуле n -электронов) состояниями и S_0 -состояния с $T_{\pi\pi^*}$, $T_{\pi\sigma^*}$, $T_{\pi\pi^*}$ и $T_{n\pi^*}$ -состояниями. Величина спин-орбитальной связи состояния $T_{\pi\pi^*}$ с состояниями $S_{\pi\pi^*}$, $S_{\pi\sigma^*}$ и $S_{n\pi^*}$ относительно велика (см. гл. V), но силы осцилляторов переходов $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi^*}$, $S_0 \rightarrow S_{\pi\sigma^*}$ и $S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}$ малы. Силы осцилляторов переходов $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi^*}$ велики, но спин-орбитальная связь $T_{\pi\pi^*}$ и $S_{\pi\pi^*}$ -состояний мала. Отсюда следует, что члены суммы (28) в случае переходов содержат малый множитель и значение \tilde{d}_{if} мало. Ситуация не меняется, если учесть взаимодействие S_0 -состояния с T -состояниями. Вычисления^{88, 89} дают для $S-T$ -переходов значения f и k_r , равные соответственно $\sim 10^{-7}-10^{-8}$ и $\sim 10-1$ сек⁻¹. Радиационное время жизни $T_{\pi\pi^*}$ -состояний составляет, следовательно, $\sim 0,1-1$ сек, т. е. они являются относительно долгоживущими (см. ниже). В случае $S-T$ -переходов, запрещенных по симметрии, время жизни $T_{\pi\pi^*}$ -состояний возрастает на порядок^{41, 77}. Экспериментально показано^{90, 91, 96}, что $T_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ -переходы в ароматических углеводородах поляризованы почти перпендикулярно плоскости молекулы, и значение k_r , следовательно, определяется спин-орбитальным взаимодействием $\pi\pi^*$ -состояний с $\sigma\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -состояниями.

Синглет-триплетные переходы $n \rightarrow \pi^*$ разрешаются за счет спин-орбитального взаимодействия $T_{n\pi^*}$ -состояний с $S_{\pi\pi^*}$ - и S_0 -состояниями; его энергия превышает $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Поскольку величина f для синглет-синглетных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ также велика, время жизни $T_{n\pi^*}$ -состояний должно быть мало. Вычисления^{68-68, 89} дают для $S_0 \rightarrow T_{n\pi^*}$ -переходов значение $f \sim 10^{-5}$, а для $T_{n\pi^*}$ -состояний $k_r \sim 10^3 - 10^2 \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, $T_{n\pi^*}$ -состояния являются относительно короткоживущими. Вследствие того, что $S_0 \rightarrow T_{n\pi^*}$ -переходы заимствуют интенсивность у переходов $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi^*}$, они поляризованы в плоскости молекулы. Эти результаты соответствуют эксперименту^{41, 72}.

Вероятность $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi^*}$ и $S_0 \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -переходов в замещенных углеводородах обычно превышает вероятность длинноволновых $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в незамещенных ароматических углеводородах. В случае $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi^*}$ -переходов это обусловлено тем, что введение заместителя нередко приводит к снятию запрета по симметрии²⁹. В случае $S \rightarrow T$ -переходов возрастание вероятности обусловлено уменьшением энергии $o\pi^*$ - и πo^* -состояний (уменьшением величины $E_j - E_r$ в (28)), ростом энергии спин-орбитальной связи состояний, поскольку заряд ядер заместителей больше заряда ядра атома углерода (см. гл. V) и, как, например, в случае многих молекул аминов, неплоскостным строением молекул²⁶. Особенно сильно возрастает вероятность $S \rightarrow T$ -переходов в галогензамещенных, где значение k_r -состояний $T_{\pi\pi^*}$ составляет $\sim 10 - 10^2 \text{ сек}^{-1}$. Все сказанное имеет силу и для молекул с v -орбиталями, но теоретического рассмотрения этого случая, за исключением работы³⁰, не проводилось: экспериментально он исследован в⁹².

Кратко остановимся на вопросе о колебательной структуре полос поглощения и люминесценции. Этот вопрос довольно подробно исследован экспериментально⁹³⁻¹⁰⁵ и теоретически¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. В гармоническом и кондоновском приближениях вероятность перехода из нулевого колебательного состояния $|0\rangle$ с возбуждением n -колебательного состояния какого-либо нормального осциллятора молекулы пропорциональна квадрату фактора Франка — Кондона:

$$|\langle 0 | n \rangle|^2 = e^{-\gamma} \gamma^n (n!)^{-1}, \quad (33)$$

где $\gamma = 0,5 \Delta^2 \mu \omega$, Δ — изменение положения равновесия нормальной координаты этого осциллятора, ω и μ — частота и масса осциллятора. Формула (33) во многих случаях удовлетворительно описывает распределение интенсивностей линий в колебательных прогрессиях^{98, 106, 108}. Известны, однако, примеры, когда необходим выход за рамки кондоновского приближения^{99, 100}.

Для наших целей важно отметить следующие два обстоятельства. Во-первых, колебательная структура полос флуоресценции и фосфоресценции, обусловленных переходами одинаковой орбитальной природы, мало различается^{41, 95, 106}. Это означает, что геометрические характеристики молекулы в $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниях или в $S_{n\pi^*}$ - и $T_{n\pi^*}$ -состояниях близки. Из данных⁹⁵ следует, что параметр γ в спектрах флуоресценции и фосфоресценции ароматических молекул отличается не более, чем на $\sim 30\%$. Во-вторых, колебательная структура полос, обусловленных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, резко отличается от колебательной структуры полос $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Это означает, что пространственная структура молекул в $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояниях заметно различается. Так, в карбонильных соединениях и полосах $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов наиболее активны колебания ароматических колец с $\gamma \sim 1$, а в полосах $n \rightarrow \pi^*$ -переходов — валентные колебания группы $C=O$ ^{93, 94, 99-101} с $\gamma \gg 1$. В случае тиокарбонильных соединений вместо колебаний группы $C=O$ фигурируют колебания

группы $C=S^{102}$, а в случае нитросоединений — симметричные валентные колебания группы NO_2^{105} . В азаароматических соединениях в полосах $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов активны колебания ароматических колец, а в полосах $n \rightarrow \pi^*$ -переходов — колебания угла



$^{96, 97, 103, 104}$. Такое от-

личие колебательной структуры полос обусловлено природой переходов и свидетельствует, в частности, о локализованной природе $n \rightarrow \pi^*$ -переходов.

Колебательная структура полос поглощения и люминесценции, связанных с $\pi l, \pi^*$ - и $\pi, \pi l^*$ -состояниями, обычно значительно более размыта, чем в случае полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов^{26, 27}. Это объясняется вкладом $l\pi^*$ -(πl -)конфигураций в волновые функции возбужденных состояний и, как следствие этого, изменением длин связей и углов между ними в группе с l - или π -орбиталями^{29, 30}. Вклад указанных конфигураций уменьшается с ростом длины цепи сопряженных связей и в триплетных состояниях по сравнению с синглетными. В соответствии с этим колебательная структура менее размыта в спектрах фосфоресценции и у молекул с большим числом π -электронов²⁶.

Отметим, что даже в очень сложных молекулах значение γ заметно отлично от нуля для небольшого числа (1—3) осцилляторов^{93—108}. В большинстве ароматических молекул наиболее высокочастотные колебания $C-H$ -связей неактивны и, следовательно, значения γ для них близки к нулю. Все эти данные имеют большое значение для рассмотрения процессов безызлучательной конверсии (см. гл. VII).

Итак, радиационное время жизни $S_{\pi\pi^*}$ -состояний в наиболее характерных случаях составляет $\sim 10^{-7}—10^{-8}$ сек и на один-два порядка меньше радиационного времени жизни $S_{\pi\pi^*}$ -состояний. Радиационные времена жизни триплетных состояний находятся в обратном соотношении: время жизни $T_{\pi\pi^*}$ -состояний составляет $\sim 10^{-2}—10^{-3}$ сек и на два-три порядка меньше времени жизни $T_{\pi\pi^*}$ -расстояний. Радиационное время жизни $T_{\pi l, \pi^*}$ -состояний имеет значение, промежуточное между значениями времени жизни $T_{\pi\pi^*}$ -состояний ароматических углеводородов и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний. Колебательная структура полос $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов резко различается, что обусловлено различной пространственной структурой молекулы в $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояниях и локализованной природой $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Полосы, связанные с переходами в (из) $\pi l, \pi^*$ -($\pi, \pi l^*$ -)состояния, имеют обычно более размытую структуру, чем полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов.

