

Сверхбыстрые безызлучательные переходы между высоковозбужденными состояниями в молекулах органических соединений

В.Л.Ермолаев

Государственное унитарное предприятие «Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова"»

199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия, 12, факс (812)328–3720

Рассмотрены сверхбыстрые безызлучательные переходы между электронными уровнями молекул органических соединений и красителей, конкурирующие с быстрыми фотохимическими реакциями (перенос электрона или протона, фотоизомеризация и т.п.). Приведены результаты определения разными методами констант скоростей безызлучательных переходов между высоковозбужденными синглетными и триплетными состояниями. Для объяснения данных ряда экспериментов привлечена индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов. Библиография — 189 ссылок.

Оглавление

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 539 |
| II. Флуоресценция при переходах с высоковозбужденных S_n -уровней на основной при одноквантовом возбуждении молекул | 541 |
| III. Флуоресценция при переходах с высоковозбужденных S_n -уровней при ступенчатом возбуждении молекул | 545 |
| IV. Оценка времени жизни высоковозбужденных S_n -состояний по данным о квантовом выходе флуоресценции и интеграле поглощения | 550 |
| V. Замедленная флуоресценция из высоковозбужденных S_n -состояний при триплет-триплетной аннигиляции | 551 |
| VI. Оценка времени жизни высоковозбужденных S_n -состояний по однородному уширению спектров поглощения | 552 |
| VII. Оценка времени жизни высоковозбужденных S_n -состояний по данным пико- и фемтосекундной спектроскопии | 555 |
| VIII. Сверхбыстрые безызлучательные переходы с участием триплетных состояний | 557 |
| IX. Заключение | 558 |

I. Введение

В докладе на XIX Менделеевском съезде академик А.Л.Бучаченко отметил, что освоение коротких лазерных импульсов раздвинуло горизонты химии и привнесло новые идеи, получившие воплощение в фемтохимии.¹ Предметом фемтохимии является, в частности, исследование таких сверхбыстрых реакций, как перенос протона (электрона) в парах кислота–основание (донор–акцептор), *цис–транс*-изомеризация с детектированием *твист*-конформации, фотогенерация и релаксация пары электрон–дырка в полупроводниках, элементарные стадии фотосинтеза, распад молекул и др.^{2,3} Об актуальности исследования сверхбыстрых процессов гово-

рит тот факт, что в 1999 г. Нобелевская премия по химии была присуждена одному из создателей фемтохимии — А.Зевайлу (A.Zewail).

Релаксационные процессы, происходящие после возбуждения квантом света сложной органической молекулы в высоковозбужденные синглетные состояния (ВВСС) S_n ($n > 1$), и «судьба» полученной избыточной электронной энергии представляют значительный интерес для изучения механизма фотохимических реакций в парах и растворах. Известно, что фотохимические реакции органических соединений в растворах протекают в основном с участием первого возбужденного синглетного (S_1) и нижнего триплетного (T_1) состояний, обладающих в большинстве случаев продолжительным (по молекулярным масштабам) временем жизни: от наносекунд для S_1 -состояний до сотен микросекунд в жидких и десятков секунд в твердых растворах для T_1 -состояний. Однако многие быстрые фотохимические реакции (перенос электрона и протона, изомеризация и др.) происходят за существенно более короткое время и, следовательно, в них принимают участие другие, более высоко возбужденные состояния молекул, время жизни которых много меньше времени жизни состояний S_1 и T_1 . В обзоре приведены примеры таких реакций. Отметим, что количественные данные о временах жизни ВВСС стали получать лишь в последние десятилетия. Тем не менее к настоящему времени

В.Л.Ермолаев. Доктор физико-математических наук, начальник лаборатории фотохимии и люминесценции Государственного унитарного предприятия ВНИИ ГОИ.

Телефон: (812)328–4608, доб. 426; e-mail: ermolaev@soi.spb.su

Область научных интересов: фотохимия, люминесценция, безызлучательный перенос энергии, безызлучательные переходы в молекулах и ионах, применение люминесцентных методов в координационной химии.

Дата поступления 2 февраля 2001 г.

накопилось много подобных данных, полученных прямыми и косвенными методами. Поэтому представляет интерес проанализировать и попытаться оценить их надежность, а также рассмотреть возможные механизмы релаксации возбуждений.

С.И.Вавилов первым получил экспериментальные данные, позволившие судить о скоростях безызлучательных переходов между ВВСС сложных молекул органических соединений (красителей) в растворах. Он экспериментально показал,^{4,5} что квантовый выход флуоресценции растворов красителей не зависит от длины волны возбуждающего излучения. Иными словами, независимо от возбужденного уровня, на который перешла молекула при поглощении кванта света, излучение (флуоресценция) всегда осуществляется с первого возбужденного (флуоресцентного) S_1 -уровня (закон Вавилова).

Излучение с ВВСС сложных молекул в обычных условиях долго не удавалось наблюдать. Это означает, что наряду с процессами излучения с этих уровней (константа скорости которых 10^7 – 10^8 с⁻¹) протекает конкурирующий быстрый безызлучательный процесс (с константой скорости не менее 10^{12} с⁻¹). В пользу такой трактовки свидетельствует также факт независимости спектра флуоресценции сложной молекулы в растворе от длины волны возбуждающего света.

Позднее в работах^{6,7} была установлена триплетная природа метастабильного фосфоресцентного состояния ароматических молекул, и закон Вавилова был дополнен правилом Каша.⁸ В соответствии с этим правилом излучение в сложных молекулах всегда происходит с нижнего возбужденного уровня данной мультиплетности. Иллюстрацию закона Вавилова и правила Каша дает схема электронно-колебательных синглетных (S_n) и триплетных (T_n) уровней в сложных молекулах (рис. 1). Выполнение закона Вавилова и правила Каша означает, что константы скоростей безызлучательных переходов (k_{nr}) с уровней S_n и T_n ($n \geq 2$) соответственно на первый синглетный и первый триплетный уровни на три или больше порядков превышают константы скоростей излучения (k_r) с этих уровней, а также константы скоростей переходов между синглетной и триплетной системами уровней. Однако эта оценка ничего не говорит об индивидуальных константах скоростей безызлучательных переходов $S_n \rightarrow S_{n-1}$, $S_{n-1} \rightarrow S_{n-2}$ и т.д. Знание указанных констант скоростей представляет тем не менее интерес для изучения как фундаментальных проблем, связанных с люминесценцией, фотохимией и фотобиологией, так и для оценки предельных энергетических возможностей, например, лазеров на красителях и модуляторов добротности.

В последние годы появились методики, позволяющие получать количественные данные о скоростях безызлучательных переходов между высоковозбужденными уровнями молекул. К таким методикам относятся следующие.

1. Измерение спектров и выходов флуоресценции с высоких уровней при прямом одноквантовом возбуждении соответствующего уровня.

2. Измерение спектров и выходов люминесценции для переходов $S_n \rightarrow S_0$ при ступенчатом двухквантовом возбуждении $S_0 + h\nu_1 \rightarrow S_1 + h\nu_2 \rightarrow S_n$ ($n > 1$).

3. Наблюдение спектров флуоресценции при переходе с высоковозбужденных синглетных уровней, когда последние заселяются в результате аннигиляции триплетных состояний двух молекул.

4. Оценка времени жизни ВВСС методами «выжигания провала» в спектре поглощения при низких температурах, измерения ширин линий спектров возбуждения флуоресценции в сверхзвуковых струях или измерения ширин структурных полос в спектрах излучения с высоких уровней.

5. Прямые измерения времени жизни ВВСС с помощью пикосекундной или фемтосекундной техники.

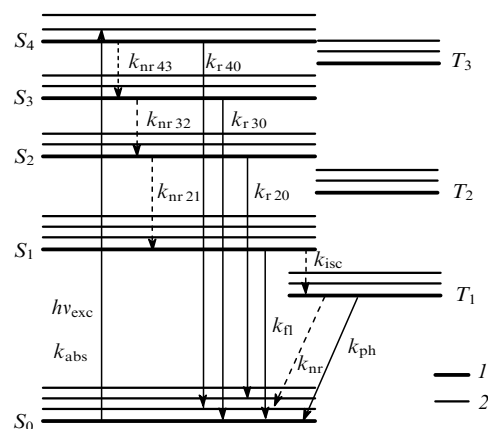


Рис. 1. Переходы между электронно-колебательными уровнями в молекулах органических соединений.

Здесь и на других рисунках: 1 — электронные уровни, 2 — вибронные уровни. Синглетные уровни: S_0 — основной невозбужденный, S_1 , S_2 , S_3 , S_4 — соответственно первый (флуоресцентный), второй, третий и четвертый возбужденные уровни. Триплетные уровни: T_1 , T_2 , T_3 — соответственно нижний (фосфоресцентный), второй и третий возбужденные уровни. Сплошные вертикальные линии — излучательные, штриховые — безызлучательные переходы. k_{r30} — константа скорости излучательного перехода $S_3 \rightarrow S_0$, $k_{r10} \equiv k_{\text{fl}}$ — константа скорости обычной флуоресценции, k_{nr32} — константа скорости безызлучательного перехода (внутренней конверсии) между уровнями S_3 и S_2 , k_{isc} — константа скорости интеркомбинационной конверсии (запрещенный по спину безызлучательный переход между уровнями S_1 и T_1), k_{ph} — константа скорости фосфоресценции, k_{nr} — константа скорости безызлучательного перехода из нижнего триплетного состояния в основное, k_{abs} — константа скорости поглощения.

6. Оценки скоростей сверхбыстрых безызлучательных переходов с участием триплетных состояний.

Прежде чем перейти к изложению конкретных экспериментальных данных о скоростях безызлучательных переходов кратко рассмотрим современные квантово-механические подходы к теории безызлучательных переходов в сложных молекулах органических соединений. В соответствии с формальной теорией безызлучательных переходов^{9–11} при возбуждении молекулы образуется нестационарное возбужденное состояние. Вследствие малой длительности возбуждающего импульса и свойственной многоатомным молекулам высокой плотности конечных вибронных состояний безызлучательная дезактивация первоначального нестационарного состояния осуществляется по экспоненциальному закону, а константа скорости такого процесса k_{nr} рассчитывается в первом порядке временной теории возмущений. Этот процесс соответствует случаю «статистического предела».¹²

Предполагается, что справедливо адиабатическое приближение, т.е. волновая функция системы $\Psi_{ma}(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ записывается в виде произведения электронной волновой функции $\phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ на колебательную $\chi_a(\mathbf{Q})$:

$$\Psi_{ma}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\chi_a(\mathbf{Q}),$$

где $\mathbf{r}(r_1, r_2, r_3, \dots)$ — координаты электронов, $\mathbf{Q}(Q_1, Q_2, Q_3, \dots)$ — координаты атомных ядер, индексы: m — обозначение уровня, a — колебательное состояние.

Оператором возмущения, вызывающего безызлучательный переход, является оператор неадиабатичности $V_{ma, nb}$ (m и n — обозначение уровней, a и b — колебательные состояния соответствующих уровней). Для перехода между электронно-возбужденным состоянием n и состоянием m ,

расположенным ниже, его матричные элементы можно записать следующим образом:

$$V_{ma,nb} \approx -\sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \int \chi_{ma}(\mathbf{Q}) \langle \varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | \frac{\partial}{\partial Q_i} | \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \rangle \frac{\partial}{\partial Q_i} \chi_{nb}(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} + \frac{1}{2} \sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \int \chi_{ma}(\mathbf{Q}) \langle \varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} | \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \rangle \chi_{nb}(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q},$$

где M_i — масса ядра i -го атома. Отбросив малосущественный член,¹³ содержащий вторые производные электронных волновых функций и несколько упростив это выражение, получаем

$$V_{ma,nb} \approx \langle \varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | \frac{\partial}{\partial Q_i} | \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \rangle = \frac{\langle \varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | \partial U / \partial Q_i | \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \rangle}{E_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) - E_n(\mathbf{r}, \mathbf{Q})},$$

где U — кулоновская энергия взаимодействия электронов и ядер, $E(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ — адиабатический потенциал возбужденного состояния.

Полную скорость безызлучательного перехода между состояниями n и m можно записать в виде суммы парциальных вероятностей переходов

$$k_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{a,b} |V_{ma,nb}|^2 p(nb) \delta(E_{ma} - E_{nb}).$$

Здесь $p(nb)$ — заселенность начального электронно-колебательного состояния, δ — дельта-функция Дирака, E_{ma} и E_{nb} — энергии электронно-колебательных состояний ma и nb .

Выше изложен общий подход к теории безызлучательных переходов. Ниже речь пойдет об индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов для ионов и сложных молекул, развиваемой Свешниковой, автором данного обзора и Бодуновым.^{14–16} Согласно этой теории, колебания в исследуемой молекуле делят на два типа: промотирующие-акцептирующие и акцептирующие.

Первые — высокочастотные сильно ангармоничные колебания, формирующие спектр колебательного поглощения молекулы как в области основных частот, так и в области обертонов. Такие колебания, как правило, слабо проявляются в электронно-колебательных спектрах молекул, так как соответствующие интегралы Франка–Кондона близки к нулю.

Вторые — колебания, которые формируют электронно-колебательный спектр молекулы благодаря отличию от нуля интегралов Франка–Кондона. Эти колебания часто бывают полносимметричными и в спектре колебательного поглощения молекулы не проявляются. Для молекул ароматических соединений акцептирующими будут полносимметричные колебания, связанные с изменением расстояний C—C.

В работе¹⁵ в качестве возмущения, вызывающего безызлучательный переход, был использован оператор неадиабатичности. Разделив колебания на два указанных выше типа, удалось показать, что константу скорости безызлучательного перехода между двумя электронными уровнями k_{nr} можно выразить через интеграл перекрывания нормированного электронно-колебательного спектра излучения молекулы при переходе между соответствующими уровнями $f(E)$ со спектром колебательного поглощения той же молекулы $\sigma(E)$

$$k_{nr} \approx \left| \langle \varphi_m | \frac{\partial U}{\partial Q_k} | \varphi_n \rangle \right|^2 \int f(E) \sigma(E) E^{-(s+1)} dE.$$

В этой формуле горизонтальная черта означает усреднение по колебаниям первого типа; $s = 3$ при дипольном и $s = 5$ при квадрупольном характере излучения. Приведенная фор-

мула сходна с формулами Фёрстера–Декстера для безызлучательного переноса энергии между донором и акцептором энергии с тем различием, что перенос осуществляется внутри молекулы с уменьшением энергии электронов и увеличением колебательной энергии. Экспериментальные подтверждения индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов были продемонстрированы на примере ионов лантаноидов в растворах^{14, 17} и комплексов переходных металлов,^{17, 18} а также (с некоторыми ограничениями) на сложных молекулах ароматических соединений.^{17–19} Отметим, что индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов развивалась в предположении о слабой связи между участвующими в переходе уровнями, хотя в случае ВВСС это не всегда справедливо.

В данном обзоре проанализированы некоторые экспериментальные результаты с позиций данной теории, поскольку из нее вытекает пропорциональная зависимость между k_{nr} и k_r . К сожалению, для большинства исследованных молекул константы скорости излучательных переходов между ВВСС неизвестны, однако в ряде случаев корреляцию такого рода удается установить.

В последние годы появился ряд обобщающих работ, в которых рассмотрены быстротекущие фотофизические и фотохимические процессы в сложных молекулах органических соединений. В качестве примера можно указать на прекрасные обзоры^{19–21}, однако в них основное внимание уделено перераспределению колебательной энергии после акта возбуждения молекулы, а проблеме электронной релаксации отведено мало места. В то же время появилось большое число работ, посвященных именно электронной релаксации, так что уже можно подвести некоторые итоги исследований в этом направлении.

II. Флуоресценция при переходах с высоковозбужденных S_n -уровней на основной при одноквантовом возбуждении молекулы

Первый надежно установленный пример нарушения закона Вавилова и правила Каша был приведен в работе²². Авторы убедительно показали, что флуоресценция раствора азулена при прямом возбуждении во вторую или более коротковолновые полосы поглощения происходит при переходе со второго возбужденного уровня на основной — $S_2 \rightarrow S_0$. Флуоресценцию азулена наблюдали в ближней УФ-области спектра около $28\,000\text{ см}^{-1}$, в то время как длинноволновая полоса поглощения этого соединения расположена вблизи $14\,000\text{ см}^{-1}$. Позднее в работах^{23–25} эти экспериментальные результаты были подтверждены для азулена и большого числа его производных. Квантовый выход $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции для некоторых производных азулена достигал нескольких процентов, а время жизни S_2 -состояния 1.4 нс. Краткую сводку результатов этих работ можно найти в монографии²⁶.