Уже первые измерения квантовых выходов люминесценции¹⁰⁹ показали, что их значения почти всегда меньше единицы даже в отсутствие фотохимических реакций. Причиной этого являются процессы безызлучательной конверсии, к рассмотрению которых мы переходим.

VII. ПРОЦЕССЫ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ

Под процессами безызлучательной конверсии понимают переходы между электронными состояниями молекул, при которых энергия электронного возбуждения полностью или частично превращается в колебательную энергию системы. Процессы конверсии являются частным случаем внутримолекулярных безызлучательных переходов, которые включают также различные фотохимические процессы превращений молекул и их пренонизацию. Теоретическим исследованиям безызлучательных переходов посвящена обширная литература (см. обзоры^{110—114}). Мы здесь ограничимся рассмотрением зависимости значений констант ско-

ростей процессов конверсии от типа перехода, энергетического спектра молекулы и ее строения.

Одним из главных в теории безызлучательных переходов является вопрос о природе взаимодействия, которым обусловлен данный переход. Он непосредственно связан с вопросом о том, в какое состояние переходит молекула при электронном возбуждении. Ответ на него получен сравнительно недавно в работах ¹¹⁵⁻¹¹⁷, где показано, что при возбуждении широкополосным источником света молекула переводится в состояние, волновая функция которого не является собственной функцией полного гамильтониана системы. (Случай монохроматического) возбуждения рассматривался в работах ^{118, 119}.) Этот результат, принимавшийся до работ ¹¹⁵⁻¹¹⁷ без доказательств*, справедлив при дополнительном условии (которое выполняется в большинстве случаев), что в области возбуждения расположено одно чисто спиновое адиабатическое состояние, в которое разрешен оптический переход из основного состояния системы. Чисто спиновое адиабатическое состояние не является стационарным, поскольку его волновая функция не есть собственная функция полного гамильтониана системы, и оно может безызлучательно распадаться под действием операторов V и H_{so} . Распад может быть необратимым только в том случае, когда система в конечном состоянии имеет непрерывный (квазинепрерывный) спектр уровней энергии ^{13, 115-117}. В случае молекул в конденсированной фазе это условие всегда выполняется.

Вследствие того, что при электронных переходах в молекулах замещенных углеводов происходит заметное изменение равновесного положения (и частот) только некоторых внутримолекулярных осцилляторов (гл. VI), и иногда — некоторых локальных колебаний растворителя, отличными от нуля будут матричные элементы операторов неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия с возбуждением в конечном электронном состоянии небольшого числа осцилляторов (гл. II). Эти осцилляторы (осцилляторы, активные в безызлучательной конверсии) принимают непосредственное участие в процессе конверсии, акцептируя электронную энергию с последующей передачей ее на остальные (неактивные) моды колебаний молекулы и растворителя. Активными являются не только осцилляторы, характеристики которых отличаются в комбинирующих электронных состояниях, но и наиболее ангармонические и высокочастотные осцилляторы, расположенные в непосредственной близости к той области молекулы, где локализован электронный переход. Все эти условия сокращают число активных в безызлучательном переходе мод и делают возможной оценку констант скоростей процессов конверсии даже в сложных молекулах.

В случае низких температур ($kT < \omega$, где ω — частоты активных осцилляторов, $\omega \geq 500 \text{ см}^{-1}$), при условии, что значение константы скорости колебательной релаксации (Γ) превышает значение константы скорости конверсии, выражение для константы скорости конверсии между термами i и f имеют вид ^{121, 122}:

$$k_{nr} = \sum_{\{n\}} \Gamma | \langle i \{0\} | \hat{R} | f \{n\} \rangle |^2 \cdot \left(\Delta_{\{n\}}^2 + \frac{\Gamma^2}{4} \right)^{-1}, \quad (34)$$

где суммирование распространяется на колебательные состояния терма f , для которых $\Delta_{\{n\}} = E_{i\{0\}} - E_{f\{n\}} \leq 100 \text{ см}^{-1}$; \hat{R} — оператор сдвига уров-

* На необходимость таких доказательств впервые указано в работе ¹²⁰.

ня, определяемый выражением:

$$\hat{R} = V + H_{so} + (V + H_{so}) g_1 \hat{R} + V + H_{so} + (V + H_{so}) g_1 (V + H_{so}) + \dots, \quad (35)$$

а g_1 равно:

$$g_1 = \sum_{f' \{n'\}} \frac{|f' \{n'\} \rangle \langle f' \{n'\} |}{E_i - E_{f' \{n'\}}}.$$

Суммирование в этом выражении ведется по состояниям, не вошедшим в выражение (34). Если значение k_{nr} по (34) превышает Γ , то константа скорости конверсии равна $\Gamma/2$ ¹¹⁸.

Различают несколько видов безызлучательной конверсии. Если при переходе не происходит изменения мультиплетности состояния, процесс носит название внутренней конверсии. При изменении мультиплетности состояния процесс носит название интеркомбинационной ($S \rightarrow T$ -или $T \rightarrow S$ -) конверсии. При переходе системы в основное состояние вместо термина «конверсия» иногда употребляется термин «деградация» (внутренняя $S_1 \rightarrow S_0$ или интеркомбинационная $T \rightarrow S_0$).

На основе экспериментальных исследований сформулированы два правила, касающиеся скоростей процессов внутренней конверсии — правило Каша²⁵ и правило Ермолаева — Свешниковой^{123–125}. Первое правило утверждает, что в большинстве молекул процессы внутренней конверсии между электронно-возбужденными состояниями протекают за время, меньшее чем $\sim 10^{-11}$ сек, и заметный квантовый выход излучения ($\geq 10^{-3}$) может наблюдаться только для переходов из нижнего возбужденного состояния данной мультиплетности. Правило Ермолаева — Свешниковой утверждает, что во многих фотоустойчивых молекулах в конденсированной фазе можно пренебречь процессом конверсии между S_1 - и S_0 -состояниями по сравнению с процессами флуоресценции и конверсии.

Теория процессов внутренней конверсии в примесных ароматических молекулах развита в работе¹²⁶. Выражение для константы скорости внутренней конверсии имеет вид:

$$k_{BK} = \sum_{\{n\}} |V_{\{n\}}^{if}|^2 \Gamma (\Delta_{\{n\}}^2 + \Gamma^2/4)^{-1}, \quad (36)$$

где $V_{\{n\}}^{if}$ — матричный элемент оператора неадиабатичности, вычисленный с электронно-колебательными функциями $|i\{0\}\rangle$ и $|f\{n\}\rangle$.

Основной вклад в k_{BK} в случае переходов между $\pi\pi^*$ -($\sigma\sigma^*$ -)состояниями или между $S_{\pi\pi^*}$ -состоянием и основным состоянием молекулы дают матричные элементы, содержащие производные по координатам валентных колебаний C—H-связей (промотирующие моды¹¹³). Это обусловлено тем, что эти колебания обладают наибольшей ангармоничностью и наибольшей частотой среди всех колебаний молекулы. При пренебрежении дисперсией частот валентных колебаний C—H-связей, которая мала даже при малых n ¹¹ и быстро уменьшается с ростом n ¹²⁷, выражение для k_{BK} может быть преобразовано к виду¹²⁶:

$$k_{BK} \cong 10^{15} E_{if}^2 \sum_{v, \{n\}} |c_{vi} c_{vf}|^2 \left| \left\langle 0 \left| \frac{\partial}{\partial x_v} \right| n \right\rangle \right|^2 \prod_{v' \neq v} |\langle 0 | n_{v'} \rangle|^2 (\text{сек}^{-1}), \quad (37)$$

где E_{if} — разность электронных энергий термов i и f (в эв); суммирование по v включает все C—H-связи молекулы; c_{vi} и c_{vf} — коэффициенты разложения π -орбиталей, заселенность которых различна в состояниях $|i\rangle$ и $|f\rangle$, x_v координата валентных колебаний C—H-связей. Произ-

ведение по ν' в (37) распространяется на те колебания молекулы, характеристики которых отличаются в состояниях $|i\rangle$ и $|f\rangle$ (акцептирующие моды).