Значительно более слабую флуоресценцию азулена наблюдали при переходе $S_2 \rightarrow S_1$ в области от $14\,000$ до 9500 см^{-1} ($710\text{--}1050\text{ нм}$).^{27–30} В результате тщательных измерений найдено³¹ отношение квантовых выходов флуоресценции при переходах $S_2 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_1$ (соответственно q_{n20} и q_{n21})

$$\frac{q_{n20}}{q_{n21}} = 450 \pm 100.$$

Эта величина отражает отношение констант скоростей излучательных переходов с уровня S_2 на основной и первый возбужденный уровни. С позиций индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов¹⁴ малая вероятность внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$ обусловлена не только большой энергетической щелью между этими уровнями и малым

Таблица 1. Характеристики переходов со второго синглетного уровня для молекул некоторых органических соединений.

| Соединение | Растворитель | $E(S_2)$, см ⁻¹ | $\Delta E(S_2 - S_1)$, см ⁻¹ | q_{n20} | k_{r20} , с ⁻¹ | $\tau(S_2)$, пс | $k_{nr21} \cdot 10^{-8}$, с ⁻¹ | Ссылки |
|--|----------------------------|-----------------------------|--|---|--------------------------------------|------------------|--|--------|
| Азулен | Циклогексан | 28300 | 14000 | $3.1 \cdot 10^{-2}$ | $2.2 \cdot 10^7$ | 1400 | 6.9 | 35 |
| | Изопентан (при 190 К) | 28300 | 14000 | $6.8 \cdot 10^{-5}$ (см. ^а) | $4.0 \cdot 10^4$ (см. ^б) | 1400 | 5.9 | 31 |
| 1,3-Дихлоразулен | Циклогексан | 27000 | 14300 | $5.8 \cdot 10^{-2}$ | $3.6 \cdot 10^7$ | 830 | 6.934 | 34 |
| 1,3-Дибромазулен | Этанол | — | 12400 | $4.4 \cdot 10^{-2}$ | $5.5 \cdot 10^7$ | 310 | — | 34 |
| 1,3,5,7-Тетра- <i>трет</i> -бутилиндацен | Циклогексан | 18300 | 9100 | $9 \cdot 10^{-5}$ | 10^8 | 2.5 | $4 \cdot 10^3$ (см. ^с) | 41 |
| Ксантион | Фторированные углеводороды | 24000 | 7970 | $1.4 \cdot 10^{-3}$ | $8 \cdot 10^6$ | 175 | $5.7 \cdot 10$ | 51 |
| | Триметилпентан | 23400 | 7500 | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^7$ | 45 | $2.1 \cdot 10^5$ | 49 |
| 2,2,3,3-Тетраметил-индантион | Фторированные углеводороды | 26800 | 11000 | $1.4 \cdot 10^{-1}$ | $1.6 \cdot 10^8$ | 880 | 9.7 | 51 |

Примечание. Измерения проведены преимущественно при прямом одноквантовом возбуждении при комнатной температуре. Приведены значения: ^а q_{n21} , ^б k_{r21} , ^с k_{nr20} .

изменением конфигурации молекулы в состоянии S_1 по сравнению с состоянием S_2 , но и запретом излучательного перехода между ними.

Авторами работы³², посвященной исследованию флуоресценции азулена и его дейтероаналога в парах (в частности, зависимости флуоресценции от запаса колебательной энергии в состоянии S_2), предположено, что процесс внутренней конверсии в азулене из второго синглетного возбужденного состояния осуществляется прямо в основное состояние, минуя состояние S_1 . Однако приведенные доказательства были косвенными и поэтому не вполне убедительными.

Спектры возбуждения $S_2 \leftarrow S_0$ -флуоресценции азулена в сверхзвуковой струе изучены в работе³³. В полученном спектре обнаружена тонкая структура для перехода $S_2 \leftarrow S_0$, в то же время аналогичные спектры для переходов на уровни S_3 и S_4 сильно размыты из-за быстрой конверсии с этих уровней в S_2 -состояние.

В работе³⁴ прямыми измерениями времени затухания флуоресценции из S_2 -состояния 2-галоген- и 1,3-дигалоген-азуленов в растворе было показано, что в молекулах исследованных соединений кроме внутренней конверсии $S_2 \rightsquigarrow S_1$, переходов $S_2 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_1$, возможен также процесс интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние, характеризующийся константой скорости $k_{isc}(S_2 \rightsquigarrow T_n)$.

Данные о квантовых выходах флуоресценции, положении энергетических уровней ($E(S_2)$), щелях между уровнями ($\Delta E(S_2 - S_1)$), константах скоростей излучательных и безызлучательных переходов между уровнями, а также о времени жизни второго синглетного возбужденного состояния ($\tau(S_2)$) для азулена, некоторых его производных, а также ряда других органических соединений приведены в работах^{31–51} (табл. 1). Для сравнения укажем, что флуоресценция азулена в растворе, соответствующая переходу $S_1 \rightarrow S_0$ (~ 14000 см⁻¹), имеет очень малый выход ($\sim 10^{-4} - 10^{-6}$) (см.^{24,35}) и время затухания $\tau(S_1) = 1.9$ (см.³⁶) или 1 пс (см.³⁷).

Авторы работы³⁸, используя масс-спектрометрию с фемтосекундным разрешением в молекулярных пучках, подробно изучили динамику изолированных молекул азулена в состоянии S_1 . Показано, что время дефазирования азулена в этих условиях < 100 фс. При этом время внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$ в парах азулена при избытке колебательной энергии ~ 2000 см⁻¹ составило 900 ± 100 фс. Авторы пришли к заключению, что столь большая скорость внутренней конверсии при значительной энергетической щели (~ 14000 см⁻¹) обусловлена пересечением поверхностей потенциальных энергий состояний S_1 и S_0 вблизи минимума

поверхности потенциальной энергии состояния S_1 , как это предполагалось в работах^{22,39}.

При изучении люминесценции производных азулена было установлено,⁴⁰ что по мере увеличения энергии S_1 -уровня и уменьшения щели $\Delta E(S_2 - S_1)$ при низкой температуре сначала появляется $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценция (хотя при комнатной температуре по-прежнему преобладает $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценция), затем при всех более высоких температурах превалирует только обычная флуоресценция. При низкой температуре для производных азулена появляется $T_1 \rightarrow S_0$ -фосфоресценция.

Интересные результаты получены при исследовании флуоресценции неальтернантного антиароматического углеводорода 1,3,5,7-тетра-*трет*-бутилиндацена (ТТБИ).⁴¹ Как и у азулена, у ТТБИ отмечен малоинтенсивный переход в ближней ИК-области ($E(S_1) = 9300$ см⁻¹) и разрешенный переход в видимой области ($E(S_2) = 18300$ см⁻¹) спектра. Авторам статьи⁴¹ удалось показать, что раствор ТТБИ в циклогексане флуоресцирует при переходе $S_2 \rightarrow S_0$ (см. табл. 1). Следует отметить, что в этом соединении нарушается каскадность процесса внутренней конверсии, и безызлучательный переход $S_2 \rightsquigarrow S_0$ более вероятен, чем переход $S_2 \rightsquigarrow S_1$. Можно предположить (в соответствии с представлением об индуктивно-резонансном механизме безызлучательных переходов¹⁵), что это связано со значительным возрастанием вероятности излучательного перехода $S_2 \rightarrow S_0$ по сравнению с вероятностью перехода $S_2 \rightarrow S_1$ и с большей величиной фактора Франка – Кондона для первого перехода. Согласно квантово-химическим расчетам,⁴¹ геометрические параметры молекулы ТТБИ для состояний S_2 и S_1 сходны, но сильно отличаются от таковых для состояния S_0 .

В работе⁴² проведено теоретическое и экспериментальное исследование флуоресцентных свойств другого антиароматического соединения — 1,3,5-три-*трет*-бутилпенталена в растворах. Наблюдали излучение при возбуждении светом ($\lambda = 313$ нм) в области 27000 см⁻¹ с квантовым выходом $2 \cdot 10^{-3}$, отнесенное к переходу $S_3 \rightarrow S_0$. По поводу интерпретации данных, полученных в этой работе, возникла дискуссия.^{43,44} Авторы статьи⁴⁴ указали на роль пересечения поверхностей потенциальных энергий состояний S_1 и S_0 в тушении обычной флуоресценции.

В работе⁴⁵ при 4 К исследовали флуоресценцию со второго синглетного возбужденного уровня альтернантного углеводорода [18]-аннулена (18А) и его монофторпроизводного (F18А) в матрице 3-метилпентана. Симметричный (D_{6h}) остов молекулы 18А состоит из 18 атомов углерода, а его S_1 - и S_2 -состояния расположены соответственно в областях 12500 и

21 400 см^{-1} . Для 18А и F18А наблюдали заметную $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценцию, а для F18А еще и в 100 раз более слабую $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценцию. Авторы статьи⁴⁶ установили, что в растворе 3-метилпентана выход флуоресценции антиароматического соединения бифенилена из второго возбужденного состояния при 130 К более чем на два порядка меньше выхода $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции: $q_{\text{ф}}(S_1 \rightarrow S_0) = 2.3 \cdot 10^{-4}$.

Другой класс соединений, для которого характерен заметный выход флуоресценции при переходах молекул из второго синглетного возбужденного состояния, — тиокетоны.^{47–50} Впервые об излучении с S_2 -уровня молекул ароматических тиокетонов (на примере ксантиона) было сообщено в работе⁴⁷. Вскоре появилась серия работ, в которых это явление описано для большого числа различных алкиларил-тиокетонов.^{48–50} Для тиокетонов орбитально запрещенный переход $S_1(n, \pi^*) \leftarrow S_0$ расположен вблизи 15 000 см^{-1} (молярный коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения $\epsilon_{\text{max}} = 20 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$), а разрешенный переход $S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$ находится вблизи 23 500 см^{-1} ($\epsilon_{\text{max}} = 16 000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$).^{49, 51}

Полосы $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции расположены в фиолетовой области ($\sim 22 500 \text{ см}^{-1}$), а длинноволнового перехода $S_1 \leftarrow S_0$ — в красной области ($\sim 15 000 \text{ см}^{-1}$) спектра. Флуоресценция при переходе $S_1 \rightarrow S_0$ отсутствует, зато даже при комнатной температуре наблюдается $T_1 \rightarrow S_0$ -фосфоресценция, квантовый выход которой в замороженном растворе достигает десяти процентов.

Флуоресценция из второго возбужденного состояния молекул ксантиона и родственных соединений сильно тушится при добавлении насыщенных и ароматических углеводов, что свидетельствует о фотореакции тиокетонов с углеводородами.^{50–54} Выход $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции был наибольшим, когда в качестве растворителя использовали перфторированные алканы (например, для ксантиона при комнатной температуре $q_{\text{ф}20} = 0.014$, см. табл. 1). Дипольный излучательный переход $S_2 \rightarrow S_1$ в ксантионе запрещен,⁴⁹ что в соответствии с представлениями об индуктивно-резонансном механизме безызлучательных переходов¹⁵ существенно уменьшает вероятность последних.

В серии работ^{55–57} подробно исследован раствор 4Н-1-бензопиран-4-тиона (БПТ) в перфтор-1,3-диметилциклогексане. Показано, что квантовый выход фосфоресценции не зависит от частоты возбуждающего света вплоть до 36 300 см^{-1} (переход $S_0 \rightarrow S_4$). Этот факт противоречит сделанному ранее выводу,^{58, 59} что выход фосфоресценции уменьшается на 30% при возбуждении в полосу $S_0 \rightarrow S_1$ по сравнению с прямым возбуждением в T_1 -состояние. В то же время выход флуоресценции при переходе $S_2 \rightarrow S_0$ при возбуждении в полосу $S_0 \rightarrow S_4$ понижается на 25%. Авторы статьи⁵⁷ связывают этот факт с изменением скорости внутренней конверсии из S_2 -состояния; при этом подразумевается, что возбуждение в более высокое состояние приводит к увеличению колебательной энергии молекулы. Возможно также, что вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия в тиокетонах может осуществляться интеркомбинационная конверсия из ВВСС в систему высоко-возбужденных триплетных уровней с быстрой последующей внутренней конверсией в T_1 -состояние.

Предложен⁶⁰ метод определения квантовых выходов безызлучательных переходов $q_{\text{нр}}(S_m \rightarrow S_{m-1})$ ($i = 1, 2, \dots, m$) между различными уровнями сложных молекул органических веществ. Метод был проверен при прямом возбуждении в S_3 -состояние на трех ароматических тиокетонах, растворенных в перфторированном углеводороде. Для определения значений $q_{\text{нр}}(S_m \rightarrow S_{m-1})$ необходимы данные об относительной величине квантовых выходов флуоресценции $q_{\text{ф}}(S_{m-1})$, $q_{\text{ф}}(S_{m-2})$, ..., $q_{\text{ф}}(S_1)$ со всех уровней, расположенных ниже возбуждаемого. Авторы вместо выхода обычной флуо-

Таблица 2. Характеристики безызлучательных и излучательных переходов при комнатной температуре для тиокетонов, растворенных в перфтор-1,3-диметилциклогексане.⁶⁰

| Характеристика перехода | Ксантион-1,3,4,5,6,8- d_6 | Ксантион- h_8 | 4Н-1-Бензопиран-4-тион |
|---|-----------------------------|-----------------|------------------------|
| $q_{\text{нр}}(S_4 \rightsquigarrow S_2)$ | — | — | (0.74) |
| $q_{\text{нр}}(S_3 \rightsquigarrow S_2)$ | 0.90 | 0.72 | 0.74 (0.82) |
| $q_{\text{нр}}(S_3 \rightsquigarrow S_1)$ | 0.0 | 0.04 (?) | 0.11 (~ 0.0) |
| $q_{\text{нр}}(S_3 \rightsquigarrow S_0)$ | 0.10 (?) | 0.24 (?) | 0.15 (~ 0.0) |
| $q_{\text{нр}}(S_2 \rightsquigarrow S_1)$ | 0.96 | 0.85 | 0.88 (1.0) |
| $q_{\text{нр}}(S_2 \rightsquigarrow S_0)$ | 0.0 | 0.14 (?) | 0.10 (~ 0.0) |
| $q_{\text{ф}}(S_2 \rightsquigarrow S_0)$ | 0.042 | 0.014 | 0.023 |
| $q_{\text{ф}}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ | 0.078 | 0.038 | 0.076 |
| $q_{\text{ф}}(S_1 \rightsquigarrow S_0)$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 (0.01) |
| $\tau(S_2)$, пс | 606 | 178 | 210 |
| $E(S_1)$, см^{-1} | 16000 | 16000 | 16800 |
| $\Delta E(S_2 - S_1)$, см^{-1} | 8000 | 7900 | 8600 |
| $\Delta E(S_3 - S_2)$, см^{-1} | 4900 | 5000 | 4800 |
| $\Delta E(S_3 - S_1)$, см^{-1} | 12900 | 12900 | 13400 |

Примечание. Числа в скобках — данные работы⁵⁷.

ресценции $q_{\text{ф}}(S_1)$ использовали выход фосфоресценции тиокетонов $q_{\text{ф}}(T_1)$ в предположении, что все молекулы, попадающие в S_1 -состояние, переходят в состояние T_1 , а флуоресценция при переходе с уровня S_1 у тиокетонов отсутствует. (Последнее утверждение авторов неточно, поскольку было показано,^{55, 57} что, например, для БПТ при комнатной температуре интенсивность указанной флуоресценции составляет ~ 0.01 от интенсивности фосфоресценции.) Информацию об относительных выходах безызлучательных переходов между различными синглетными возбужденными уровнями также можно получить, сравнивая спектры поглощения со спектрами флуоресценции с различных расположенных ниже уровней. Полученные значения квантовых выходов внутренней конверсии ($q_{\text{нр}}$) и излучения ($q_{\text{ф}}$) для трех тиокетонов приведены в табл. 2.

Авторы статьи⁶⁰ обратили внимание на заметные отклонения (несмотря на значительную ширину энергетических щелей) от каскадного механизма внутренней конверсии; особенно это относится к квантовым выходам безызлучательных переходов $S_3 \rightsquigarrow S_0$ и $S_2 \rightsquigarrow S_0$ (см. табл. 2). Они предположили, что нарушения каскадности можно объяснить либо большим различием величин электронных матричных элементов, входящих в выражение для константы скорости безызлучательного перехода (в трактовке авторов работы¹⁶ это константы скорости излучательного перехода между соответствующими уровнями), либо коническим пересечением поверхностей потенциальных энергий при движении по гиперповерхности S_3 к искаженному локальному минимуму, обеспечивающему прямой переход в основное состояние.

Отметим, однако, трудности, с которыми сталкиваются при измерении $q_{\text{нр}}$. Одной из них может быть сильное перекрывание полос в спектре поглощения, соответствующих переходам в различные ВВСС, особенно если интенсивности соседних полос сильно различаются, как это имеет место, например, для переходов $S_3 \leftarrow S_0$ и $S_2 \leftarrow S_0$ в тиокетонах. По этой причине нужно с осторожностью относиться ко всем данным о нарушениях каскадности безызлучательных переходов между возбужденными уровнями, в том числе и в тиокетонах. Так, Никель, тщательно исследовавший безызлучательные переходы в БПТ,⁶¹ пришел к выводу, что нет оснований для допущения наличия прямой внутренней конверсии из состояний S_2 и S_3 тиокетонов в основное состоя-

ние.[†] В работе⁵⁶ указывалось также на быстрое появление в растворе тиокетона примеси — продукта фотохимической реакции.

Используя метод, предложенный в работе⁶⁰, можно получить полную информацию о безызлучательных переходах между всеми уровнями только в том случае, если при прямом одноквантовом возбуждении ВВСС будет наблюдаться флуоресценция со всех уровней, расположенных ниже возбуждаемого. Однако такая ситуация, притом лишь для состояния S_2 , может реализоваться для молекул ограниченного круга веществ (тиокетонов, некоторых порфиринов и т.п.). Если же при прямом одноквантовом возбуждении флуоресценцию наблюдают только при переходе с первого синглетного возбужденного состояния, то можно лишь говорить об отклонении от закона Вавилова и правила Каша, которые проверяли для многих молекул.

Интенсивную флуоресценцию с $q_{\text{fl}} = 0.18$ и $\tau = 3$ нс при переходе $S_2(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$ наблюдали⁶² для 1,8-(1',8')-нафталил-нафталина в растворах, несмотря на небольшую щель между уровнями S_2 и S_1 ($\Delta E(S_2 - S_1) = 5000 \text{ см}^{-1}$). Впрочем, такой высокий квантовый выход флуоресценции при переходе с уровня S_2 при малой энергетической щели настораживает. Возможно, в данном случае имели дело с примесью или с продуктом фотохимической реакции. Обычная флуоресценция при переходе $S_1(n, \pi^*) \rightarrow S_0$ (как и для тиокетонов и азулена) отсутствует, наблюдали только фосфоресценцию.

При прямом одноквантовом возбуждении производных порфина также наблюдали флуоресценцию, соответствующую переходу $S_2 \rightarrow S_0$ (или $S_3 \rightarrow S_0$). Впервые о такой флуоресценции ($\sim 23\,000 \text{ см}^{-1}$) сообщено в работе⁶³. Спектр флуоресценции был зеркально симметричен интенсивной полосе поглощения *Soret*. Более обстоятельные исследования такой флуоресценции проведены авторами работ^{64,65}, которые показали, что наибольший квантовый выход ($q_{\text{fl}20} = 1.2 \cdot 10^{-3}$) в растворе наблюдается для Zn-тетрабензопорфирина. Абсолютный квантовый выход «синей флуоресценции» для тетрабензопорфирина, не содержащего металла, почти на порядок меньше — $1.8 \cdot 10^{-4}$. В указанных работах также установлено, что комплексы тетрабензопорфирина с металлами, имеющими частично заполненную *d*-оболочку, не обладают синей флуоресценцией, детектируемой при одноквантовом возбуждении.

В работе⁶⁶ показано, что в комплексах Co(II) и Ni(II) с краун-эфирами и производными фталоцианина внутренняя конверсия из состояния S_2 в состояние S_1 осуществляется менее чем за 500 фс. Изучено влияние на синюю флуоресценцию комплексообразования *мезо*-тетрафенилпорфиринов (TPP) с трехвалентными иттрием, лютецием и торием.⁶⁷ Для всех исследованных комплексов, а именно Y(TPP)(асас), Lu(TPP)(асас), Th(TPP)(асас), характерна флуоресценция с S_2 -уровня примерно с одинаковым квантовым выходом (0.001). В то же время квантовый выход обычной флуоресценции в указанном ряду комплексов существенно уменьшается, что свидетельствует об отсутствии влияния интеркомбинационной конверсии на тушение S_2 -уровня порфиринов. Флуоресценция со второго синглетного уровня для свободного основания TPP не была обнаружена.^{67,68} Авторы работы⁶⁸ также отметили отсутствие флуоресценции при переходе $S_2 \rightarrow S_0$ для таких октаэтилпорфиринов (OEP), как $\text{H}_2(\text{OEP})$, $\text{AlCl}(\text{OEP})$ и $\text{Zn}(\text{OEP})$, хотя энергетические щели $\Delta E(S_2 - S_1)$ для комплексов металлов с OEP и TPP практически одинаковы. Флуоресценция при переходе $S_2 \rightarrow S_0$ в комплексах тетра-*пара*-толилпорфиринов с Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Yb(III) и Lu(III) в этаноле изучена в работе⁶⁹. Отмечено небольшое тушение (в ~ 1.5 – 3.0 раза) флуоресценции для парамагнитных комплексов с Gd(III), Sm(III) и

Tb(III), а также сильное тушение для комплексов с Eu(III) и Yb(III), которое авторы объяснили появлением состояний с переносом заряда, расположенных по энергии между уровнями S_1 и S_2 . (Известно, что Eu(III) и Yb(III) обладают наибольшим сродством к электрону среди ионов лантаноидов.)

Из-за малого времени жизни состояния S_2 синяя флуоресценция порфиринов заметно поляризована даже в растворах с небольшой вязкостью (в отличие от обычной флуоресценции органических соединений при переходе $S_1 \rightarrow S_0$).⁶⁵ Это обстоятельство использовали⁷⁰ для выделения $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции: с помощью поляризаторов осуществляли частотную модуляцию, а для измерения сигнала применяли усилитель с синхронным детектированием. Такой прием позволяет выделять искомую флуоресценцию на фоне обычной флуоресценции примесей, поскольку свечение последних не поляризовано и сигнал от них не модулируется. Авторам удалось при одноквантовом возбуждении измерить флуоресценцию с S_2 -уровня для Zn-этиопорфирина, квантовый выход которой составил $7.5 \cdot 10^{-5}$. В работе⁷¹ методом ап-конверсии изучено затухание (с уровня S_0) и усиление (с уровня S_1) флуоресценции комплексов Zn(TPP) в этаноле. Показано, что время затухания флуоресценции с S_2 -уровня в области 430 нм равно 2.3 пс; за это же время нарастает свечение с S_1 -уровня вблизи 600 нм. Более сложная картина наблюдается для области спектра между этими полосами, что указывает на примесь «горячей» люминесценции.

Флуоресценцию при переходе $S_2 \rightarrow S_0$ в условиях одноквантового возбуждения удалось наблюдать и для красителей — бриллиантового зеленого⁷² и малахитового зеленого.^{73,74}

Наблюдали флуоресценцию при одноквантовом возбуждении молекул ряда ароматических соединений со второго и более высоких уровней.^{75–77} Алкилзамещенные бензола возбуждали ртутной линией 184.9 нм, расположенной в вакуумной УФ-области спектра. Полосы флуоресценции при переходе $S_2 \rightarrow S_0$ (или $S_3 \rightarrow S_0$) появлялись в виде небольших выступов на коротковолновом крыле спектра обычной флуоресценции, и для более отчетливого их выделения в раствор добавляли тушители обычной флуоресценции (CCl_4 , CCl_3H , $\text{cyclo-C}_7\text{F}_{14}$). Из-за малого времени жизни состояний S_2 и S_3 флуоресценция при соответствующих переходах практически не тушится (в отличие от обычной флуоресценции). По-видимому, одновременно тушится также свечение примесей, мешающих наблюдению флуоресценции из ВВСС исследуемых соединений. Некоторые характеристики безызлучательных переходов для рассмотренных соединений приведены в табл. 3. Следует обратить внимание на большие скорости внутренней конверсии и малые отличия этих скоростей для растворов и паров, что свидетельствует о внутримолекулярном характере процесса.

Каротиноиды играют важную роль во многих процессах, протекающих в живых организмах. В частности, в клетках зеленых растений и пурпурных бактерий они служат протекторами пигментов, предохраняющими их от разрушения синглетным кислородом. Систематическое изучение флуоресценции β -каротинов и их аналогов — линейных полиенов — предпринято авторами работы⁷⁸. Установлено, что с увеличением длины цепи полиена энергетическая щель $\Delta E(S_1 - S_0)$ сужается и выход обычной флуоресценции уменьшается, например, от $7 \cdot 10^{-3}$ для полиена с пятью сопряженными связями до $4 \cdot 10^{-6}$ для β -каротина (растворы в гексане при комнатной температуре). Для самых длинных из исследованных молекул с 15 (декапрено- β -каротин) и 19 (додекапрено- β -каротин) двойными связями наблюдали лишь излучение со второго синглетного возбужденного уровня с квантовым выходом $q_{\text{fl}20} \approx 5 \cdot 10^{-5}$. Оцененное на основе этого значения $\tau(S_2)$ составило ~ 100 фс. Таким образом,

[†] Частное сообщение.

Таблица 3. Характеристики безызлучательных переходов со второго (или более высокого) синглетного уровня для ряда органических соединений.

| Соединение | Растворитель | $E(S_2)$, см ⁻¹ | $\Delta E(S_2 - S_1)$, см ⁻¹ | q_{n20} | k_{r20} , с ⁻¹ | $\tau(S_2)$, пс | k_{nr21} , с ⁻¹ | Ссылки |
|-----------------------|------------------|-----------------------------|--|--|--------------------------------------|------------------|------------------------------|----------|
| Zn-Тетрабензопорфирин | — | 23300 | 7400 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ ($1.6 \cdot 10^{-3}$) | $5.2 \cdot 10^8$ | 3 | $3.3 \cdot 10^{11}$ | 65 63 |
| Zn-Этиопорфирин | Диметил-формамид | 24450 | 7200 | $7.5 \cdot 10^{-5}$ | — | — | — | 70 |
| Тетрабензопорфирин | » | — | — | $1.8 \cdot 10^{-4}$ | — | 0.4 | $2.5 \cdot 10^{12}$ | 70 |
| Бриллиантовый зеленый | Этанол, 77 К | 21800 | 6300 | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^7$ | 2 | $5 \cdot 10^{11}$ | 72 |
| <i>n</i> -Ксилол | Изооктан | 41000 | 6600 | $2.9 \cdot 10^{-5}$ | $2.9 \cdot 10^8$ | 0.1 | $1.0 \cdot 10^{13}$ | 75 |
| | » | — | (34400) | ($1.3 \cdot 10^{-5}$) | — | — | ($1.5 \cdot 10^{14}$) | 77 |
| | » | 48800 (см. ^a) | 7800 (см. ^b) | $1.2 \cdot 10^{-5}$ | $3.0 \cdot 10^9$ (см. ^c) | 0.004 | $2.5 \cdot 10^{14}$ | 75 |
| | » | — | — | ($5 \cdot 10^{-6}$) | — | — | — | 77 |
| Нафталин | » | 44050 (см. ^a) | — | $2.2 \cdot 10^{-5}$ | — | — | ($8 \cdot 10^{13}$) | 76 |
| | » | — | — | ($2 \cdot 10^{-5}$) | — | — | — | 77 |
| Пирен | » | 36000 (см. ^a) | 7000 | $5 \cdot 10^{-6}$ | — | — | — | 76 |

Примечание. Измерения проведены при одноквантовом возбуждении при комнатной температуре. В скобках — величины, полученные при измерении в парах. Приведены значения: ^a $E(S_3)$; ^b $\Delta E(S_3 - S_2)$; ^c k_{r30} .

несмотря на уменьшение выхода обычной флуоресценции с удлинением молекулярной цепи, флуоресценция со второго возбужденного уровня молекул остается приблизительно постоянной.

В кристалле антрацена при прямом возбуждении резонансной линией ртути 254 нм наблюдали ⁷⁹ слабую $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценцию. Отношение выходов флуоресценции при переходах из S_2 - и S_1 -состояний оценено в $\sim 5 \cdot 10^{-6}$, приведено также значение $\tau(S_2) \approx 10^{-13}$ с (грубая оценка).

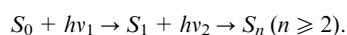
Однако для большинства флуоресцирующих сложных органических соединений измерения спектров и квантовых выходов флуоресценции при переходах молекул из второго и более высоких синглетных возбужденных состояний при прямом одноквантовом возбуждении невозможны из-за малого квантового выхода свечения и наложения люминесценции примесей в растворителях и веществе, а также вследствие релеевского и комбинационного рассеяния света.

В заключение отметим интересный случай флуоресценции из высоковозбужденного состояния, но не синглетного, а триплетного, описанный в статье ⁸⁰. При облучении мощной ксеноновой лампой растворов 9,10-дибромантрацена и 9-бромантрацена в гексане (кислород не откачивали) авторы наблюдали слабое свечение в областях 840 и 865 нм соответственно для первого для второго соединения. Такое свечение они интерпретировали как излучательный переход $T_2 \rightarrow T_1$. Свечение возбуждали в области обычного спектра поглощения указанных соединений. Заселение уровня T_2 осуществлялось путем интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_2$. Уровень T_2 изученных молекул расположен вблизи уровня S_1 , а энергетическая щель $\Delta E(T_2 - T_1) \approx 12\,000$ см⁻¹. Оцененное в работе ⁸⁰ значение квантового выхода $T_2 \rightarrow T_1$ -флуоресценции составило $8 \cdot 10^{-7}$, а $\tau(T_2) \approx 10^{-11}$ с.

III. Флуоресценция при переходах с высоковозбужденных S_n -уровней при ступенчатом возбуждении молекул

С появлением лазерных импульсных источников излучения метод ступенчатого возбуждения стал доступным для изучения процессов сверхбыстрой релаксации из ВВСС. В этом методе первый квант переводит молекулу в первое (флуоресцентное) синглетное возбужденное состояние S_1 ; второй квант поглощается молекулой в S_1 -состоянии, находящемся

в тепловом равновесии с окружением, и переводит ее в более высокое возбужденное синглетное состояние (рис. 2)



При таком возбуждении удается наблюдать спектры флуоресценции, соответствующие переходам $S_n \rightarrow S_0$ ($n \geq 2$) с квантовыми выходами порядка $10^{-6} - 10^{-7}$. Особенно удобна эта методика при использовании перестраиваемых лазеров, генерирующих наносекундные импульсы и работающих на частоте от 5 до 50 Гц. Преимущества метода заключаются в том, что ступенчатое возбуждение не затрагивает молекулы флуоресцирующих примесей в веществе и растворителе, спектр поглощения которых расположен в области переходов $S_n \leftarrow S_0$ ($n \geq 2$). Кроме того, на изучаемый спектр не накладывается спектр комбинационного рассеяния, так как последний смещен по отношению к первому на величину до 3000 см⁻¹. Для простоты интерпретации полученных результатов использовали импульсы наносекундной длительности при относительно умеренных интенсивностях потока возбуждающего излучения. (Применение пико- и фемтосекундных лазерных импульсов менее целесообразно, поскольку в этом случае усиливается процесс двухфотонного

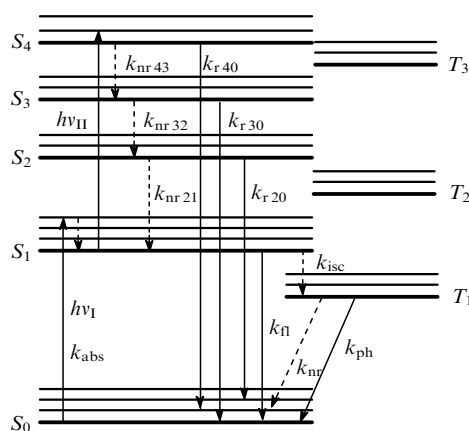


Рис. 2. Безызлучательные переходы между ВВСС при ступенчатом двухквантовом возбуждении и флуоресценция при переходе из ВВСС в основное состояние молекулы.

$h\nu_1$ и $h\nu_{II}$ — первый и второй возбуждающие кванты.

возбуждения, затрагивающий также молекулы примеси). При использовании метода ступенчатого возбуждения в оптимальном случае исследуемые молекулы должны обладать достаточно большим выходом флуоресценции, временем жизни состояния S_1 порядка нескольких наносекунд и заметным сечением поглощения для переходов $S_n \leftarrow S_1$.⁸¹

Первые спектры флуоресценции при переходах из высоковозбужденных состояний в основном при ступенчатом возбуждении получены в работах^{82–86}. В частности, Теренин с соавт.⁸² наблюдал синее свечение в растворе хлорофилла, возбуждаемое импульсами мощного рубинового лазера. В работе⁸³ в аналогичных условиях было изучено фиолетовое свечение раствора хлорофилла фталоцианина алюминия. Авторы статьи⁸⁴ обнаружили, что под действием мощного излучения рубинового лазера появляется синее свечение раствора цианинового красителя в метаноле, интенсивность которого пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего лазерного излучения. Эти результаты были подвергнуты критике.^{87,88} Указывалось, что синее свечение может быть обусловлено продуктами фотохимического разложения красителя. Однако авторы исследования⁸⁹ наблюдали синюю флуоресценцию криптоцианина при стационарном возбуждении и нашли, что спектры возбуждения синей и красной флуоресценции совпадают друг с другом и со спектром поглощения в УФ-области. Квантовый выход синего свечения составил 10^{-4} .