При использовании потенциала Морзе для описания колебаний С—Н-связей формулу для $|\langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle|^2$ можно преобразовать к следующему виду:

$$\begin{aligned} \left| \left\langle 0 \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| n \right\rangle \right|^2 &= \frac{\alpha^2 \Gamma^3 (2s - n + 1)}{n! \Gamma (2s - 2n) \Gamma (2s - 2n + 1) \Gamma (2s)} \cdot \eta^{2s} \rho^{-4s+2n} \times \\ &\times \left[\frac{\eta}{2\rho} F \left(-n, 2s - n + 1; 2s - 2n + 1; \frac{1}{\rho} \right) - \right. \\ &\left. - \frac{s}{2s - n} F \left(-n, 2s - n; 2s - 2n + 1; \frac{1}{\rho} \right) \right]^2, \end{aligned} \quad (38)$$

где α — параметр потенциала Морзе (~ 1 а. е.), $\eta = e^{\alpha \Delta}$, $\rho = 1/2 + \eta/2$, $\Gamma(x)$ — гамма-функция, $F(\alpha, \beta; \gamma; x)$ — гипергеометрическая функция, $s = 2D/\omega - 1/2$, D — энергия диссоциации С—Н-связи, ω — частота ее колебаний, Δ — изменение длины С—Н-связи в состоянии $|i\rangle$ по сравнению с ее значением в состоянии $|f\rangle$. Вычисление факторов Франка — Кондона $\langle 0 | n_{\nu} \rangle$ не представляет труда, поскольку значения n_{ν} невелики и можно ограничиться гармоническим приближением, когда $|\langle 0 | n_{\nu} \rangle|^2$ дается выражением (33).

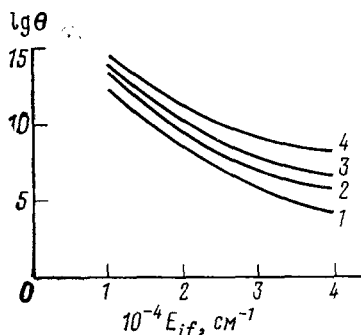


Рис. 6. Зависимость фактора θ от энергии перехода: 1 — $\Delta = 0$, 2 — $\Delta = -0,01$ а. е.; 3 — $\Delta = -0,02$ а. е., 4 — $\Delta = -0,03$ а. е.

Как уже говорилось в гл. VI, при электронных переходах в многоатомных молекулах не происходит заметного изменения длин С—Н-связей. Значение параметра γ (см. формулу (33)) для валентных колебаний С—Н-связей молекулы бензола составляет $\sim 10^{-2}$ ($\Delta = -0,014$ Å¹²⁸). С ростом числа ароматических колец молекулы значение γ быстро уменьшается и для молекул, содержащих два и более колец, не превышает $\sim 10^{-3}$ ⁹⁹. Отсюда следует, что наиболее характерным является случай, когда $\Delta = 0$.

На рис. 6 приведены графики зависимости логарифма функции $\theta = k_{\text{вк}} E_{if}^2 [\sum_{\nu} |c_{vi} c_{vf}|^2]^{-1}$ от энергии электронного перехода при различных значениях Δ для С—Н-связей и при типичных значениях $\gamma = 1$ для колебаний валентных ароматических колец с частотой ~ 1400 см⁻¹ и $\gamma = 0,5$ для деформационных колебаний с частотой ~ 400 см⁻¹. Вычисление суммы по ν не представляет труда, поскольку значения c_{vi} и c_{vf} известны для многих молекул³⁷⁻⁴⁰. По порядку величины она равна $N_{\text{С-Н}}/N^2$, где $N_{\text{С-Н}}$ — число С—Н-связей, а N — число π -электронов молекулы.

Из результатов расчета можно сделать несколько выводов. Константа скорости внутренней конверсии при $E_{if} \leq 10^4 \text{ см}^{-1}$ составляет $\geq 10^{11} \text{ сек}^{-1}$, независимо от величины Δ , и этот процесс является главным процессом распада состояния $|i\rangle$. Такое или меньшее значение E_{if} характерно для переходов между электронно-возбужденными состояниями, и приведенная оценка $k_{вк}$ является теоретическим обоснованием правила Каша. При значениях E_{if} , расположенных в интервале 10^4 — $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, константа скорости внутренней конверсии по порядку величины приближается к значениям констант скоростей разрешенных излучательных переходов. К этому случаю относится переход $S_2 \rightarrow S_1$ в молекуле азулена, для которого значение E_{if} составляет $1,4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Формула (37) дает для $k_{вк}$ этого перехода значение $\leq 10^9 \text{ сек}^{-1}$, что и приводит к известным отклонениям люминесцентных свойств этой молекулы от правила Каша¹²⁹.

При значениях $E_{if} \geq 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, что характерно для переходов между S_1 - и S_0 -состояниями многих ароматических молекул, значение $k_{вк}$ зависит не только от E_{if} , но и от величины Δ связей С—Н. Для многих молекул можно положить $\Delta = 0$; значения $k_{вк}$ для них в соответствии с рис. 6 меньше значений констант k_r радиационного распада S_1 -состояний. Величина $k_{вк}$ меньше и по сравнению с константами скоростей $S \rightarrow T$ -конверсии (см. ниже). Этот результат является теоретическим подтверждением правила Ермолаева — Свешниковой. Оно может с хорошей точностью выполняться и при несколько меньших значениях E_{if} , если выполняется одно из следующих условий: 1) если возможны быстрые ($\sim 10^{-11} \text{ сек}$) процессы $S \rightarrow T$ -конверсии между $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями; 2) если молекулы имеют узкие полосы люминесценции и значение параметра γ для их скелетных колебаний ($\gamma \leq 0,5$); 3) если излучательные времена жизни S_1 -состояний малы ($\sim 10^{-9} \text{ сек}$). Последние два условия выполняются для многих молекул красителей, у которых может наблюдаться интенсивная флуоресценция, соответствующая переходам между S_1 и S_0 -состояниями, и при $E_{if} < 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ (но $E_{if} > 10^4 \text{ см}^{-1}$).

Для небольших ароматических молекул значение Δ С—Н-связей может быть относительно велико по абсолютной величине и, что особенно важно, при $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждении может происходить уменьшение длин С—Н-связей; так, для бензола¹²⁸ и фенола¹³⁰ $\Delta \simeq -0,03 \text{ а. е.}$ Это приводит к тому, что значения $k_{вк}$ могут быть близки к значениям k_r для S_1 -состояний даже при $E_{if} \sim 4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Эти случаи являются примером отклонения от правила Ермолаева — Свешниковой. Возможно, что аналогично ведут себя и другие малоатомные молекулы (например азабензолы), для которых следует ожидать, что $|\Delta| \sim 0,03 \text{ а. е.}$ В большинстве же ароматических молекул $|\Delta| < 10^{-2} \text{ а. е.}$ ⁹⁹, и правило Ермолаева — Свешниковой для них выполняется с удовлетворительной точностью.

В работе¹²⁶ рассмотрены также процессы внутренней конверсии между $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями и между состояниями $S_{\pi\pi^*}$ и S_0 . Показано, что при значениях $E_{if} > 5000 \text{ см}^{-1}$ эти процессы протекают с меньшей скоростью, чем процессы конверсии между $\pi\pi^*$ -состояниями, поскольку валентные колебания С—Н-связей в плоских молекулах в данном случае не являются промотирующими. Этот результат получил экспериментальное подтверждение на примере молекул тиоксанта и тиоксантона¹⁰².

Вероятность синглет-триплетной конверсии очень сильно зависит от спин-орбитального взаимодействия состояний, между которыми происходит переход. Используя приведенные в гл. V оценки для спин-орбитального взаимодействия, в кондоновском приближении и в первом по-

рядке теории возмущений по оператору H_{so} для константы скорости S — T -конверсии между $\pi\pi^*$ - (или $n\pi^*$ -) состояниями в плоских молекулах можно получить выражение^{89, 131}:

$$k_{ST} \cong 10^9 \sum_{\{n\}} \prod_q |\langle 0 | n_q \rangle|^2 \text{ (сек}^{-1}\text{)}, \quad (39)$$

и для константы скорости S — T -конверсии между $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями или между $S_{n\pi^*}$ - и $T_{n\pi^*}$ -состояниями — выражение:

$$k_{ST} \cong 10^{12} \sum_{\{n\}} \prod_q |\langle 0 | n_q \rangle|^2 \text{ (сек}^{-1}\text{)}. \quad (40)$$

В (39) и (40) суммирование проводится по значениям колебательных квантовых чисел высокочастотных ($\omega > 500 \text{ см}^{-1}$) осцилляторов, характеристики которых отличаются в состояниях S и T и значения квадратов фактора Франка — Кондона для которых максимальны. Значения n_q должны удовлетворять условию минимальности величины $|E_{it} - \sum_q n_q \omega_q|$. Оценка значения k_{ST} сводится, таким образом, к вычислению факторов Франка — Кондона.