Возможности, которые дает метод ступенчатого возбуждения для изучения флуоресценции из высоковозбужденных состояний сложных молекул, продемонстрированы в серии работ^{90–95}. Был использован лазер на красителях (длительность импульса ~ 5 нс, энергия импульса 0.1–0.5 мДж), накачиваемый азотным лазером, работающим на частоте до 50 Гц. Чтобы обнаружить флуоресценцию при переходе из ВВСС, использовали монохроматор и фотоумножитель с синхронным детектированием (усреднение сигнала по 100–300 импульсам). Для ослабления рассеянного света обычной флуоресценции перед монохроматором помещали светофильтр. На примере рубрена продемонстрированы преимущества последовательного ступенчатого возбуждения по сравнению с одновременным возбуждением пикосекундными импульсами той же длины волны и с такой же энергией.

Отметим, что ступенчатое возбуждение можно реализовать даже при возбуждении мощным непрерывным лазером. Например, используя аргонный лазер мощностью 0.8 Вт и фокусируя его излучение на проточную кювету, авторы работы⁹⁶ измерили спектр $S_3 \rightarrow S_0$ -флуоресценции тетрацена (раствор в метилциклогексане) при 233 К. Отметим, что это первое наблюдение флуоресценции, сопровождающей переход из ВВСС молекул ароматических углеводородов при ступенчатом возбуждении.

При изучении спектров $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции родамина В и родамина 6G (растворы в этаноле) при 300 К отмечены⁹¹ три отчетливые полосы в области 250–400 нм — при 275, 320 и 382 нм для родамина В и при 270, 310 и 377 нм для родамина 6G. Эти полосы были примерно зеркально-симметричны трем полосам, соответствующим электронным переходам в спектрах поглощения данных красителей. Полоса флуоресценции родамина 6G при 377 нм совпадает с полосой, измеренной ранее в работах^{85,86} и позднее в работах^{72,97}. Наличие трех электронных переходов в наблюдаемом спектре флуоресценции подтверждено измерениями поляризационного спектра. Отметим, что полосы флуоресценции родаминов при 382 и 377 нм практически не меняются с изменением частоты второго кванта от 22 000 до 18 000 см^{-1} .

Методом ступенчатого возбуждения исследовали^{92–95} большое число молекул ароматических углеводородов, для

которых в рассмотренной области характерно несколько электронных переходов. Было показано, что электронная релаксация ВВСС молекул органических веществ происходит до установления колебательного равновесия после акта возбуждения. При изучении переходов $S_n \rightarrow S_0$ в молекуле 3,4,9,10-дibenзопирена обнаружено, что при возбуждении вторым квантом (540–610 нм) в области спектра, примыкающей к эффективной частоте волны возбуждения ($\nu_{\text{ef}} = \nu_{0-0}(S_1) + \nu_2$), появляется тонкая структура, сдвигающаяся с изменением частоты второго возбуждающего кванта. Интервал между наблюдающимися полосами составляет $1460 \pm 60 \text{ см}^{-1}$, что близко к соответствующей частоте для основной прогрессии в спектре $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции ($1440 \pm 50 \text{ см}^{-1}$). Авторы статьи⁹³ предполагают, что наблюдаемую структуру спектра можно объяснить антистоксовым комбинационным рассеянием излучения, но не исключают, что в данном случае имеет место явление, аналогичное эффекту Персона (см.^{98,99}).

Установлено различие в структуре спектров вблизи уровня возбуждения для centrosимметричных и не обладающих центром симметрии молекул.⁹⁴ Правила отбора для centrosимметричных молекул запрещают переход при двух-

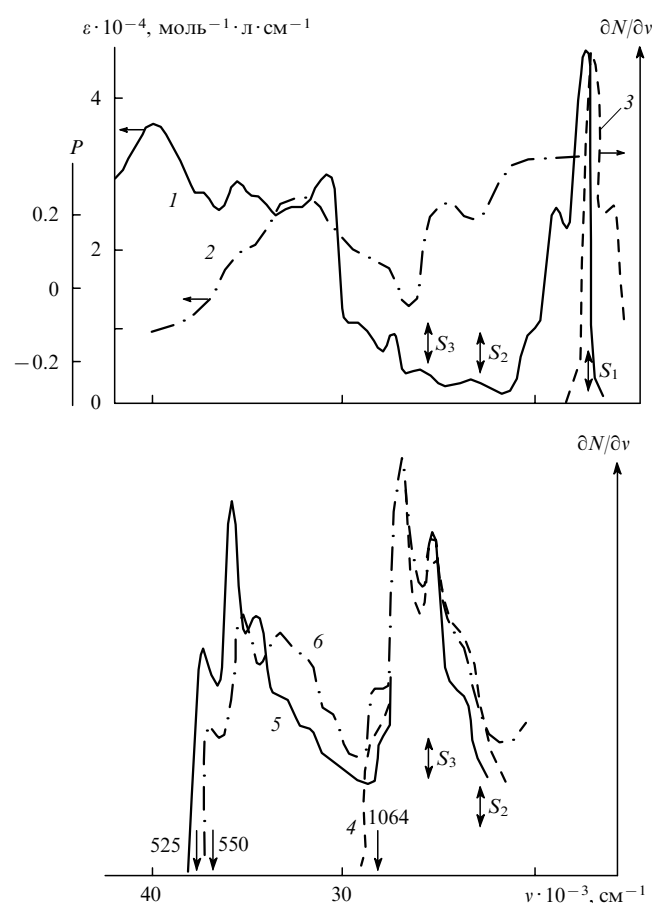


Рис. 3. Спектры маджалового красного (раствор в этаноле). 1 — спектр поглощения $S_n \leftarrow S_0$ при 77 К, 2 — степень поляризации (P) $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции в зависимости от частоты возбуждения при 293 К, 3 — спектр флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ при 77 К, 4–6 — спектры $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции ($n \geq 2$) при ступенчатом возбуждении из состояния S_1 излучением с длинами волн 1064, 550 и 525 нм соответственно. Простыми стрелками указаны уровни энергии для электронных состояний S_n в частотной шкале. Двойными вертикальными стрелками указаны уровни энергии, достигаемые при ступенчатом возбуждении. N — число поглощенных квантов.

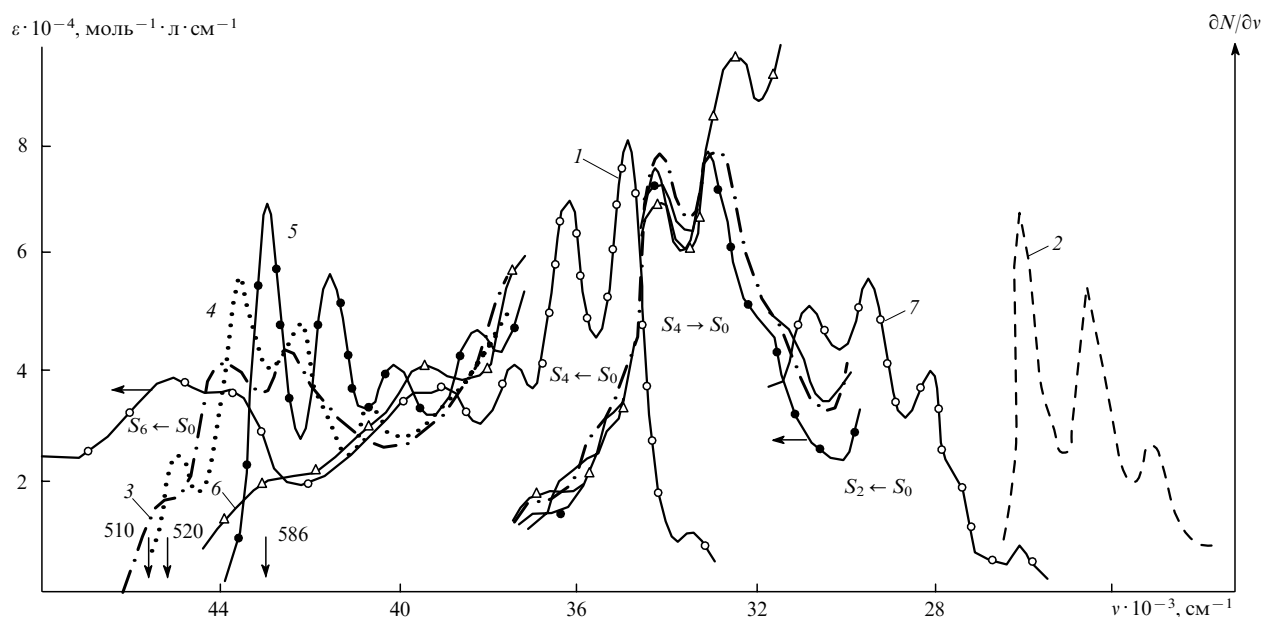


Рис. 4. Спектры 1,2-бензантрацена (раствор в этаноле) при 293 К.⁷²

1 — спектр $S_n \leftarrow S_0$ -поглощения, 2 — спектр $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции, 3–6 — спектры $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции ($n \geq 2$) при ступенчатом возбуждении из состояния S_1 излучением с длинами волн 510, 520, 586 и 340 нм соответственно, 7 — спектр $S_n \leftarrow S_0$ -поглощения, увеличение по оси ординат в 8 раз. Спектральная ширина аппаратной функции — 200 см^{-1} .

ступенчатом возбуждении в состояния, с которых непосредственно разрешен излучательный переход в основное S_0 -состояние. Действительно, спектр флуоресценции в этом случае начинается на «некотором расстоянии» от места, с которого он должен был бы начаться, судя по сумме частоты перехода $S_1 \leftarrow S_0$ и частоты второго поглощенного кванта.

В серии работ^{100–106} исследовано ступенчатое возбуждение большого числа молекул флуоресцирующих красителей и ароматических соединений в растворах при комнатной температуре и при 77 К. Было показано, что безызлучательные переходы с высоковозбужденных синглетных уровней в молекулах красителей и большинства сложных ароматических соединений в растворах осуществляются каскадно, т.е. последовательно через все расположенные ниже электронные уровни. Такой вывод сделан при сравнении формы спектров флуоресценции молекул органических соединений, возбужденных вторым квантом (частоту которого варьировали) в состоянии с различной энергией. На рис. 3 и 4 приведены спектры флуоресценции при переходе $S_n \rightarrow S_0$ ($n \geq 2$) красителя магдалового красного (раствор в этаноле) при 77 К и 1,2-бензантрацена (раствор в этаноле) при 293 К. В структуре спектров, представленных на этих рисунках, проявляются полосы, зеркально-симметричные полосам $S_n \leftarrow S_0$ -поглощения. Кроме того, соотношение интенсивностей полос переходов $S_n \rightarrow S_0$ и $S_{n-k} \rightarrow S_0$ ($k < n$) сохраняется постоянным при изменении энергии второго кванта.

Соотношение площадей полос, соответствующих различным переходам $S_n \rightarrow S_0$, отражает относительный квантовый выход данного флуоресцентного перехода. Если имеются данные об абсолютном квантовом выходе хотя бы для одного перехода в молекуле, то можно определить абсолютные квантовые выходы и для остальных переходов. Установив по площади полосы поглощения, зеркально симметричной полосе флуоресценции данного перехода, константу скорости соответствующего излучательного перехода, можно оценить и время жизни состояния S_n

$$\tau(S_n) = \tau_r(S_n \leftarrow S_0) q_n(S_n \rightarrow S_0).$$

Здесь $\tau_r(S_n \leftarrow S_0)$ — величина, обратная константе скорости излучательного перехода $S_n \rightarrow S_0$, $q_n(S_n \rightarrow S_0)$ — квантовый выход флуоресценции. Полученные таким образом данные о квантовых выходах и временах затухания флуоресценции приведены в табл. 4.

Анализ спектров, представленных на рис. 3 и 4, а также спектров, приведенных в работах^{97, 100–106}, позволяет сделать следующие выводы.

Во-первых, при ступенчатом переходе возбужденной молекулы в состояние S_n ($n \geq 2$) в спектре флуоресценции появляются полосы, соответствующая переходу $S_n \rightarrow S_0$, а также полосы, отвечающие переходам $S_{n-1} \rightarrow S_0$, $S_{n-2} \rightarrow S_0$ и т.д.

Во-вторых, для большинства молекул (кроме сильно изменяющих в состоянии S_1 свою равновесную ядерную конфигурацию по сравнению с состоянием S_0) каждой полосе в спектре поглощения $S_n \leftarrow S_0$ соответствует приблизительно зеркально-симметричная ей полоса $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции.

В-третьих, вид спектров флуоресценции, в частности, форма отдельных полос переходов $S_n \rightarrow S_0$ и соотношение их интенсивностей, в большинстве случаев не зависят от энергии второго кванта возбуждающего излучения, если этот квант переводит молекулу в одно из более высоких состояний S_k ($k > n$), а уровни S_n заселяются путем электронной релаксации $S_k \rightsquigarrow S_{k-1} \rightsquigarrow S_n$.

В-четвертых, искажение спектров флуоресценции при переходе из высоковозбужденных состояний молекул наблюдается только в случае, если сумма энергий перехода $S_1 \rightarrow S_0$ и второго кванта возбуждения больше потенциала ионизации исследуемой молекулы в растворе.

Для дополнительной экспериментальной проверки предположения о каскадном характере электронной релаксации молекулы были измерены абсолютные квантовые выходы ($q_{n,0}$) $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции при изменении энергии второго кванта. Под квантовым выходом флуоресценции при переходе молекул из высоковозбужденных электронных состояний при ступенчатом возбуждении подразумевают отношение числа квантов, излученных в виде $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресцен-

Таблица 4. Характеристики переходов из ВВСС органических молекул (спектры и выходы флуоресценции измерены методом ступенчатого возбуждения).

| Соединение | n | ΔE_{n0} , см ⁻¹ | $\Delta E_{n,n-1}$, см ⁻¹ | $q_{n,n0}$ | $k_{r,n0}$, с ⁻¹ | $k_{nr}(S_n \rightarrow S_{n-1})$, с ⁻¹ | τ_n , пс | Ссылки |
|---|-----|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|------------------------------|---|---------------|--------|
| <i>Растворитель — этанол, T = 77 K</i> | | | | | | | | |
| Бриллиантовый зеленый | 2 | 21800 | 6300 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^7$ | $5 \cdot 10^{11}$ | 2 | 97 |
| | 4 | 30600 | 4500 | $2 \cdot 10^{-6}$ | $8.3 \cdot 10^7$ | $4.2 \cdot 10^{13}$ | 0.024 | |
| Родамин В | 2 | 22800 | 5100 | $3 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^7$ | $3.3 \cdot 10^{12}$ | 0.3 | 97 |
| | 3 | 24600 | 1800 | $4 \cdot 10^{-6}$ | $1.4 \cdot 10^7$ | $3.6 \cdot 10^{12}$ | 0.28 | |
| | 4 | 27700 | 3100 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^7$ | $4.0 \cdot 10^{12}$ | 0.25 | |
| | 5 | 31800 | 4100 | $4 \cdot 10^{-6}$ | $1.4 \cdot 10^8$ | $3.3 \cdot 10^{13}$ | 0.03 | |
| Магдаловый красный | 2 | 23300 | 6000 | $1.5 \cdot 10^{-6}$ | $8.3 \cdot 10^6$ | $5.6 \cdot 10^{12}$ | 0.18 | 97 |
| | 3 | 25500 | 2200 | $4.5 \cdot 10^{-6}$ | $1.3 \cdot 10^7$ | $3.0 \cdot 10^{12}$ | 0.33 | |
| <i>Растворитель — этанол, T = 293 K</i> | | | | | | | | |
| Родамин 6G | 2 | 24300 | 5600 | $2 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^7$ | $5.0 \cdot 10^{12}$ | 0.2 | 97 |
| | 3 | 25650 | — | — | — | — | — | |
| | 4 | 28400 | 2750 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^7$ | $5.0 \cdot 10^{12}$ | 0.2 | |
| Пирен | 4 | 36300 | 6000 | $7 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^8$ | $5.0 \cdot 10^{13}$ | 0.02 | 97 |
| | 5 | 41000 | 4700 | $1.8 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^8$ | $2.9 \cdot 10^{13}$ | 0.035 | |
| | 6 | ~44500 | ~3500 | ~ $6 \cdot 10^{-6}$ | ~ $3 \cdot 10^8$ | ~ $4.5 \cdot 10^{13}$ | ~0.022 | |
| 1,2-Бензантрацен | 4 | 34500 | 1100 | $4 \cdot 10^{-5}$ | $6.7 \cdot 10^8$ | $1.7 \cdot 10^{13}$ | 0.06 | 97 |
| | 5 | 38500 | 4000 | $1.3 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^8$ | $3.8 \cdot 10^{13}$ | 0.026 | |
| | 6 | 43000 | 4500 | $1.3 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^8$ | $5.6 \cdot 10^{13}$ | 0.018 | |
| 9,10-Ди- <i>n</i> -пропилантрацен | 2 | 37700 | < 3000 | $3 \cdot 10^{-5}$ | $1.4 \cdot 10^8$ | $4.3 \cdot 10^{13}$ | 0.023 | 107 |
| α -Нафтилфенилоксазол | 2 | 35300 | 7800 | $4 \cdot 10^{-6}$ | ($1.6 \cdot 10^8$) | — | (0.024) | 104 |
| | 3 | 41000 | 5700 | $5.6 \cdot 10^{-6}$ | ($6.7 \cdot 10^8$) | — | (0.010) | |
| 3,4,9,10-Дибензопирен | 2 | 25500 | 2300 | — | — | — | 0.2 | 95 |
| | 3 | 30100 | 4600 | — | — | — | > 0.1 | |
| | 4 | 34100 | 4000 | — | — | — | 0.08 | |
| | 5 | 37600 | 3500 | — | — | — | — | |
| | 6 | 41500 | 3900 | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2.2 \cdot 10^9$ | — | 0.04 | |

Примечание. В скобках приведены значения, оцененные на основе ширины линий в структурных спектрах, либо ненадежные значения (константу скорости излучения трудно определить из-за изменения конфигурации молекулы в возбужденном состоянии).