Оценку величины $|\langle 0 | n_q \rangle|^2$ можно легко найти из полуэмпирической формулы Робинсона и Фроша¹³². На этом пути получены следующие результаты⁸⁹. Значения констант скоростей S — T -конверсии между состояниями одинаковой орбитальной природы составляют 10^6 — 10^8 сек^{-1} , что не выходит за интервал изменения констант скоростей радиационного распада синглетных состояний. Характерное значение константы скорости S — T -конверсии между состояниями различной орбитальной природы составляет $\sim 10^{10}$ — 10^{11} сек^{-1} и на два-три (и более) порядка превышает значения констант скоростей радиационного распада синглетных состояний. Эти оценки позволили произвести разделение молекул на пять спектрально-люминесцентных типов^{53, 89}.

В последние годы получен богатый экспериментальный материал о пространственной структуре молекул ароматических соединений в различных электронных состояниях (см. гл. VI). Поэтому в настоящее время можно более надежно оценивать значения k_{ST} , используя для этого соотношения типа (33). Такое рассмотрение было проведено в работе¹³¹ для молекул карбонильных, тиокарбонильных, азагетероциклических и нитросоединений. Результаты этой работы подтвердили оценки значений k_{ST} , полученные в⁸⁹. При этом было показано, что спин-орбитальная связь комбинирующих состояний не является единственной причиной того, что значения k_{ST} для переходов между состояниями различной орбитальной природы в среднем на три порядка превышают значения k_{ST} переходов между состояниями одинаковой орбитальной природы и значения k_r для синглетных состояний. Дело в том, что пространственная структура молекул в $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниях, как отмечалось в гл. VI, заметно различаются. Это приводит к тому, что величина фактора Франка — Кондона для S — T -перехода между $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями заметно превышает его величину для переходов между состояниями одинаковой орбитальной природы.

Из сказанного следует важный вывод о том, что при возможности протекания S — T -конверсии между состояниями различной орбитальной природы этот процесс имеет константу скорости 10^{10} — 10^{11} сек^{-1} и подавляет флуоресценцию. В последние годы во многих экспериментальных работах путем прямых измерений для случая переходов между $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями получено значение $k_{ST} \sim 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ ^{133–135}.

Использование данных о пространственной структуре молекул в электронно-возбужденных состояниях и о структуре их энергетического спектра позволяет оценивать не только наиболее вероятный интервал значений k_{ST} , но и характер изменения значения k_{ST} с изменением строения молекулы. Так в работах ^{131, 136} показано, что вероятность $S \rightarrow T$ -конверсии между $\pi\pi^*$ -состояниями резко возрастает, если имеется состояние $T_{\pi\pi^*}$, квазивырожденное с нижним $S_{\pi\pi^*}$ -состоянием. Однако и в этом случае значение k_{ST} не превышает $\sim 10^9 \text{ сек}^{-1}$. При прочих равных условиях значение k_{ST} для перехода между $\pi\pi^*$ -состояниями тем меньше, чем меньше значения γ в формуле (33). Величина же γ уменьшается с ростом длины цепи сопряженных связей ⁹⁸; поэтому многие молекулы красителей имеют высокий квантовый выход флуоресценции.

В работе ⁷⁰ рассмотрен вопрос о влиянии высоковозбужденных $\pi\pi^*$ -состояний на вероятность $S \rightarrow T$ -конверсии между $\pi\pi^*$ -состояниями. Показано, что для содержащих атомы N, O, S молекул с умеренной величиной спин-орбитальной связи $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ -состояний эффекты электронно-колебательного смешивания $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний не приводят к чрезмерному увеличению значения k_{ST} для переходов между $\pi\pi^*$ -состояниями. Значения k_{ST} по порядку величины по-прежнему близки к значениям k_r для $S_{\pi\pi^*}$ -состояний. Однако их величина заметно уменьшается по мере роста энергетического интервала между $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями, например, с ростом длины цепи сопряженных связей, при введении в молекулу электронодонорных заместителей или при использовании протонодонорных заместителей (гл. IV). Все эти факторы, следовательно, должны приводить к возрастанию выхода флуоресценции молекул, у которых нижними S - и T -состояниями являются состояния $\pi\pi^*$ (πl , π^* ; π , πl^*).

Для молекул, содержащих атомы с большим зарядом ядра (Br, I, Cl) эффекты электронно-колебательного смешивания $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний могут приводить к тому, что значение k_{ST} между $\pi\pi^*$ -состояниями в молекулах с небольшим (≤ 10) числом электронов становится равным $\sim 10^{10} \text{ сек}^{-1}$; с ростом числа электронов это значение быстро уменьшается ⁷⁰. Таким образом, в молекулах, содержащих тяжелые атомы, флуоресценция возможна, если число π -электронов велико. Отклонения в значениях k_{ST} от общей закономерности возможны для небольших молекул и генеалогически связаны с нарушением LS -связи в тяжелых атомах.

Для молекул, у которых $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояния расположены выше нижнего $S_{\pi\pi^*}$ -состояния (см. рис. 3, 4), эффекты электронно-колебательного взаимодействия могут приводить к подавлению флуоресценции из $S_{\pi\pi^*}$ -состояний. Это обусловлено малым значением k_r для $S_{\pi\pi^*}$ -состояний и тем, что разность энергий $T_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний может быть небольшой (2000—3000 см^{-1}). По-видимому, этим объясняется отсутствие флуоресценции некоторых ароматических карбонилпроизводных (бензофенон, антрон) ¹³⁷. Ситуация, однако, осложняется тем, что указанные молекулы неплоские.

Отклонение молекулы от плоского строения приводит к смешиванию π - и σ -орбиталей, увеличению спин-орбитального взаимодействия состояний одинаковой орбитальной природы (гл. V) и росту величины k_{ST} . В качестве примера можно привести πl , π^* -состояния неплоских ароматических аминов ³⁶. Другим примером являются молекулы алифатических углеводов ⁶⁴ и уже упоминавшиеся неплоские молекулы ароматических карбонилсодержащих соединений.

Теперь мы можем вернуться к обсуждению роли процессов внутренней конверсии в распаде возбужденных состояний. На рис. 7 схемати-

чески показана зависимость константы внутренней конверсии k_{BK} от E_{if} при $\Delta\epsilon_H=0$; заштрихована область наиболее характерных значений константы скорости распада S -состояния по радиационному каналу и каналу $S \rightarrow T$ -конверсии (k) при условии, что последняя не относится к случаю $\pi\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$ -конверсии. Видно, что можно выделить три области энергии: область Каша, когда $k_{BK} > k$, переходная область $k_{BK} \sim k$ и область Ермолаева — Свешниковой, когда $k_{BK} < k$. В случае, когда возможны процессы $S \rightarrow T$ -конверсии между $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями, значение k резко возрастают, область Каша уменьшается, а область Ермолаева — Свешниковой возрастает. Ниже мы будем рассматривать случай молекул, для которых хотя бы приближенно выполняется правило Ермолаева — Свешниковой, т. е. молекулы, у которых первое синглетное возбуждение состояния имеет энергию более $\sim 1,5$ эв.

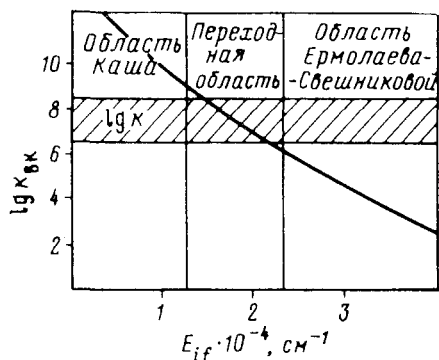


Рис. 7. Соотношение значений k_{BK} и k в зависимости от энергии перехода

Нам осталось обсудить процессы интеркомбинационной конверсии из нижнего триплетного состояния в основное, которые конкурируют с процессом фосфоресценции. Исследованию этих процессов посвящено много экспериментальных и теоретических работ (см. монографии^{8, 41}

и обзоры^{111, 112}). Несмотря на различие подходов, общим для всех теоретических работ является вывод о том, что значение константы скорости конверсии между S_0 -состояниями (k_{TS}) быстро возрастает с уменьшением разности энергий состояний^{132, 138, 139}. Этот результат, который следует уже из простейшей формулы для фактора Франка — Кондона (33), согласуется с экспериментом. Совпадения же хотя бы по порядку величины экспериментальных и теоретических значений либо вообще получить не удавалось, либо удавалось путем введения потенциальных поверхностей молекул в возбужденных состояниях, которые не могут быть признаны реалистически¹¹¹.

Сложность вычисления значений k_{TS} заключается в том, что вследствие большой величины E_{if} (≥ 1 эв) значение факторов Франка — Кондона для $T \rightarrow S_0$ -переходов мало, и члены второго и следующих порядков в формуле (35) не могут считаться пренебрежимо малыми. (В этом состоит отличие $T \rightarrow S_0$ -конверсии от $S \rightarrow T$ -конверсии.) Ситуация усугубляется также тем, что во многих молекулах ароматических соединений матричный элемент операторов спин-орбитального взаимодействия нижнего T -состояния с S_0 -состоянием в кондоновском приближении тождественно равен нулю (см. гл. V). Переход в таком случае запрещен в первом порядке (и в кондоновском приближении) по оператору H_{so} и никакие уточнения в вычислениях величины фактора Франка — Кондона не могут привести к согласию значений k_{TS} с экспериментом.

Важное значение для понимания механизма $T \rightarrow S$ -конверсии в ароматических молекулах имеет работа¹⁴⁰, в которой показано, что значения k_{TS} пропорциональны значению k , триплетного состояния и интегралу перекрывания спектра фосфоресценции и инфракрасного спектра поглощения молекулы, обусловленного высшими колебательными состояниями C—H-связей, переход в которые разрешен вследствие ангармоничности колебаний. Это означает^{141, 142}, что значение k_{TS} определяет

ся неадиабатическим взаимодействием и должно вычисляться с учетом второго и высших порядков по операторам V и H_{so} . Отсюда следует, что значение k_{TS} должно быть пропорционально величине спин-орбитальной связи T -состояний с S -состояниями и значению k_{BK} между этими S -состояниями и S_0 -состоянием, которое вычисляется при значении E_{if} , равном энергии T -состояния¹³⁶. Поскольку при вычислении k_{BK} , как мы видели, колебательный фактор содержит производные по координатам $C-H$ -связей и совершенно необходим учет ангармоничности колебаний, колебательный фактор не может быть сведен к фактору Франка — Кондона. (В частности, величина $\langle 0|n\rangle$ при $n \neq 0$ и при $\Delta=0$ обращается в нуль, а величина $\langle 0|\frac{\partial}{\partial x}|n\rangle$ для ангармонического осциллятора не равна при этом нулю для любых n).

Конверсия между $T_{\pi\pi^*}$ - и S_0 -состояниями может осуществляться вследствие примешивания к $T_{\pi\pi^*}$ -состоянию состояний $S_{\pi\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$, $S_{\sigma\pi^*}$ и $S_{\pi\sigma}$ и соответствующих триплетных состояний к S_0 -состоянию. В этом случае мало либо спин-орбитальное взаимодействие, либо значение k_{BK} , поскольку внутренняя конверсия между $\pi\pi^*$ -($\sigma\pi^*$ -, $\pi\sigma^*$ -)состоянием и S_0 -состоянием не может промотироваться валентными колебаниями $C-H$ -связей (см. выше и работу¹²⁶). В связи с этим значение констант скоростей конверсии k_{TS} при низких температурах в твердой фазе относительно мало и в большинстве молекул по порядку величины близко к значению k_r для $T_{\pi\pi^*}$ -состояний или отличается от него не более чем на порядок^{41, 143} *. Зависимость константы скорости $T-S$ -конверсии от E_{if} определяется при этом зависимостью матричных элементов (38) от n и близка к зависимости k_{BK} от E_{if} . Теоретически полученная зависимость k_{TS} от E_{if} удовлетворительно согласуется с экспериментальной^{140, 138}. При $E_{if} \leq 1,5$ эв значение k_{TS} становится больше k_r ; фосфоресценция таких молекул невозможна. В этой области энергий определяющий вклад в значение k_{TS} может давать первый порядок теории возмущений, если $\langle T_S | H_{so} | S_0 \rangle \neq 0$ ¹³⁶.

Интеркомбинационная конверсия $T_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ протекает значительно быстрее, чем конверсия из $T_{\pi\pi^*}$ -состояний. Это обусловлено тем, что спин-орбитальное взаимодействие $T_{\pi\pi^*}$ -состояний велико как с S_0 -, так и с $S_{\pi\pi^*}$ -состояниями. В конденсированной фазе при низких температурах значение k_{TS} конверсии из $T_{\pi\pi^*}$ -состояний для многих молекул близко к значению k_r для $T_{\pi\pi^*}$ -состояний^{41, 143}. Следует признать, что теория процессов $T-S_0$ -конверсии пока далека от завершения.

Перечислим характерные закономерности процессов конверсии. Процессы внутренней конверсии между электронно-возбужденными состояниями протекают за время $\sim 10^{-11}$ сек. В большинстве фотоустойчивых молекул в конденсированной фазе можно пренебречь процессом внутренней конверсии (деградации) $S_1 \rightarrow S_0$. Константа скорости $S-T$ конверсии между $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями составляет $\sim 10^{10} - 10^{11}$ сек⁻¹. Константа скорости $S-T$ -конверсии между состояниями одинаковой орбитальной природы в плоских молекулах составляет $\sim 10^6 - 10^8$ сек⁻¹. Исключением являются молекулы с тяжелыми атомами (например Hal) и с небольшим (≤ 10) числом π -электронов, в которых значение k_{ST} может достигать $\sim 10^{10}$ сек⁻¹. Величина k_{ST} для перехода между $\pi\pi^*$ -состояниями уменьшается с ростом энергетического интервала между $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями и с ростом длины цепи сопряженных связей. Значение k_{ST} в неплоских молекулах выше, чем соответствующее зна-

* В жидкой фазе фосфоресценция за редким исключением не наблюдается вследствие бимолекулярных процессов тушения T -состояний.

чение для плоских молекул. Величины констант скоростей $T \rightleftharpoons S_0$ -конверсии в твердой фазе по порядку величины близки к значениям k_r для триплетных состояний. С уменьшением энергии T -состояния происходит рост величины k_{TS} , что приводит к уменьшению выхода флуоресценции.

VIII. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СИСТЕМАТИКА МОЛЕКУЛ

Перейдем к рассмотрению спектрально-люминесцентных свойств молекул в зависимости от относительного расположения их электронно-возбужденных состояний*. Мы покажем сейчас, что каждому из пяти типов относительного расположения $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояний (см. гл. IV) соответствуют свои спектрально-люминесцентные характеристики, свой спектрально-люминесцентный тип молекул^{53, 89}. При этом мы будем предполагать, что молекулы удовлетворяют правилам Каша и Ермолаева — Свешниковой, не содержат тяжелых атомов и имеют плоское строение.

I тип. Последовательность состояний: $S_0, T_{n\pi^*}, S_{n\pi^*}, T_{\pi\pi^*}, S_{\pi\pi^*}$. Поскольку величины констант скоростей k_r для $S_{n\pi^*}$ -состояний и k_{ST} для конверсии $S_{n\pi^*} \rightleftharpoons T_{n\pi^*}$ соизмеримы (см. гл. VI и VII), такие молекулы могут как флуоресцировать, так (в твердой фазе) и фосфоресцировать. Вследствие относительной малости значения k_r выход флуоресценции не может быть велик. Такие молекулы имеют долгоживущую флуоресценцию и короткоживущую фосфоресценцию. В спектрах поглощения молекул первого спектрально-люминесцентного типа полосы $n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов разделены большим (≥ 1 эв) энергетическим интервалом. Примером молекул этого типа являются молекулы ацетона, диацетила, тиобензофенона и др.^{4, 53}.