ции, к числу молекул, возбужденных в состояние S_n . Для определения $q_{n,n0}$ необходимо знать число поглощенных квантов при переходе $S_n \leftarrow S_1$ и число излученных квантов при переходе $S_n \rightarrow S_0$. Определить число поглощенных квантов сложно. В работах ^{97, 100–106} оно находилось по изменению интенсивности проходящего лазерного излучения с частотой ν_2 при включении лазера с частотой ν_1 , а в работе ¹⁰⁷ по величине добавочного оптико-акустического сигнала, возникающего при одновременном освещении объекта двумя лазерными импульсами.

Авторы работы ¹⁰⁸ оценивали квантовый выход флуоресценции из соотношения

$$q_{n,n0} = \frac{I_{n,n0}}{I_{n,n0} \sigma_{1n} I_{ex} \tau_{r1}},$$

где $I_{n,n0}$ и I_{n10} — интегральные интенсивности флуоресценции из состояний S_n и S_1 соответственно, σ_{1n} — сечение поглощения для перехода $S_n \leftarrow S_1$, I_{ex} — плотность мощности возбуждающего излучения с частотой ν_2 , τ_{r1} — радиационное время жизни состояния S_1 . Предполагали стационарные условия возбуждения.

В табл. 5 представлены результаты, полученные для α -нафтилфенилоксазола, пирена и 1,2-бензантрацена. Как видно, значения $q_{n,n0}$ в пределах погрешности измерений не зависят от энергии второго кванта, что является веским доводом в пользу каскадности электронной релаксации между ВВСС.

В спектрах флуоресценции, сопровождающей переходы из ВВСС при ступенчатом возбуждении, для большинства

(но не всех) исследованных молекул в области, непосредственно примыкающей к частоте, соответствующей сумме энергий состояния S_1 и второго возбуждающего кванта, наблюдается следующая картина. Спектры $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции (S_n — состояние, непосредственно заселяемое при поглощении второго кванта) имеют более выраженную структуру, чем спектры $S_n \leftarrow S_0$ -поглощения тех же молекул в тех же условиях и спектры флуоресценции из ВВСС, заселяемых в результате релаксации из более высоких возбуждаемых уровней (см. рис. 3, 4).

Все наблюдаемые полосы флуоресценции смещаются с изменением частоты второго кванта. В то же время ни структура, ни относительная интенсивность полос флуоресценции, отвечающих переходам из ниже расположенных ВВСС, заселяемых при релаксации, не меняются (см. кривые 4–6 на рис. 3, а также кривые 4, 5 на рис. 4).

При изменении частоты второго кванта в пределах $\Delta\nu_2 < 1500$ см⁻¹ вся рассматриваемая область спектра флуоресценции смещается вместе с положением возбуждаемого уровня, а при большем изменении $\Delta\nu_2$ наблюдается заметное перераспределение интенсивности в вибронных полосах. При еще большем (на несколько тысяч обратных сантиметров) увеличении частоты ν_2 появляются полосы, соответствующие излучению примерно той же интенсивности, но без выраженной структуры.

Появление структурированных спектров $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции, по-видимому, можно объяснить эффектом селективного возбуждения спектрально узким (~ 0.5 см⁻¹) излучением с частотой ν_2 в широкой полосе поглощения $S_n \leftarrow S_1$ молекул с определенной конфигурацией. Из-за пре-

Таблица 5. Значения абсолютных квантовых выходов $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции при ступенчатом возбуждении.^{97, 104}

| Соединение | ν_1 , см ⁻¹ | ν_2 , см ⁻¹ | Возбуждаемый уровень | $q_{\text{пл}0} \cdot 10^6$ | |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------|
| | | | | (см. ^а) | (см. ^б) |
| α -Нафтил- фенил- оксазол | 27500 | 16950 | S_3 | 4.0 ± 0.8 | 5.6 ± 1.5 |
| | | 18200 | S_3 | 3.5 ± 0.8 | 4.9 ± 1.5 |
| | | 19250 | S_4 | 4.2 ± 0.8 | 5.8 ± 1.5 |
| Пирен | 26000 | 16950 | S_4 | 3.0 ± 1.0 | 3.5 ± 1.0 |
| | | 18200 | S_5 | 4.0 ± 1.5 | 4.5 ± 1.5 |
| | | 19250 | S_6 | 5.0 ± 2.0 | 6.0 ± 2.0 |
| 1,2-Бенз- антрацен | 25900 | 16950 | S_5 | 35 ± 8 | — |
| | | 18200 | S_6 | 35 ± 8 | — |
| | | 19250 | S_6 | 35 ± 8 | — |

Примечание. Измерения проводили для растворов в этаноле при 293 К.

^аПриведены значения $q_{\text{пл}20} \cdot 10^6$ ($\nu_{\text{max}} \approx 33\,200$ см⁻¹) для α -нафтил-оксазола, $q_{\text{пл}40} \cdot 10^6$ ($\nu_{\text{max}} \approx 34\,500$ см⁻¹) для пирена и 1,2-бенз-антрацена.

^бПриведены значения $q_{\text{пл}30} \cdot 10^6$ ($\nu_{\text{max}} \approx 39\,300$ см⁻¹) для α -нафтил-оксазола и $q_{\text{пл}50} \cdot 10^6$ ($\nu_{\text{max}} \approx 41\,500$ см⁻¹) для пирена.

дельно малого времени жизни состояния S_n (10–100 фс) молекул, для которых наблюдают структурные спектры, неоднородное уширение линий в спектре $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения можно рассматривать как проявление конформаций молекул, возникающих в результате внеплоскостных низкочастотных колебаний ароматических колец.

В пользу предложенного объяснения свидетельствует также тот факт, что при возбуждении довольно долгоживущего (~ 1 –3 пс) состояния S_2 в бриллиантовом зеленом и в Zn-тетрабензопорфирине структурного спектра не наблюдается. В то же время при ступенчатом возбуждении бриллиантового зеленого вторым квантом ($\lambda_2 = 500$ –620 нм) и заселении уровня S_5 ($\tau_5 \leq 24$ фс) структурный спектр появляется. Последнее согласуется с предположением о том, что структурный спектр не наблюдается при переходе из электронно- и колебательно-нерелаксированного состояния, а в возбужденном состоянии с временем жизни порядка пикосекунд происходит хотя бы частичная колебательная релаксация.

Авторами работ^{97, 103} предположено, что обсуждаемый эффект появления структурных спектров отчасти сходен с эффектом появления тонкоструктурных спектров $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции под действием селективного лазерного возбуждения молекул органических соединений в твердых растворах при 4 К — эффектом Персонова (см.^{98, 109}).

Но есть несколько различий между этими эффектами. Во-первых, структурный спектр наблюдают, когда селективное возбуждение осуществляется при одном электронном переходе ($S_n \leftarrow S_1$), а излучение (структурное) наблюдают при другом переходе ($S_n \rightarrow S_0$). Обычный эффект Персонова в такой ситуации не обнаруживается из-за нескоррелированности двух переходов. Во-вторых, структурный спектр наблюдают для жидких растворов и без охлаждения до температуры жидкого гелия (хотя в течение нескольких десятков фемтосекунд жидкие растворы можно рассматривать как твердые). В-третьих, из-за малого времени жизни возбужденных состояний соответствующие вибронные уровни заметно уширены (до сотен обратных сантиметров); в то же время при эффекте Персонова ширина линий составляет сотые и тысячные доли обратных сантиметров. Отметим, наконец, что структурные спектры при ступенчатом возбуждении наблюдают лишь для молекул, у которых

полоса 0–0 перехода $S_1 \rightarrow S_0$ характеризуется малым неоднородным уширением.

В работе¹¹⁰ предложено другое объяснение появления структурного спектра при ступенчатом возбуждении. Авторы полагали, что наблюдаемое свечение обусловлено антистоксовым резонансным электронно-колебательным комбинационным рассеянием света (АРЭККС). Схема уровней энергии, поясняющая предложенный в работе¹¹⁰ механизм образования структурного спектра испускания, представлена на рис. 5. При поглощении молекулой, находящейся в результате поглощения первого кванта в состоянии S_1 , второго кванта с частотой ν_2 происходит АРЭККС. В результате молекула переходит на один из колебательных уровней основного электронного состояния с рассеянием кванта, отвечающего частоте $\nu_2 + \nu_{0-0}(S_1 - S_0) - \sum n_i \nu_i$. Впоследствии такое объяснение было поддержано в работах^{108, 111, 112}, в которых указано на сходство наблюдаемого спектра со спектром обычной флуоресценции, смещенным в высокочастотную область.

Тем не менее можно не согласиться с предложенным в работе¹¹⁰ объяснением наблюдаемых фактов. Приведем ряд аргументов в пользу истолкования структурного излучения при ступенчатом возбуждении молекул органических соединений как флуоресценции.

Интегральная интенсивность структурного спектра приблизительно совпадает с интенсивностью излучения в той же области в случае, если заселение возбужденного уровня происходит не прямо, а в результате релаксации с более высокого уровня.⁹⁷

Ширины полос в структурном спектре существенно больше, чем в спектре $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции. В то же время для механизма АРЭККС ширина коротковолновой полосы в структурном спектре при ступенчатом возбуждении и ширина полосы 0–0 $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции должны совпадать.

При возбуждении молекулы вторым квантом, энергия которого достаточна для фотоионизации молекулы, находящейся в состоянии S_1 , выход флуоресценции из ВВСС должен резко уменьшаться, что и наблюдается для исследованных молекул. Например, для родамина В при переходе от $\nu_2 = 19\,000$ см⁻¹ к $\nu_2 > 32\,000$ см⁻¹ выход такой флуоресценции уменьшается более чем на порядок. Если считать, что

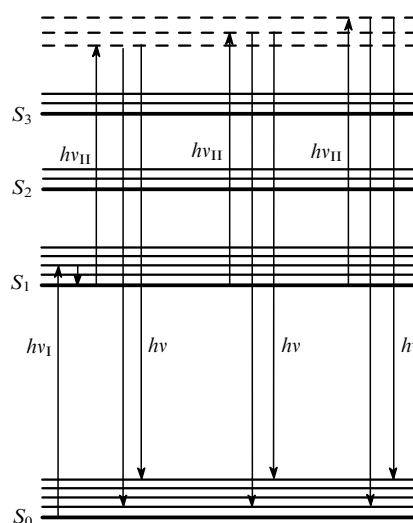


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая механизм АРЭККС. Штриховые линии — виртуальные уровни, участвующие в процессе комбинационного рассеяния. Вертикальные линии, соответствующие АРЭККС, обозначены $h\nu$.

структурное излучение обусловлено АРЭККРС, то для такого уменьшения интенсивности свечения нет оснований, поскольку процесс идет с участием только виртуальных высокоэнергетических состояний.

Авторы исследования¹¹² наблюдали безызлучательный перенос энергии к молекулам бензола и ксилола от высоко-возбужденного состояния 1,2-бензантрацена, который ступенчато возбуждался в область структурного спектра. Такой переход был интерпретирован как АРЭККРС. Однако сами авторы отметили, что безызлучательный перенос энергии от виртуальных уровней, участвующих в АРЭККРС, выглядит довольно странно.

Вопрос о горячей флуоресценции в спектрах излучения при переходах из ВВСС рассмотрен в работе¹¹³. Когда молекула релаксирует из возбужденного вторым квантом синглетного состояния в расположенное ниже ВВСС, в последнем создается значительный избыток колебательной энергии, так что логично ожидать появления в спектре излучения из этого состояния полос горячей флуоресценции. Для ВВСС, время жизни которых меньше времени перераспределения колебательной энергии внутри сложной молекулы, интенсивность полос горячей флуоресценции определяется вероятностью заселения рассматриваемого состояния в ходе внутренней конверсии из более высоких электронных состояний, а также скоростью начальной стадии обмена энергией между оптически активными и оптически неактивными колебаниями. На первый взгляд, интенсивность «горячих» полос в спектре излучения должна сильно зависеть от избытка колебательной энергии в излучающем состоянии S_n ($n > 1$) и, следовательно, от энергии второго кванта. Однако, как видно из рис. 4, форма полосы $S_4 \rightarrow S_0$ -флуоресценции молекулы 1,2-бензантрацена очень слабо зависит от энергии второго кванта в пределах от 17 100 до 28 200 см^{-1} (что отвечает избытку колебательной энергии в состоянии S_4 от 8400 до 19 500 см^{-1}). Рассматривая полосу горячей флуоресценции, расположенную на 1400 см^{-1} выше полосы 0–0 перехода $S_4 \rightarrow S_0$, автор работы¹¹³ пришел к заключению, что процесс каскадной релаксации с вероятностью, равной единице, проходит через оптически активное колебательное состояние (1400 см^{-1}).

IV. Оценка времени жизни высоковозбужденных S_n -состояний по данным о квантовом выходе флуоресценции и интеграле поглощения

Чтобы определить время жизни ВВСС необходимо знать отношение абсолютного квантового выхода флуоресценции для перехода $S_n \rightarrow S_0$ к числу поглощенных вторых квантов и константу скорости излучения для того же перехода. Последнюю можно определить из интеграла поглощения для полосы перехода $S_n \leftarrow S_0$.^{114, 115}

$$\tau_n = \frac{q_{n0}}{k_{r n0}}.$$

Соответствующие оценки были получены в работах^{97, 100, 106}. Найденные таким образом времена жизни ВВСС изученных молекул органических соединений в растворах меняются от нескольких пикосекунд (для некоторых молекул в состоянии S_2) до 10–20 фс (для состояний S_n с $n = 3, 4, 5, 6$). Значения τ_n порядка нескольких десятков фемтосекунд означают, что в этих состояниях скорости электронной релаксации больше, чем скорости внутримолекулярной колебательной релаксации, которые оценены^{20, 116, 117} в сотни фемтосекунд. Авторы обзора²⁰ различают два типа релаксации колебательного возбуждения: быструю, происходящую при перераспределении энергии между изонергетическими колебательными состояниями, и

более медленную, отвечающую релаксации на уровни более низкой энергии. Еще медленнее идет передача избытка колебательной энергии от молекулы к окружающим молекулам растворителя. Данный процесс происходит за несколько десятков пикосекунд.^{20, 116} Таким образом, процесс каскадной релаксации ВВСС в молекулах органических соединений (за исключением состояния S_2 в некоторых молекулах) осуществляется практически с сохранением подведенной к ним энергии. При этом изменение избытка колебательной энергии слабо влияло на положение и форму полос в спектрах $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции, хотя «запас» колебательной энергии для некоторых соединений менялся на 10 000 см^{-1} и больше.

Электронная релаксация ВВСС происходит за время, примерно равное (или даже меньше) периоду оптически активных колебаний ($\nu = 1200\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$) в молекулах ароматических соединений и красителей.