II тип. Последовательность состояний: $S_0, T_{n\pi^*}, T_{\pi\pi^*}, S_{n\pi^*}, S_{\pi\pi^*}$. Вследствие возможности протекания быстрого ($\sim 10^{-11}$ сек) процесса интерконверсии $S_{n\pi^*} \rightleftharpoons T_{\pi\pi^*}$ молекулы этого типа могут иметь только короткоживущую фосфоресценцию из $T_{\pi\pi^*}$ -состояния, поскольку выход флуоресценции не может превышать 10^{-3} . Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в молекулах II типа также хорошо отделены. Примером молекул II типа являются молекулы ацетофенона, нафтохинона, антрахинона и др.²⁻⁴.

III тип. Последовательность состояний: $S_0, T_{\pi\pi^*}, T_{n\pi^*}, S_{n\pi^*}, S_{\pi\pi^*}$. В молекулах этого типа также возможны быстропотекающие процессы интерконверсии $S_{n\pi^*} \rightleftharpoons T_{\pi\pi^*}$. Поэтому молекулы этого типа могут иметь только долгоживущую фосфоресценцию из $T_{n\pi^*}$ -состояний; выход флуоресценции не может превышать $\sim 10^{-3}$. В спектрах поглощения полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода расположена вблизи полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода и может частично перекрываться последней. Примером молекул этого типа являются молекулы безойной кислоты, фталевого ангидрида и др.⁴.

IV тип. Последовательность состояний: $S_0, T_{\pi\pi^*}, T_{n\pi^*}, S_{\pi\pi^*}, S_{n\pi^*}$. Вследствие возможности протекания процесса интерконверсии $S_{\pi\pi^*} \rightleftharpoons T_{\pi\pi^*}$ за время 10^{-11} сек в излучении этих молекул будет преобладать долгоживущая фосфоресценция из $T_{\pi\pi^*}$ -состояний. Выход флуоресценции этих молекул должен быть мал, но может превышать выход флуоресценции молекул III типа, поскольку значения k_r для $S_{\pi\pi^*}$ -состояний заметно больше значения k_r для $S_{n\pi^*}$ -состояний. Существенное отличие люминесцентных свойств молекул IV типа от молекул III типа заключается в том, что молекулы IV типа под действием растворителей, способных образо-

* При рассмотрении электронно-возбужденные состояния упорядочены в порядке возрастания энергии.

вызвать водородную связь, могут быть легко переведены в V спектрально-люминесцентный тип с активацией люминесценции (см. ниже), поскольку разность энергий $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{n\pi^*}$ -состояний составляет $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. Для активации флуоресценции молекул II и III типов необходимо значительно большее увеличение энергии $n\pi^*$ -состояний, что может быть реализовано при растворении в кислотах¹⁴⁴. Полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в молекулах IV типа полностью перекрыты значительно более интенсивными полосами $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов и поэтому в бесструктурных и грубоструктурных спектрах не наблюдаемы. Примером молекул этого типа являются молекулы акридина и хинолина в неполярных растворителях.

V тип. Последовательность состояний: $S_0, T_{\pi\pi^*}, S_{\pi\pi^*}, T_{n\pi^*}, S_{n\pi^*}$. В соответствии с тем, что в молекулах этого типа возможны только сравнительно медленные ($\geq 10^{-9} \text{ сек}$) процессы интерконверсии $S_{\pi\pi^*} \rightleftharpoons T_{\pi\pi^*}$, может наблюдаться как флуоресценция, так и фосфоресценция с соизме-

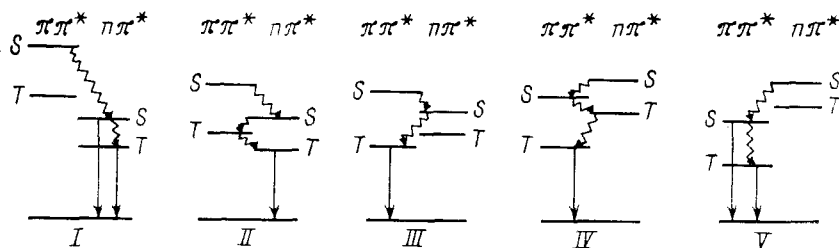


Рис. 8. Наиболее вероятные процессы конверсии между возбужденными состояниями и процессы излучения молекул пяти спектрально-люминесцентных типов

римыми выходами. Соотношение выходов определяется соотношением значений k_r для $S_{\pi\pi^*}$ -состояний и k_{TS} конверсии $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ и значений k_r для $T_{\pi\pi^*}$ -состояний и k_{TS} конверсии $T_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$, которые обсуждались в двух предыдущих разделах. Полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в спектрах поглощения молекул V типа чаще всего перекрыты более интенсивными полосами $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, и могут наблюдаться только в том случае, когда попадают в область между двумя полосами $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов. Примером молекул V спектрально-люминесцентного типа являются молекулы красителей.

Наиболее вероятные процессы конверсии между электронно-возбужденными состояниями и процессы излучения молекул пяти спектрально-люминесцентных типов показаны на рис. 8. Эта схема соответствует значениям k_{ST} , полученным в кондоновском приближении. Выход за его рамки⁷⁰, с одной стороны, позволяет описывать изменение свойств молекул внутри одного спектрально-люминесцентного типа, с другой — показывает отсутствие резких границ между спектрально-люминесцентными типами. Поясним последнее на примере перехода от I типа до II. По мере приближения $T_{\pi\pi^*}$ -состояния к $T_{n\pi^*}$ -состоянию возрастает степень их смешения за счет электронно-колебательного взаимодействия и происходит существенный рост константы k_{ST} перехода $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$. Состояние $T_{\pi\pi^*}$ может иметь энергию выше энергии $S_{n\pi^*}$ -состояния, но вследствие малости $S-T$ -расщепления $n\pi^*$ -состояний и малого значения k_r для $S_{\pi\pi^*}$ -состояния флуоресценция может быть подавлена. Аналогичным образом обстоит дело и в других случаях.

Другими словами, описание спектрально-люминесцентных свойств молекул, положение электронных состояний которых соответствует области перехода от одного типа к другому, требует определенной осто-

рожности. Это вполне соответствует существенному усложнению описания спектральных свойств систем с вырожденными или квазивырожденными состояниями (эффект или псевдоэффект Яна — Теллера)¹⁴⁵. Критерием применимости схемы рис. 8 является малость электронно-колебательного взаимодействия $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний по сравнению с разностью их энергий. В большинстве случаев этот критерий выполняется⁷⁰ и изображенная на рис. 8 схема имеет силу.

Возможные спектрально-люминесцентные типы молекул различных орбитальных классов*

Класс	Тип					Класс	Тип				
	I	II	III	IV	V		I	II	III	IV	V
($\sigma\pi$)	—	—	—	—	+	($\sigma\pi\pi$)	+	+	+	+	+
($\sigma\pi l$)	—	—	—	—	+	($\sigma\pi l\pi$)	+	+	+	+	+
($\sigma\pi v$)	—	—	—	—	+	($\sigma\pi v\pi$)	+	+	+	+	+
($\sigma\pi lv$)	—	—	—	—	+	($\sigma\pi lv\pi$)	+	+	+	+	+

* Знак плюс обозначает возможность существования данного типа молекул, знак минус — невозможность.

С точки зрения только что изложенного, различие свойств $\pi\pi^*$ - ($\pi\pi^*$ -) состояний, обусловленное их различной орбитальной природой, наличием или отсутствием квазивырождения нижнего $S_{\pi\pi^*}$ -состояния с верхними $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями, различной по величине электронно-колебательной связью с верхними состояниями и др., является второстепенным и может быть учтено в приведенной схеме. Это связано с тем, что указанные обстоятельства не приводят к катастрофическому (на несколько порядков) изменению констант скоростей $S \rightarrow T$ конверсии. Схема рис. 8 остается в силе, изменяются лишь обозначения состояний и (или) в ограниченных пределах изменяются константы скоростей распада состояний, проявляющихся в люминесценции.