Для проверки столь интересных данных были предприняты попытки оценить время жизни ВВСС другими методами. Например, значение τ_n было найдено^{97, 104} по уширению линий в структурных спектрах, возникающих при селективном возбуждении вторым квантом ВВСС вблизи первоначально возбуждаемого состояния. Определенные спектральные ширины вибронных полос (первой вибронной полосы) в таких спектрах сопоставляли со спектральной шириной полосы 0–0 в спектре обычной флуоресценции. В случаях, когда неоднородное уширение полосы 0–0 достаточно мало (пирен, 1,2-бензантрацен, фенантрен; температура 77 К), структурные спектры дополнительно уширялись. Полагая уширение верхнего (S_n) и нижних (S_1, S_0) уровней нескоррелированным, уширение $\Delta\nu'_{n0}$, обусловленное малым временем жизни состояния S_n (т.е. однородную ширину), оценивали по формуле

$$\Delta\nu'_{n0} = \sqrt{[\Delta\nu_{n0}(S_n - S_0)]^2 - [\Delta\nu_{10}(S_1 - S_0)]^2},$$

где $\Delta\nu_{n0}$ и $\Delta\nu_{10}$ — полуширины соответствующих полос.

Определенное по этой формуле уширение, равное 300 см^{-1} для состояний S_6 пирена и 1,2-бензантрацена, соответствует времени жизни этих состояний $\tau_6 = 18$ фс.

Найденные значения τ_6 удовлетворительно согласуются со значениями $\tau_6 = 15\text{--}30$ фс для пирена и $\tau_6 = 18$ фс для 1,2-бензантрацена, полученными по абсолютным квантовым выходам флуоресценции.

В расчетах констант скоростей безызлучательных переходов между ВВСС кроме величины абсолютного квантового выхода $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции используют константу скорости излучательного перехода, оцениваемую из интеграла полосы $S_n \leftarrow S_0$ -поглощения. Однако данные о поглощении относятся к молекуле с равновесной конфигурацией в состоянии S_0 . В то же время молекула в ВВСС, попавшая в него при поглощении второго кванта из состояния S_1 , сохраняет конфигурацию последнего. Если равновесные конфигурации молекулы в состояниях S_1 и S_0 мало отличаются, то такие оценки τ_n оправданы. Однако молекулы ряда соединений (например, *n*-терфенила или 2,5-дифенилксазола) при возбуждении в состояние S_1 заметно меняют свою конфигурацию по сравнению с конфигурацией в невозбужденном состоянии S_0 , что проявляется в структуре их спектров поглощения и обычной флуоресценции. Имеются также рентгеноструктурные данные, показывающие неплоское строение молекулы *n*-терфенила в основном состоянии¹¹⁸ и квантово-химические расчеты, указывающие на примерно плоскую конфигурацию этой молекулы при испускании флуоресценции.¹¹⁹ Конечно, силы осцилляторов электронных переходов и энергии соответствующих энергетических уровней при подобном изменении формы молекулы могут существенно меняться (рис. 6).

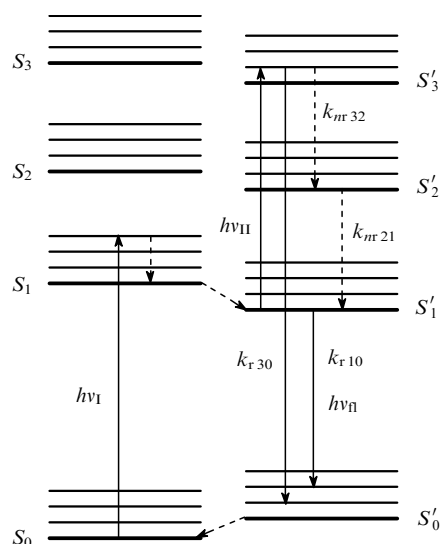
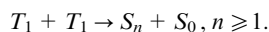


Рис. 6. Схема двухквантового ступенчатого возбуждения молекулы, которая за время жизни во флуоресцентном (S_1) состоянии меняет свою конфигурацию (или сольватное окружение). Система триплетных уровней не показана.

V. Замедленная флуоресценция из высоковозбужденных S_n -состояний при триплет-триплетной аннигиляции

Экспериментально показано,¹²⁰ что при аннигиляции двух молекул в первом триплетном состоянии могут образовываться молекулы как в первом, так и в более высоких возбужденных синглетных (а также триплетных) состояниях



Такой процесс был детектирован по появлению в спектре наряду с обычной $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценцией аннигиляционной замедленной флуоресценции. Первые успешные опыты были проведены с использованием 1,2-бензантрацена и флуорантена, растворенных в парафиновом масле. Уровни взаимодействующих молекул схематически представлены на рис. 7.

Впоследствии аналогичные исследования были проведены для широкого круга различных ароматических соединений:^{121–124} нафталина (S_2), фенантрена (S_3), трифенилена (S_3), 1,2-бензантрацена (S_3), пирена (S_2), хризена (S_3), флуорантена (S_4), *N*-метилкарбазола ($S_4, S_2?$), антрахинона (S_3, S_4) и ксантона (S_3). (В скобках указан синглетный уровень, получающийся в результате аннигиляции двух триплетных состояний.)

Наблюдение флуоресценции из ВВСС при аннигиляции двух триплетных молекул осуществляют с помощью фосфороскопа; при этом в значительной степени устраняется рассеянный свет от источника возбуждения (хотя остается рассеянный свет от обычной флуоресценции, которая в $\sim 10\,000$ раз интенсивнее флуоресценции при переходах $S_n \rightarrow S_0$ ($n \geq 1$)). В случае триплет-триплетной аннигиляции нельзя, как при ступенчатом возбуждении, в широких пределах менять энергию второго кванта. Однако в спектрах флуоресценции из ВВСС при ступенчатом возбуждении трудно наблюдать часть, находящуюся вблизи от коротковолновой границы обычной флуоресценции, поскольку в этой области, как правило, возбуждают молекулу первым квантом в состояние S_1 , в результате чего рассеянный свет не позволяет измерить слабый спектр перехода $S_n \rightarrow S_0$ ($n \geq 1$). При триплет-триплетной аннигиляции эта часть спектра наблюдается лучше (рис. 8).

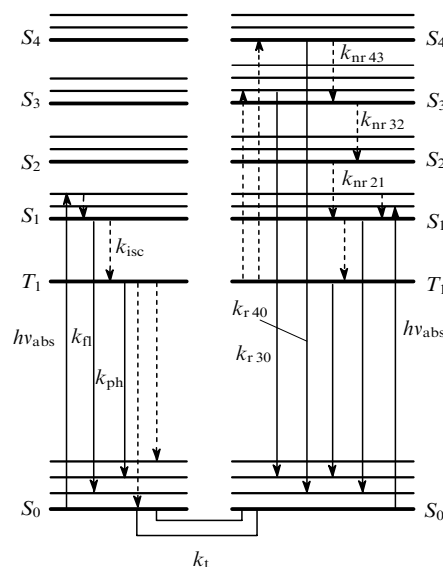
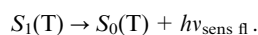
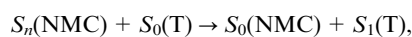
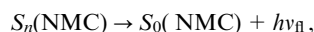
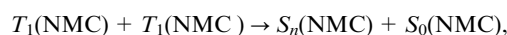


Рис. 7. Схема безызлучательных переходов между ВВСС (флуоресценция при переходах из ВВСС в основное состояние при триплет-триплетной аннигиляции). Сплошные вертикальные линии — излучательные, штриховые — внутримолекулярные безызлучательные переходы. Взаимодействие триплетных молекул с переносом энергии от одной молекулы к другой, приводящее к возбуждению последней в ВВСС (k_t), отражено системой штриховых линий, связанных снизу скобой. Схемы высоковозбужденных триплетных уровней молекул и процесса их возбуждения при триплет-триплетной аннигиляции не показаны.

В статье¹²¹ приведены откорректированные на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры спектры аннигиляционной замедленной флуоресценции 1,2-бензантрацена, флуорантена, пирена и хризена (растворы в метилциклогексане при 193 К). Для всех соединений отчетливо проявляются спектры флуоресценции при переходах $S_n \rightarrow S_0$. В ряде случаев, как и при ступенчатом возбуждении, наблюдается зеркальная симметрия полос $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции с полосой $S_n \leftarrow S_0$ -поглощения.

В работе¹²³ исследовали спектры флуоресценции при переходах $S_n \rightarrow S_0$ в молекулах *N*-метилкарбазола (NMC) (растворы в гептане и толуоле (Т)). При триплет-триплетной аннигиляции наблюдали как флуоресценцию из ВВСС молекул NMC, так и сенсibilизованную флуоресценцию толуола, возникающую при безызлучательном переносе энергии к молекуле толуола от ВВСС *N*-метилкарбазола. Схема описанного процесса такова:



Авторы работы¹²⁵ наблюдали замедленную флуоресценцию из состояния S_2 при триплет-триплетной аннигиляции молекул Cd-тетрабензопорфирина; триплетное состояние сенсibilизировали за счет триплет-триплетного переноса энергии от Pd-тетрафенилпорфирина, не обладающего заметной флуоресценцией с уровня S_2 ($q_n(S_2 \rightarrow S_0) < 10^{-5}$).

Флуоресценцию со второго возбужденного синглетного уровня азулена при триплет-триплетной гетероаннигиляции азулена и флуорантена в изопентане наблюдали авторы работ^{126, 127}. Эти исследования позволили определить время жизни нижнего триплетного состояния азулена (48 мкс), а

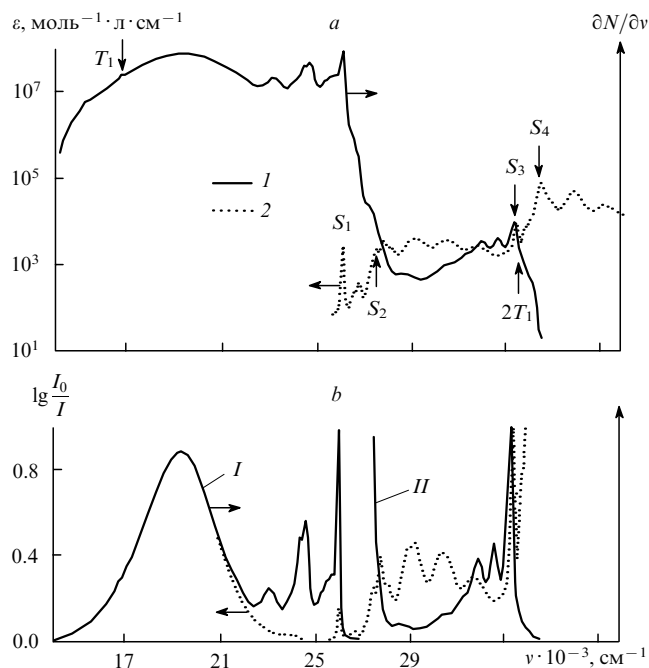


Рис. 8. Спектры триплет-триплетной аннигиляционной замедленной флуоресценции (*I*) и поглощения (*2*) раствора 1,2-бензантрацена ($5 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) в метилциклогексане при 193 К, $\lambda_{\text{возб}} = 365\text{--}366$ нм (I_0 — исходная интенсивность). *I* — без увеличения; *II* — увеличение по оси ординат в 9150 раз.¹²¹

также квантовые выходы процессов интеркомбинационной конверсии для молекулы азулена: $q(S_1 \rightarrow T_1) = 4 \cdot 10^{-6}$ и $q(S_2 \rightarrow T_1) = 4 \cdot 10^{-2}$. Константы скоростей интеркомбинационной конверсии с учетом времен жизни этой молекулы в состояниях S_1 и S_2 (см. табл. 1) составили: $k(S_1 \rightarrow T_1) = 2 \cdot 10^6$ и $k(S_2 \rightarrow T_1) = 2.8 \cdot 10^7$ с $^{-1}$. Гомоаннигиляционную замедленную $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценцию 4,6,8-триметилазулена при 27 680 см $^{-1}$ наблюдали¹²⁸ при сенсibilизации триплетных состояний путем добавления в раствор феназина (энергия состояния T_1 равна 15 630 см $^{-1}$). Триплет-триплетная гетероаннигиляция молекул антрацена и ксанта была использована¹²⁹ для изучения флуоресценции с S_6 ($^1B_{3u}^+$)-уровня антрацена, пердегтерантрацена и 9,10-диметилантрацена в растворах этих веществ в 1,1,2-трихлортрифторэтаноле. Установлено, что отношение интенсивности $S_6 \rightarrow S_0$ -флуоресценции к обычной $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции при возбуждении триплет-триплетной гетероаннигиляцией составляет $\sim 10^{-6}$. Метод сенсibilизованной *N*-метилкарбазолом аннигиляции триплетных состояний антиароматического соединения — бифенилена (в смеси изопентана и циклопентана) при 178 К позволил обнаружить¹³⁰ очень слабую $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценцию, которую не удалось зафиксировать при прямом возбуждении. Последнее свидетельствует о весьма высокой чувствительности метода триплет-триплетной аннигиляции.

Предложен¹²³ способ увеличения соотношения интенсивностей флуоресценции из ВВСС и обычной флуоресценции, заключающийся в добавлении в исследуемый раствор тушителей S_1 -состояния. Возможности метода продемонстрированы на примере аннигиляционной замедленной флуоресценции пирена при добавлении эффективных тушителей — диэтиланилина и триэтиламина (используемые вещества не должны тушить триплетное состояние, но должны эффективно тушить нижнее возбужденное синглетное состояние; кроме того, они должны быть прозрачными для излучения аннигиляционной замедленной $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции и не должны

вступать в фотохимическое взаимодействие с исследуемым соединением). Используя предложенный метод, удалось более точно измерить спектр $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции пирена.

Интересные результаты получены⁵⁶ при изучении аннигиляционной замедленной флуоресценции 4*H*-1-бензопиран-4-тиона в перфтор-1,3-диметилциклогексане. Экспериментально определена вероятность возникновения S_2 -состояния при аннигиляции двух триплетных состояний. Она оказалась равной 0.03 (существенно меньше значения статистического коэффициента образования синглетного состояния из двух триплетных (0.25), полученного в предположении, что квинтетное состояние не может образоваться по «энергетическим» причинам). Авторы отмечают, что полученное значение вероятности (0.03) имеет тот же порядок, что и известные из литературы значения для антрацена (0.08) и фенантрена (0.02). В качестве механизма, ответственного за наблюдаемую триплет-триплетную аннигиляцию в случае БПТ предполагается фёрстеровский (индуктивно-резонансный) механизм переноса энергии.[‡] Однако из-за отсутствия данных о спектрах $T_1 \rightarrow S_n$ -поглощения БПТ невозможно рассчитать процесс возникновения S_2 -состояния. Отметим, что вместе с индуктивно-резонансным переносом энергии между T_1 -состояниями с возбуждением S_n -состояний по тому же механизму должно происходить и возбуждение T_n -состояний, причем при близких интенсивностях интеркомбинационно-разрешенных и запрещенных по спину переходов в БПТ невозможно отличить спектры $T_1 \rightarrow S_n$ - от спектров $T_1 \rightarrow T_n$ -переходов.

Проведены оценки времен жизни ВВСС по уширению их вибронной полосы 0–0 в спектре поглощения по сравнению с полосой 0–0 длинноволнового перехода. Для оценки τ_n другим методом необходимо определить отношения квантовых выходов $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции и замедленной $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции в тех же условиях, а также константу скорости излучательного перехода $S_n \rightarrow S_0$ из интеграла поглощения для перехода $S_n \leftarrow S_0$. Полученные значения τ_n приведены в табл. 6.

Недостатком метода триплет-триплетной аннигиляции является некоторая неопределенность в идентификации ВВСС, возникающих при аннигиляции, поскольку распределение вероятности возбуждения этих состояний определяется интегралом перекрывания нормированных на единичную площадь полос спектров $T_1 \rightarrow S_0$ -излучения и $S_n \leftarrow T_1$ -поглощения. Однако при известном (как правило) спектре фосфоресценции информация о втором спектре практически отсутствует. Запрет интеркомбинации в переходах $S_n \leftarrow T_1$ при триплет-триплетной аннигиляции снимается, но остается влияние франк-кондоновских факторов.¹³¹

В заключение отметим, что авторы работы¹³² наблюдали флуоресценцию из ВВСС кристалла антрацена при аннигиляции двух синглетных экситонов. Позднее они исследовали $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценцию кристалла антрацена методом ступенчатого лазерного возбуждения.¹³³

VI. Оценка времени жизни высоковозбужденных S_n -состояний по однородному уширению спектров поглощения

Метод нахождения времени жизни ВВСС из данных по однородному уширению линий в спектрах поглощения основан на соотношении неопределенности, связывающем время жизни

[‡] Авторы работы⁵⁶ отметили, что триплет-триплетная аннигиляция молекул ароматических углеводородов обусловлена обменно-резонансным механизмом. Учитывалась значительно большая константа скорости $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода в БПТ.

Таблица 6. Характеристики переходов из ВВСС молекул органических соединений.

| Соединение | <i>n</i> | ΔE_{n0} , см ⁻¹ | $\Delta E_{n,n-1}$, см ⁻¹ | q_{n0} | $k_{r n0}$, с ⁻¹ | $k_{nr}(S_n \rightarrow S_{n-1})$, с ⁻¹ | τ_n , пс | Ссылки |
|--|----------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---|---------------------|--------|
| <i>Растворитель — смесь изопентана и метилпентана, T = 4 К</i> | | | | | | | | |
| Фенантрен | 2 | 33900 | 5000 | — | — | $1.3 \cdot 10^{13}$ | (0.08) ^a | 144 |
| | 2 | — | — | — | — | — | (0.5) ^b | 146 |
| <i>Растворитель — метилциклогексан, T = 190 К</i> | | | | | | | | |
| Пирен | 2 | 29600 | 2600 | $3.5 \cdot 10^{-5}$ | $3.8 \cdot 10^8$ | $1.1 \cdot 10^{13}$ | 0.09 | 123 |
| | 2 | — | — | — | — | $2.5 \cdot 10^{13}$ | (≥ 0.04) | 123 |
| | 4 | 36300 | 6000 | $7 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^8$ | $5.0 \cdot 10^{13}$ | 0.02 | 123 |
| <i>Растворитель — метилциклогексан, T = 193 К</i> | | | | | | | | |
| 1,2-Бензантрацен | 3 | 33400 | 5580 | $5.5 \cdot 10^{-6}$ | $4.2 \cdot 10^7$ | $7.7 \cdot 10^{12}$ | 0.13 | 121 |
| Флуорантен | 4 | 34700 | 3700 | $1.1 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^8$ | $3.8 \cdot 10^{13}$ | 0.026 | 121 |
| | 4 | — | — | — | — | $\sim 2.0 \cdot 10^{13}$ | (~ 0.05) | 121 |
| Хризен | 3 | 36800 | 6000 | $1.9 \cdot 10^{-5}$ | 10^9 | $5.3 \cdot 10^{13}$ | 0.019 | 121 |
| | 3 | — | — | — | — | $\sim 5.9 \cdot 10^{13}$ | (~ 0.017) | 121 |
| <i>Растворитель — 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан, T = 243 К</i> | | | | | | | | |
| Антрахинон | 3 | 36500 | 7000 | 10^{-5} (см. ^c) | — | — | — | 124 |
| | 4 | 40000 | 3500 | — | — | — | — | 124 |
| Ксантон | 3 | 35000 | 5700 | 10^{-6} (см. ^c) | — | — | — | 124 |

Примечание. Времена затухания и константы скоростей безызлучательных переходов получены методом триплет-триплетной аннигиляции. В скобках приведены значения, оцененные на основе ширины линий в структурных спектрах.

^a При 4 К. ^b В сверхзвуковой струе. ^c Квантовый выход фосфоресценции в условиях опыта: $c = 10^{-5}$ моль · л⁻¹, кислород откачан.

возбужденного электронного или вибронного состояния молекулы и однородное уширение соответствующего уровня

$$\tau_n = \frac{1}{2\pi c \Delta\nu_{1/2}},$$

где τ_n — время жизни уровня в секундах, c — скорость света в см · с⁻¹, $\Delta\nu_{1/2}$ — полуширина уровня в см⁻¹. На первый взгляд, для определения τ_n из приведенного соотношения достаточно измерить любую линию поглощения или излучения при переходе между возбужденным состоянием. Время жизни невозбужденного состояния бесконечно велико и, следовательно, его вкладом в однородное уширение спектра можно пренебречь. Однако кроме однородного имеется неоднородное уширение, которое для растворов существенно превышает однородное, а также уширение вследствие фазовой релаксации.¹³⁴

Со временем появился ряд методов, позволяющих избавиться или сильно уменьшить составляющую неоднородного уширения наблюдаемых спектров.^{135–142} К таким методам относятся:

— измерение спектров поглощения и люминесценции кристаллов при низких температурах;

— измерение спектров примеси в кристаллах в том случае, когда исследуемая молекула-примесь хорошо встраивается в ячейку кристалла-матрицы (например, молекула нафталина в кристалл дуrolа);

— использование эффекта сужения спектров в матрицах Шпольского;

— получение узких спектров флуоресценции с помощью эффекта Персонова при возбуждении монохроматическим излучением в область электронного перехода 0–0;

— метод «выжигания провала» в спектрах поглощения с использованием фотохимической реакции либо другой спектрально-селективной методики удаления «неоднородно уширенных» молекул с определенным положением электронного уровня;

— получение чрезвычайно узких спектров поглощения (флуоресценции) в сверхзвуковых струях.

Для устранения уширения спектральных линий за счет фазовой релаксации необходимо понизить температуру исследуемого объекта, так что перечисленные методы, как правило, требуют температур, близких к температуре жидкого гелия. Чтобы ответить на вопрос, можно ли пренебречь фазовой релаксацией, измеряют и анализируют температурные зависимости ширины спектральных линий.

По-видимому, авторы исследования¹³⁴ первыми обратили внимание на заметное уширение вибронных полос в спектрах поглощения при переходах ко второму и более высоким возбужденным электронным состояниям. Изучали спектры $T_n \leftarrow S_0$ - и $S_n \leftarrow S_0$ -поглощения ряда кристаллов ароматических соединений при 4.2 К. Было отмечено заметное уширение вибронных линий в спектрах для пиразина и его производных, феназина, 9,10-диазафенантрена, нафталина и его галогенпроизводных при приближении к переходу $T_2 \leftarrow S_0$, когда молекула возбуждается во второе триплетное состояние, из которого по правилу Каша происходит быстрая внутренняя конверсия на нижнее триплетное состояние. Аналогичное уширение наблюдали для синглет-синглетных спектров поглощения нафталина и хиноксалина в кристалле дуrolа и в парах, а также в нафталдегиде. В этих спектрах узкие линии, соответствующие переходу $S_1 \leftarrow S_0$, значительно уширяются при приближении к линиям, относящимся к $S_2 \leftarrow S_0$ -переходу.

При изучении ширины вибронных линий поглощения различных синглет-синглетных переходов антрацена, коронена и 1,2-бензоперилена в матрицах Шпольского показано,¹³⁵ что ширины $S_n \leftarrow S_0$ -линий ($n \geq 1$) заметно уменьшаются при понижении температуры от 300 до 77 К и почти не меняются при дальнейшем понижении температуры до 4.2 К. Для перехода $S_1 \leftarrow S_0$ сужение линий продолжается вплоть до 4.2 К. Значения ширин линий для некоторых соединений приведены в табл. 7. Однако найденные значения ширин линий для переходов $S_1 \leftarrow S_0$ сильно завышены: оцененные на их основе значения времен жизни состояния S_1 исследованных молекул примерно на три порядка меньше измеренных. Как будет видно из анализа рассмотренных ниже работ^{136–139}, ширины этих линий даже в матрицах

Таблица 7. Оценка времен жизни ВВСС молекул органических веществ по ширине вибронных полос.

| Вещество | Матрица | T, K | $S_n \leftarrow S_0$ | $\nu, \text{см}^{-1}$ | Однородная ширина линии, см^{-1} | $\tau_n, \text{пс}$ | Метод | Ссылки |
|--|--------------------------|--------|----------------------|-----------------------|---|---------------------|---------------------|--------|
| Антрацен | <i>n</i> -Гексан | 4.2 | $S_1 \leftarrow S_0$ | 26234 | 6.2 | 0.08 | Эффект Шпольского | 135 |
| | » | 77 | $S_2 \leftarrow S_0$ | 39140 | 280 | 0.019 | То же | 135 |
| | » | 77 | $S_3 \leftarrow S_0$ | 45080 | 400 | 0.013 | » | 135 |
| Коронен | <i>n</i> -Гептан | 4.2 | $S_1 \leftarrow S_0$ | 23450 | 2.1 | 2.6 | » | 135 |
| | » | 4.2 | $S_2 \leftarrow S_0$ | 28440 | 4.1 | 1.3 | » | 135 |
| | » | 77 | $S_3 \leftarrow S_0$ | 32870 | 300 | 0.018 | » | 135 |
| | » | 77 | $S_5 \leftarrow S_0$ | 46600 | 350 | 0.015 | » | 135 |
| 1,12-Бензоперилен | <i>n</i> -Гексан | 4.2 | $S_1 \leftarrow S_0$ | 24636 | 2.4 | 2.2 | » | 135 |
| | » | 77 | $S_2 \leftarrow S_0$ | 25800 | 420 | 0.013 | » | 135 |
| | » | 77 | $S_5 \leftarrow S_0$ | 44580 | 1400 | 0.004 | » | 135 |
| | » | 77 | $S_6 \leftarrow S_0$ | 47100 | 800 | 0.007 | » | 135 |
| Zn-Тетрафенил- порфирин | Полиметил- метакрилат | 4 | $S_2 \leftarrow S_0$ | 23600 | 7.8 | 1.4 ^a | Выжигание провала | 141 |
| | Поливинил- бутираль | 4 | $S_2 \leftarrow S_0$ | 23480 | 6.5 | 1.6 | То же | 141 |
| | См. ^b | | $S_2 \leftarrow S_0$ | 25120 | 4.0 | 1.3 | Сверхзвуковая струя | 142 |
| Zn-Тетрагидрокси- тетрабензо- порфирин | » | 20 | $S_2 \leftarrow S_0$ | ? | 6.1 | 1.7 | То же | 141 |
| Производное тетрабензо- порфирина | Смесь (1 : 1) | 4.2 | $S_2 \leftarrow S_0$ | 16500 | 25 | 0.2 | Выжигание провала | 140 |
| | ТГФ с Et ₂ O | 4.2 | $S_3 \leftarrow S_0$ | 23040 | 11 | 0.48 | То же | 140 |
| Свободное основание порфирина | См. ^b | — | $S_2 \leftarrow S_0$ | 19884 | 11 | 0.48 | Сверхзвуковая струя | 142 |

^a По выходу флуоресценции. ^b Пары вещества в сверхзвуковой струе.

Шпольского существенно превышают естественную ширину; для нахождения последней необходимо дополнительно «выжигать» в линиях поглощения провалы Персонова (см.^{98,99})

По-видимому, завышены также ширины линий при переходах на более высокие синглетные возбужденные состояния.

Авторы работ^{136–139} использовали матрицы Шпольского, в которых растворяли свободное основание порфирина. Однако однородную ширину линий определяли методом фотохимического выжигания провала, основанного на таутомерных превращениях с участием внутренних атомов водорода рассматриваемой молекулы.^{64,136} Освещение осуществляли излучением перестраиваемого одноименного лазера со спектральной шириной линии ~ 10 МГц. Для контроля вклада фазовой релаксации была изучена температурная зависимость ширины линий 0–0 в интервале 1.5–4.2 К. Однородная ширина этой линии для перехода $S_1 \leftarrow S_0$ при 1.5 К достигала ~ 9 МГц (0.0003 см^{-1}),¹³⁷ что соответствовало экспериментально наблюдаемому времени затухания $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции свободного основания порфирина в *n*-октане при 4.2 К, равному 17 нс. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что метод выжигания провала действительно позволяет измерять однородное уширение линий и тем самым определять времена жизни возбужденных состояний молекул органических соединений.

В работе¹³⁹ таким способом были определены времена жизни вибронных уровней для состояния S_1 свободного основания порфирина в *n*-октане при 4.2 К. Для полосы 0–0 однородная полуширина выжигаемого провала составляла ~ 9 МГц, а для вибронных полос того же перехода она варьировала от 5 до 150 ГГц ($0.1–7 \text{ см}^{-1}$). Для выжигания провалов и измерения ширин вибронных полос в спектрах, соответствующих переходам на более высокие электронные

возбужденные уровни, использовали импульсный перестраиваемый лазер со спектральной шириной $\sim 1 \text{ см}^{-1}$.

В табл. 8 приведены данные о временах жизни некоторых колебательных уровней S_1 -состояния свободного основания порфирина. Видно, что времена жизни этих уровней при 4.2 К меняются от 1 до 30 пс. Значительные вариации времен жизни характерны для полносимметричных колебаний в области частот от ~ 150 до $\sim 1160 \text{ см}^{-1}$. Между 1340 и $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ независимо от симметрии колебательной моды времена жизни колебательных уровней составляют 1.0–1.6 пс. Эти данные удовлетворительно согласуются с результатами измерений времен жизни колебательных уровней молекул органических соединений, полученными другими методами.^{116,117} Отметим, что колебательная релакса-

Таблица 8. Времена жизни колебательных уровней S_1 -состояния свободного основания порфирина (раствор в *n*-октане) при 4.2 К.¹³⁹

| $\nu, \text{см}^{-1}$ | Симметрия колебания | Однородная ширина, ГГц | $\tau, \text{пс}$ |
|-----------------------|------------------------|---------------------------|-------------------|
| 0 ^a | A_g | 0.017 | $9.4 \cdot 10^3$ |
| 155 | A_g | 82 | 1.9 |
| 307 | A_g | 50 | 3.2 |
| 710 | A_g | 5 | 32 |
| 783 | B_{1g} | 44 | 3.6 |
| 943 | A_g | 96 | 1.7 |
| 970 | B_{1g} | 103 | 1.5 |
| 1161 | A_g | 5.4 | 30 |
| 1340 | A_g | 150 | 1.0 |
| 1355 | B_{1g} | 120 | 1.3 |
| 1583 | A_g | 100 | 1.6 |

^a Переход 0–0.

ция для большинства высоковозбужденных состояний происходит существенно медленнее, чем электронная (см. табл. 2–5).

В работе¹⁴⁰ сопоставлены времена жизни S_3 -состояния для производного тетрабензопорфирина (раствор в смеси тетрагидрофуран–диэтиловый эфир (1 : 1) при 4.2 К), полученные по данным метода выжигания провала и из оценок квантового выхода $S_3 \rightarrow S_0$ -флуоресценции. Как и в предыдущем случае, в методе выжигания использовали фотохимическое фототаутомерное превращение с участием внутренних атомов молекулы водорода. Полуширина полосы выжигания составила 10 см^{-1} для перехода $S_3 \leftarrow S_0$ ($\lambda_{\text{max}} = 434 \text{ нм}$), что соответствует времени жизни S_3 -уровня $\tau_3 = 0.53 \text{ пс}$. Время жизни того же состояния, рассчитанное из квантового выхода $S_3 \rightarrow S_0$ -флуоресценции и отношения констант скоростей излучательных переходов $S_3 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$, определенных из спектров поглощения, составило 1.2 пс. Расхождение полученных значений τ_3 не слишком велико, однако оно все же, по-видимому, превышает погрешности измерений. В рассматриваемой работе¹⁴⁰ найдено положение уровня S_2 производного тетрабензопорфирина. На соответствующую полосу в спектре поглощения накладываются вибронные полосы перехода $S_1 \leftarrow S_0$. Однако методом выжигания провала удалось выявить полосу 0–0 перехода $S_2 \leftarrow S_0$ у 606 нм и оценить время жизни состояния S_2 в 0.38 пс. Было также оценено время жизни вибронного подуровня состояния S_1 с энергией 1108 см^{-1} : полуширина выжигаемого провала составила 0.18 нм, что соответствует времени жизни подуровня 1.1 пс.

Методом выжигания провала исследовали внутреннюю конверсию в молекуле Zn(TPP) в полимерных матрицах при 4 К.¹⁴¹ Однородное уширение в полосе Сорэ близко к уширению, полученному в работе¹⁴⁰. Измерения в сверхзвуковой струе дают сходные результаты.^{142, 143}

Фотофизический метод выжигания провала использован¹⁴⁴ для оценки времени жизни ВВСС. Ранее этот метод был применен¹⁴⁵ для изучения температурной зависимости фазовой релаксации состояния S_1 молекулы Zn-порфирина. Для выжигания провала в полосе $S_2 \leftarrow S_0$ -поглощения фенантрена (в смеси изопентена и 2-метилпентана при 4.2 К) переводили молекулы в триплетное состояние, действуя излучением импульсного лазера на красителе с удвоением частоты. Поглощение измеряли с помощью двойного монохроматора высокого разрешения. Фосфороскоп попеременно пропускал лазерное и просвечивающее излучение ксеноновой лампы на образец, находящийся в криостате. Значение однородной полуширины выжигаемого провала составило 67 см^{-1} , что соответствует времени жизни $S_2(0)$ -состояния фенантрена $\tau_2(0) = 0.079 \text{ пс}$. Практически такое же время жизни вибронного состояния S_2 (400 см^{-1}), также определенное методом выжигания провала (резонансным и нерезонансным). В то же время значение $\tau_2(0)$, оцененное по данным измерений однородной ширины линии для изолированных молекул фенантрена в сверхзвуковой струе, составило 0.5 пс.¹⁴⁶ Причина столь большого различия в оценках времени жизни второго возбужденного состояния фенантрена неясна: процесс быстрой внутренней конверсии имеет внутримолекулярный характер, поэтому различие скоростей внутренней конверсии для молекулы в конденсированной фазе и в парах должно было бы быть небольшим. К сожалению, к настоящему времени опубликовано мало работ, в которых для одних и тех же молекул есть данные по измерениям констант скоростей внутренней конверсии из высоковозбужденных состояний в конденсированной фазе и в сверхзвуковых струях.