Не представляет труда понять, какой спектрально-люминесцентный тип может реализоваться в тех или иных молекулах. Ароматические (ненасыщенные) молекулы в соответствии с набором орбиталей, характеризующих их электронную структуру, можно разделить на следующие орбитальные классы¹⁴⁶: ($\sigma\pi$), ($\sigma\pi l$), ($\sigma\pi v$), ($\sigma\pi lv$), ($\sigma\pi\pi$), ($\sigma\pi l\pi$), ($\sigma\pi v\pi$) и ($\sigma\pi lv\pi$). Эти обозначения не требуют подробных объяснений. Например, к классу ($\sigma\pi$) относятся молекулы ароматических углеводородов, к классу ($\sigma\pi l$) — молекулы ароматических углеводородов с электронодонорными заместителями и т. д. Возможность реализации того или иного спектрально-люминесцентного типа показана в таблице¹⁴⁶.

Совокупность молекул различных классов, но одного спектрально-люминесцентного типа образует спектрально-люминесцентный ряд. Молекулы одного ряда имеют сходные, но количественно различающиеся свойства, что связано с различной орбитальной природой их состояний и другими обстоятельствами, обсуждавшимися выше. Переход между молекулами различных типов и классов осуществляется путем изменения их химического строения и под воздействием внешних факторов (см. гл. IV).

Все изложенное применимо для молекул, не содержащих тяжелых атомов, под которыми следует понимать атомы с константой мультиплетного расщепления ξ , превышающей $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ ⁷⁰. Нарушение этого условия приводит к тому, что у молекул, формально относящихся к V спектрально-люминесцентному типу, величина k_{ST} для перехода между

пл*-состояниями может достигать 10^{11} сек⁻¹; такие молекулы будут иметь малое ($\leq 10^{-3}$) значение квантового выхода флуоресценции. Особенно ярко выражен этот эффект в молекулах с малым (≤ 10) числом π -электронов.

Соответствие спектрально-люминесцентной систематики молекул экспериментальным данным продемонстрировано в работах ^{2-4, 53, 58, 92, 99, 100, 147-150}.

Спектрально-люминесцентная систематика молекул единым образом позволяет описать свойства большого числа молекулярных систем. В настоящее время она нашла применение в химии люминофоров и сцинтилляторов ¹⁴⁷, биофизике ¹⁴⁸, фотохимии ¹⁴⁴, при решении вопросов подбора веществ с хорошими генерационными свойствами (активных сред лазеров видимого и ультрафиолетового диапазонов) ^{144, 149, 150} и, конечно, в молекулярной спектроскопии ⁴.

Возможность протекания фотохимических процессов ограничивает область применения систематики. Ситуация при этом не столь тривиальна, как может показаться, поскольку процессы конверсии могут инициироваться фотохимическими процессами, не протекающими с заметным выходом. Особый случай представляют собой системы с несколькими (быть может, многими) минимумами потенциальной поверхности для одного электронного состояния ¹⁵¹.

После того, как рукопись была отправлена в редакцию, появилась работа ¹⁵², в которой рассмотрены общие вопросы спектрально-люминесцентной систематики молекул. В работе ¹⁵³ исследован механизм инициирования процессов конверсии фотореакциями, а в ¹⁵⁴ анализируется механизм процессов триплет-синглетной конверсии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, Успехи физ. наук, 95, 45 (1968).
2. Р. Н. Нурмухаметов, Успехи химии, 34, 1629 (1967).
3. Д. Н. Шигорин, ЖВХО им. Менделеева, 20, 32 (1975).
4. Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, «Химия», М., 1971.
5. K. G. Spears, S. A. Rice, J. Chem. Phys., 55, 5561 (1971).
6. U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, Chem. Phys. Letters, 31, 17 (1975).
7. Н. А. Борисевич, Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе, «Наука и техника», Минск, 1967.
8. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1968.
9. Г. Г. Гельман, Квантовая химия, ОНТИ, М., 1937.
10. M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys., 84, 457 (1927).
11. М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельшеевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, «Наука», М., 1972.
12. P. M. Morse, Phys. Rev., 34, 57 (1929).
13. А. С. Давыдов, Квантовая механика, «Физматгиз», М., 1963.
14. A. Nitzan, J. Jortner, Chem. Phys. Letters, 11, 458 (1971).
15. G. Herzberg, E. Teller, Z. Phys. Chem., B21, 410 (1933).
16. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
17. R. Parr, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin Press, N. Y., 1963.
18. Т. Пикок, Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул, «Мир», М., 1969.
19. В. А. Губанов, В. П. Жуков, А. О. Литинский, Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии, «Наука», М., 1976.
20. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Успехи химии, 43, 2195 (1974); 44, 393 (1975).
21. В. Г. Плотноков, Оптика и спектр., 20, 394 (1966).
22. T. R. Grinter, T. Edwards, Mol. Phys., 15, 357 (1968).
23. V. M. Komarov, V. G. Plotnikov, Spectr. Letters, 8, 363 (1975).
24. V. G. Plotnikov, V. M. Komarov, Там же, 9, 265 (1976).
25. M. Kasha, Disc. Faraday Soc., 9, 14 (1950).
26. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектр., 11, 492 (1961).
27. Р. Н. Нурмухаметов, Г. В. Гобов, Там же, 18, 227 (1965).
28. J. N. Murrel, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Wiley, N. Y., 1963.

29. В. М. Комаров, В. Г. Плотноков, Теор. и эксп. химия, 10, 62 (1974).
30. В. М. Комаров, К. Л. Рогожин, А. Н. Родионов, В. Г. Плотноков, Д. Н. Шигорин, Ж. прикл. спектр., 23, 348 (1976).
31. J. M. Foster, S. F. Boys, Rev. Mod. Phys., 32, 303 (1960).
32. J. M. Hollas, E. Gregorek, L. Goodman, J. Chem. Phys., 49, 1745 (1968).
33. M. F. Merienne-Lajore, H. P. Trommsdorf, Там же, 64, 3790 (1976).
34. Л. В. Орловская, А. Ф. Терпугова, Известия ВУЗов, Физика, 1974, 134.
35. J. H. Lichtenbelt, и др., Chem. Phys., 22, 297 (1977).
36. В. М. Комаров, В. Г. Плотноков, Л. Г. Белоусова, Оптика и спектр., 29, 1006 (1970).
37. R. Pariser, J. Chem. Phys., 24, 250 (1956).
38. G. Favini, J. Vandoni, N. Simoneta, Theor. Chim. Acta, 3, 45 (1965).
39. М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря, В. Н. Полтавец, Оптика и спектр., 27, 454 (1970); 30, 1022 (1971).
40. Ю. Б. Малыханов, Там же, 43, 431, 1977.
41. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, «Мир», М., 1972.
42. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Теор. и эксп. химия, 3, 431 (1967).
43. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону, ред. В. Н. Кондратьев, «Наука», М., 1974.
44. В. Г. Плотноков, Оптика и спектр., 20, 589 (1966).
45. T. Anno, A. Sado, J. Chem. Phys., 26, 1759 (1957).
46. L. Goodman, R. W. Harrel, Там же, 30, 1131 (1959).
47. D. R. Kearns, M. A. El-Bayoumi, Там же, 38, 1508 (1963).
48. Л. В. Орловская, И. В. Соколова, А. Ф. Терпугова, Оптика и спектр., 36, 878 (1974).
49. J. L. Whitten, M. Hackmeyer, J. Chem. Phys., 51, 5584 (1969).
50. K. Yamaguchi, T. Fueno, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 43 (1971).
51. K. Inuzuka, R. S. Becker, Там же, 45, 1557 (1972).
52. В. М. Комаров, Канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1978.
53. Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотноков, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 40, 1154 (1966).
54. M. Kasha, M. R. Rawls, Photochem. Photobiol., 7, 561 (1968).
55. Р. Н. Нурмухаметов, И. А. Мисуркин, Ж. физ. химии, 42, 217 (1968).
56. S. F. Mason, J. Chem. Soc., 1960, 494.
57. Р. Н. Нурмухаметов и др., Оптика и спектр., 22, 740 (1967).
58. D. N. Shigorin, N. A. Sheglova, Yu. I. Kozlov, Proc. of the Internat. Conf. on Luminescence, Budapest, 1966, p. 528.
59. D. S. McClure, J. Chem. Phys., 20, 682 (1952).
60. J. L. Ginsburg, L. Goodman, Mol. Phys., 15, 441 (1968).
61. И. Г. Каплан, Симметрия многоэлектронных систем, «Наука», М., 1969.
62. Н. Мотт, И. Снеддон, Волновая механика и ее применения, «Наука», М., 1966, стр. 119.
63. В. Г. Плотноков, Оптика и спектр., 22, 735 (1967).
64. В. Г. Плотноков, Там же, 27, 928 (1969).
65. E. Clementy, J. Mol. Spectry, 6, 497 (1961).
66. J. W. Sidman, J. Chem. Phys., 29, 644 (1958).
67. E. Clementy, M. Kasha, J. Mol. Spectry, 2, 297 (1958).
68. L. Goodman, V. G. Krishan, Rev. Mod. Phys., 35, 541 (1963).
69. Pill-Soon Song, W. H. Gardon III, J. Phys. Chem., 74, 4234 (1970).
70. В. Г. Плотноков, Б. А. Долгих, Оптика и спектр., 44, 450 (1978).
71. И. И. Собельман, Введение в теорию атомных спектров, «Физматгиз», М., 1963.
72. M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., 38, 2834 (1963).
73. Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Оптика и спектр., 36, 740 (1974).
74. B. R. Henry, W. Siebrand, J. Chem. Phys., 54, 1072 (1971).
75. В. М. Комаров, В. Г. Плотноков, Ж. прикл. спектр., 20, 256 (1974).
76. В. А. Смирнов, В. А. Сапожников, О. М. Андреев, М. В. Алфимов, Химия высок. энергий, 5, 121 (1971).
77. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 38, 354 (1963).
78. L. Burnelle, M. Kranepool, J. Mol. Spectry, 37, 383 (1971).
79. C. P. Yue, D. P. Chong, Mol. Phys., 14, 487 (1968).
80. A. Kaito, M. Hatano, A. Tajiri, J. Am. Chem. Soc., 99, 5241 (1977).
81. J. W. Sidman, Chem. Rev., 58, 689 (1958).
82. L. Goodman, J. Mol. Spectry, 6, 109 (1961).
83. J. A. Pople, J. W. Sidman, J. Chem. Phys., 27, 1270 (1957).
84. В. А. Килин, А. Ф. Терпугова, Е. И. Чеголов, Оптика и спектр., 41, 770 (1976).
85. R. Shimada, L. Goodman, J. Chem. Phys., 43, 2027 (1965).
86. J. N. Murrel, J. A. Pople, Proc. Phys. Soc. (London), A69, 245 (1956).
87. M. J. Robey и др., Chem. Phys., 23, 207 (1977).
88. B. R. Henry, W. Siebrand, J. Chem. Phys., 51, 2396 (1969).
89. В. Г. Плотноков, Оптика и спектр., 23, 39 (1967).
90. T. Azumi, S. P. McGlynn, J. Chem. Phys., 37, 2413 (1962).

91. M. A. El-Sayed, *Nature*, **197**, 481 (1963).
92. А. Н. Родионов, Докт. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1976.
93. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, *Ж. физ. химии*, **35**, 72 (1961).
94. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, *Успехи физ. наук*, **71**, 137 (1960).
95. В. Л. Ермолаев, *Оптика и спектр*, **16**, 704 (1964).
96. F. Dörr, H. Groppe, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **67**, 193 (1967).
97. K. K. Innes, J. P. Byrne, I. G. Ross, *J. Mol. Spectr.*, **22**, 125 (1967).
98. В. П. Клочкив, В. Л. Богданов, *Оптика и спектр*, **34**, 70 (1973).
99. Н. С. Строкач, Е. А. Гаспилович, Д. Н. Шигорин, Там же, **35**, 239 (1973).
100. Е. А. Гаспилович, Г. Т. Крючкова и др. Там же, **39**, 235 (1975).
101. M. A. Souto, C. T. Lin, *Chem. Phys.*, **17**, 129 (1976).
102. M. Mahaney, J. R. Huber, Там же, **9**, 371 (1975).
103. N. Kanamori, E. C. Lim, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1582 (1974).
104. A. E. W. Knight, G. M. Lamburgh, C. S. Parmenter, Там же, **63**, 4336 (1975).
105. O. S. Khalil, S. P. McGlynn, *J. Luminescence*, **11**, 185 (1975).
106. E. F. McCoy, I. G. Ross, *Austral. J. Chem.*, **15**, 573 (1962).
107. К. К. Ребане, Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, «Наука», М., 1968.
108. М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин, *Успехи физ. наук*, **116**, 193 (1975).
109. С. И. Вавилов, *Z. Phys.*, **42**, 311 (1927).
110. С. Лоуэр, М. Эль-Сайед, *Успехи физ. наук*, **94**, 289 (1968).
111. Б. Генри, М. Каша, Там же, **108**, 113 (1972).
112. J. Jortner, S. A. Rise, R. M. Hochstrasser, *Adv. Photochem.*, **7**, 149 (1969).
113. K. F. Freed, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **31**, 105 (1972).
114. В. Г. Плотников, А. А. Овчинников, *Успехи химии*, **47**, 444 (1978).
115. M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **48**, 715 (1968).
116. W. Rhodes, B. R. Henry, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **63**, 31 (1969).
117. В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев, *Оптика и спектр*, **34**, 1101 (1973).
118. Е. Д. Трифонов, В. Л. Шехтман, *Физ. тв. тела*, **11**, 2984 (1969).
119. В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев, *Ж. эксперим. теор. физики*, **65**, 960 (1973).
120. К. К. Ребане, Труды ИФА АН ЭССР, **1958**, № 7, 62.
121. В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев, *Физ. тв. тела*, **15**, 680 (1973).
122. В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев, Препринт института теоретической физики АН УССР, ИТФ-74-55Р, Киев, 1974.
123. В. Л. Ермолаев, *Оптика и спектр*, **13**, 90 (1962).
124. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Там же, **16**, 587 (1964).
125. V. L. Ermolaev, E. B. Sveshnikova, *Acta. Phys. Polon.*, **34**, 771 (1968).
126. В. Г. Плотников, Б. А. Долгих, *Оптика и спектр*, **43**, 882 (1977).
127. А. А. Овчинников, Н. С. Эрихман, Там же, **34**, 690, 887 (1973).
128. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», М., 1969.
129. H. C. Longuet-Higgins, M. Beer, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1390 (1955).
130. K. D. Bist, J. S. Brand, *J. Mol. Spectr.*, **24**, 413 (1967).
131. В. Г. Плотников, Б. А. Долгих, В. М. Комаров, *Оптика и спектр*, **43**, 1072 (1977).
132. G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1962 (1962); **38**, 1187 (1963).
133. R. M. Hochstrasser, H. Lutz, G. W. Scott, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 162 (1974).
134. R. W. Anderson, R. M. Hochstrasser, H. Lutz, G. W. Scott, Там же, **28**, 153 (1974).
135. Y. Hirata, I. Tanaka, Там же, **41**, 336 (1971); **43**, 568 (1976).
136. Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **39**, 2259 (1975).
137. T. Kobayashi, S. Nagakura, *Chem. Phys. Letters*, **43**, 429 (1976).
138. W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4055 (1966).
139. R. Engelman, J. Jortner, *Mol. Phys.*, **18**, 145 (1970).
140. V. L. Ermolaev, E. B. Sveshnikova, *Chem. Phys. Letters*, **23**, 349 (1973).
141. Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, *Оптика и спектр*, **36**, 340 (1974).
142. Е. Н. Бодунов, Там же, **40**, 942 (1976).
143. В. Л. Ермолаев, *Успехи физ. наук*, **80**, 3 (1963).
144. В. В. Грузинский, Л. А. Баркова, Н. М. Полтарак, *Ж. прикл. спектр.*, **20**, 619 (1974).
145. Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат, Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов, «Штинница», Кишинев, 1974.
146. Д. Н. Шигорин, В. Г. Плотников, *ДАН СССР*, **234**, 121 (1977).
147. В. М. Красовский, Б. М. Болотин, *Органические люминофоры*, «Химия», Л., 1976.
148. V. M. Kotarov, L. P. Kayshin, *Stud. Biophys.*, **52**, 107 (1975).
149. Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, в сб. *Квантовая электроника и лазерная спектроскопия*, Изд. ИФ АН БССР, Минск, 1971, стр. 81.
150. А. Н. Симонов, Автореф. докт. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1975.
151. Б. С. Непорент, *Оптика и спектр*, **32**, 38 (1972).
152. Д. Н. Шигорин, *Ж. физ. химии*, **51**, 1894 (1977).
153. В. Г. Плотников, Г. В. Майер, *Оптика и спектр*, **47**, 113 (1979).
154. Б. А. Долгих, В. Г. Плотников, Там же, **47**, 231 (1979).