Статья¹⁴⁷ посвящена изучению колебательной структуры полосы $S_0 \rightarrow S_2$ -поглощения коронена в полиметилметакрилате при 1.8 К методом фотофизического выжигания про-

вала. Из гомогенной ширины резонансных переходов оценено время жизни вибронных состояний S_2 , которое оказалось несколько меньше 2 пс. Эта величина неплохо согласуется с данными работ^{148, 149} по наблюдению флуоресценции коронена из S_2 -состояния при прямом одноквантовом возбуждении и с результатами измерения однородной ширины линий возбуждения флуоресценции в системах Шпольского и в сверхзвуковой струе. Такое относительно большое время жизни состояния S_2 при энергетической щели $\Delta E(S_2 - S_1) \simeq 5000 \text{ см}^{-1}$, вероятно, связано с высокой симметрией молекулы и запретом излучательных переходов $S_2(^1B_{1u}) \rightarrow S_1(^1B_{2u})$. Однородная ширина линий коронена (в отличие от таковой для фенантрена) приблизительно одинакова в сверхзвуковой струе и низкотемпературной матрице.

Много данных о ширинах линий в спектрах молекул (в том числе порфиринов) в сверхзвуковых струях приведено в работах^{142, 143, 146}.

VII. Оценка времени жизни высоковозбужденных S_n -состояний по данным пико- и фемтосекундной спектроскопии

В последнее десятилетие появились работы, в которых осуществлены прямые измерения времен жизни ВВСС молекул органических соединений. Непосредственное измерение затухания чрезвычайно слабого излучения из этих состояний с фемтосекундным разрешением затруднительно. Для этого обычно применяют последовательное ступенчатое возбуждение двумя пико- или фемтосекундными импульсами света с регулируемой задержкой. Второй импульс используют для измерения кинетики индуцированного спектра поглощения или восстановления спектра поглощения для состояния, расположенного ниже (лазерный фотолиз с пико- или фемтосекундным разрешением). Путем возбуждения вторым импульсом можно также осуществить фотоионизацию молекулы с последующим детектированием образующегося катиона или электрона масс-спектрометрическим или другим методом. В последнее время появилось довольно много работ, авторы которых изучали сверхбыструю кинетику затухания люминесценции с помощью метода ап-конверсии люминесценции, т.е. «смешивания» в нелинейном кристалле слабой люминесценции и оптически задержанного фемтосекундного импульса.

При сравнении различных методов изучения динамики процессов внутренней конверсии из ВВСС предпочтение следует отдать методам наблюдения кинетики флуоресценции при переходе из этих состояний. Изучение индуцированного лазерным импульсом молекулярного спектра поглощения осложняется тремя факторами: поглощением в переходном состоянии, «выцветанием» основного состояния и стимулированным излучением из возбужденного состояния. Неоднозначны также данные, полученные методом фотоионизации вторым импульсом.

Предпринята попытка изучить методом ступенчатой фотоионизации время жизни S_2 -состояния ($35\,900 \text{ см}^{-1}$) для нафталина в сверхзвуковой струе.¹⁵⁰ Однако из-за длительности используемых импульсов (6 пс) оценен только верхний предел времени жизни этого состояния — 10^{-11} с . Методом ап-конверсии в работе¹⁵¹ исследовали тушение (за счет добавления дихлорметана) флуоресценции с S_2 -уровня Zn(TPP) (раствор в ацетонитриле). Значение $\tau(S_2)$ для Zn(TPP) в ацетонитриле равно 3.5 пс, а в дихлорметане — 0.75 пс. Время жизни S_2 -состояния очень мало, поэтому зависимость тушения флуоресценции от концентрации можно описать моделью Перрена

$$\ln \frac{I_0}{I} = \nu N_A [\text{CH}_2\text{Cl}_2],$$

где I_0 — интенсивность излучения в отсутствие тушителя, I — интенсивность излучения, $V = (4/3)\pi R^3$ — объем сферы действия тушителя ($R = 15 \text{ \AA}$), N_A — число Авогадро. Установлено,¹⁵¹ что флуоресценция из S_1 -состояния Zn(TPP) дихлорметаном не тушится, и предположено, что тушение флуоресценции из состояния S_2 обусловлено реакцией переноса электрона.

Методом фемтосекундной флуоресцентной спектроскопии исследована внутренняя конверсия в комплексах производных Zn-порфирина (ZnP) и свободного основания порфирина (H₂P), растворенных в бензоле.¹⁵² Две наблюдаемые быстрые компоненты затухания $S_2(B) \rightarrow S_0$ -свечения и изменения спектра излучения в области перехода $S_2 \rightarrow S_0$ для ZnP были связаны с процессом внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$ (150 фс), а в области перехода $S_1 \rightarrow S_0$ — с колебательной релаксацией $S_1(Q)$ -состояния (600 фс). В молекуле H₂P наблюдали очень быструю релаксацию $S_3(B)$ -состояния ($\tau < 40$ фс), быструю релаксацию $S_2(Q_3)$ -состояния (90 фс) и более медленную колебательную релаксацию $S_1(Q_x)$ -состояния. В статье¹⁵³ рассмотрено затухание флуоресценции из $S_3(^1B_g)$ -состояния тетрацена в растворе методом ап-конверсии с использованием импульсов излучения длительностью 280 фс. Найдено, что флуоресценция тетрацена ($S_3 \rightarrow S_0$) в УФ-области затухает в течение ~ 120 фс. За это же время нарастает обычная флуоресценция с уровня $S_1(^1L_a)$.

Используя фемтосекундную флуоресцентную спектроскопию (ап-конверсия, интервал между импульсами $\Delta t = 90$ фс), авторы исследования¹⁵⁴ изучили кинетику затухания состояний S_2 и S_1 красителя малахитового зеленого в различных растворителях (метанол, вода, этиленгликоль, смесь воды и глицерина). Установлены времена затухания для воды — $\tau(S_2) = 0.27$ пс, $\tau(S_1) = 0.54$ пс. При возбуждении молекулы на второй синглетный уровень нарастание свечения с S_1 -уровня соответствует затуханию свечения с S_2 -уровня.

Методами фотоэлектронной спектроскопии с фемтосекундным ($\Delta t < 200$ фс, $\lambda = 252$ нм) разрешением исследовали сверхбыструю внутреннюю конверсию в одном из простейших полиенов — 1,3,5-гексатриене.^{4,155} Оценены времена жизни S_1 -состояний *цис*- и *транс*-гексатриена, составившие 730 и 270 фс соответственно. Авторы считают, что процесс релаксации идет каскадно: $S_2 \rightsquigarrow S_1 \rightsquigarrow S_0$. Приведенная оценка $\tau(S_2) \leq 50$ фс согласуется со значением, определенным ранее в работе¹⁵⁶ по однородной ширине линий $S_2 \leftarrow S_0$ -поглощения у 250 нм в сверхзвуковых струях. Время жизни S_2 -состояния для *транс*-гексатриена оценено в 50 фс, а для *цис*-гексатриена в 20 фс. Близкое значение времени жизни S_2 -состояния для *транс*-гексатриена в парах (40 фс) получено из данных по резонансному комбинационному рассеянию.¹⁵⁷

Методом ап-конверсии исследовано^{158,159} влияние структуры и растворителя на время жизни S_2 -состояния каротиноидов. Авторы указывают, что для линейных полиенов, включая каротиноиды, нарушаются правила Каша⁸ и Ермолаева–Свешниковой^{160,161} (для флуоресцирующих соединений в растворах сумма квантовых выходов флуоресценции и квантового выхода образования триплетного состояния равна единице). Отмечено, что для молекул с симметрией C_{2h} излучение в основном осуществляется с S_2 -уровня (излучательный переход $S_2 \rightarrow S_1$ запрещен). При нарушении симметрии молекулы усиливается излучение с S_1 -уровня. Значения τ_2 для трех исследованных соединений лежит в интервале 100–200 фс. Позднее при изучении линейного каротиноида нейроспорена показано,¹⁶² что при возбуждении в S_2 -состояние с избытком колебательной энергии $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ спектр $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции зависит от времени. Эту зависимость авторы объяснили перераспределением колебательной энергии за 35–40 фс в S_2 -состоянии из активных франк-кондоновских мод в другие (не проявляю-

щиеся в электронных переходах) моды. Последующая внутренняя конверсия $S_2 \rightarrow S_1$ происходит за 250 фс.

Изучено влияние водородной связи на скорость релаксации состояний S_3 и S_2 молекулы *транс*-ретиная (раствор в смеси бутан-1-ол–циклогексан).¹⁶³ Для рассматриваемой молекулы время жизни $S_3(B_u^+ (\pi, \pi^*))$ -состояния (200 фс) и $S_2(A_g^+ (\pi, \pi^*))$ -состояния (1.8 пс) в чистом бутан-1-оле заметно выше времен жизни этих состояний в чистом циклогексане — соответственно 30 фс и 0.7 пс. В S_2 -состоянии все молекулы ретиная связаны водородными связями. Увеличение квантовых выходов флуоресценции и выхода реакции изомеризации с одновременным уменьшением выхода триплетного состояния при образовании водородных связей обусловлены удлинением времени жизни S_2 -состояния ретиная. Авторы рассматриваемой статьи впервые изучили реакции образования и разрыва водородной связи за субпикосекундные времена.

В работах^{164,165} исследовали зависимость константы скорости внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$ от ширины энергетической щели в молекулах дифенилацетилена и его производных, а также в ряду *транс*- α, ω -дифенилполиенов с различной длиной цепи; использовали растворы в *n*-гексане и тетрагидрофуране. Время жизни состояния S_2 для дифенилполиенов с длиной молекулярной цепи от 3 до 8 звеньев и шириной энергетической щели в интервале от 1600 до 4800 см^{-1} менялось незначительно (500 ± 100 фс) и лишь слегка увеличивалось при понижении температуры, а константа скорости безызлучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ увеличивалась в том же ряду дифенилполиенов на три порядка.

Методом фемтосекундного лазерного фотолиза с разрешением ~ 200 фс изучены быстрые фотореакции с участием молекул *транс*-азобензола (растворы при 303 К), возбужденных в S_2 -состояние.¹⁶⁶ Затухание индуцированного поглощения в области 370–450 нм в этом случае описывается суммой двух экспонент, различных для разных растворителей: быстрой τ_1 (для гексана, циклогексана и гексдекана $\tau_1 = 0.9$ пс, для ацетонитрила $\tau_1 = 1.2$ пс) и медленной τ_2 (для углеводов $\tau_2 = 13$ пс, для ацетонитрила $\tau_2 = 16$ пс). Авторы считают, что затухание быстрой экспоненты обусловлено дезактивацией $S_2(\pi, \pi^*)$ -состояния, а появление медленной компоненты объясняют наличием промежуточного (между S_2 и S_1) синглетного возбужденного состояния, относящегося к *твист*-конформеру возбужденной молекулы *транс*-азобензола. С помощью аналогичного метода и с тем же разрешением была изучена¹⁶⁷ динамика S_2 - и S_1 -состояний *транс*-4-*n*-бутил-4'-метоксиазобензола в гексане; получены значения $\tau(S_2) \approx 250$ фс и $\tau(S_1) = 2.3$ пс.

Методом фемтосекундной разрешенной во времени фотоэлектронной спектроскопии измерены¹⁶⁸ времена жизни S_n -состояний молекулы пиразина в сверхзвуковой струе, в частности, значение $\tau(S_2)$ оценено в 20 фс. Состояние S_2 для комплексов бензола с аммиаком в сверхзвуковых струях исследовано в работе¹⁶⁹. Время жизни S_2 -состояния оценено в ~ 100 фс.

Подробно исследована¹⁷⁰ флуоресценция кумарина 481 в циклогексане при 293 К при фемтосекундном (100 фс) возбуждении излучением с $\lambda = 267$ нм. Молекулу переводили в возбужденное состояние S_n , расположенное на 12000 см^{-1} выше состояния S_1 , и с помощью метода ап-конверсии наблюдали динамику нарастания свечения при $S_1 \rightarrow S_0$ -переходе. Свечение в области 419–475 нм нарастало в течение 280–220 фс, это время интерпретировали как время завершения внутренней конверсии $S_n \rightarrow S_1$. В работе¹⁷⁰ также был сделан вывод о существенно разных скоростях внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии в состояниях S_1 и S_0 .

Другая точка зрения на вопрос о перераспределении избытка колебательной энергии после оптического возбуж-

дения в основном и первом возбужденном состояниях высказана в обзоре²⁰. Авторы пришли к выводу, что константы скорости перераспределения колебательного возбуждения в молекулах красителей в этих состояниях одинаковы. На основании оригинальных исследований и литературных данных ими было также сделано заключение о том, что перераспределение избытка колебательной энергии в большинстве случаев осуществляется в два этапа: первый — быстрый с $\tau_1 = 30\text{--}200$ фс, второй — медленный с $\tau_2 = 200\text{--}1000$ фс. Предполагается, что быстрый этап обусловлен взаимодействием изонергетических колебательных уровней, в то время как медленный — взаимодействием уровней с различной энергией. Значительно большее время необходимо для «охлаждения» колебательно «перегретой» молекулы путем передачи избытка энергии окружающим молекулам растворителя. Соответствующие времена для различных растворителей колеблются от 15 до 40 пс.

В работах^{171,172} методом накачивающего и зондирующего фемтосекундных импульсов изучали динамику красителя IR 125 в растворе этиленгликоля. Накачивающий импульс ($\lambda = 425$ нм) имел длительность 30 фс, а зондирующий ($\lambda = 850$ нм) — 20 фс. Установлено, что молекула красителя, возбужденная импульсом с $\lambda = 425$ нм в состояние S_n ($n > 1$), переходит в S_1 -состояние за 50 фс, однако накопление молекул в минимуме поверхности потенциальной энергии этого состояния осуществляется медленнее — за ~ 1 пс.

Появилось несколько работ, посвященных исследованию безызлучательных переходов между высоковозбужденными электронными уровнями для молекул, состоящих из десяти и менее атомов. В частности, авторы статьи¹⁷³ методом фемтосекундной фотоионизации ($\lambda_{\text{возб}} = 194$ нм, $\lambda_{\text{ион}} = 295$ нм) в парах исследовали время жизни S_2 -состояния ацетона и его дейтероаналога. Найдено, что для ацетона- d_6 $\tau(S_2) = 13.5$ пс, для ацетона- h_6 $\tau(S_2) = 4.7$ пс. В этом случае, как для азулена и β -каротинов, времена жизни обеих молекул в состоянии S_1 (< 150 фс) меньше времен их жизни в состоянии S_2 .

VIII. Сверхбыстрые безызлучательные переходы с участием триплетных состояний

В молекулах ароматических соединений и красителей возможны сверхбыстрые безызлучательные переходы с участием триплетных состояний. Естественно возникает вопрос о скоростях таких переходов.

В работе¹⁷⁴ изучали сенсibilизованные антраценом и его производными реакции фотоизомеризации различных олефинов, путь которых проходит через триплетное состояние. Считая, что фотореакция происходит только при возбуждении молекулы антрацена и его аналогов (хотя их нижний триплетный уровень расположен заметно ниже, чем такой уровень у олефинов), авторы предположили, что фотохимическая реакция осуществляется благодаря переносу энергии со второго триплетного уровня антраценов, расположенного несколько ниже их первого синглетного возбужденного уровня ($E(T_2) = 25\,000\text{--}26\,000$ см⁻¹). При этом уровень T_2 заселяется в результате интеркомбинационной конверсии из состояния S_1 . Наибольший квантовый выход сенсibilизованной реакции олефинов наблюдали в случае 9,10-дибромантрацена; для *цис-транс*-изомеризации пиперилена в бензоле (0.2 моль · л⁻¹) при температуре 293 К он составил 0.042. Предположив, что константа скорости триплет-триплетного переноса энергии со второго уровня равна константе скорости диффузии, авторы работы¹⁷⁵ оценили время жизни состояния T_2 9,10-дибромантрацена в $1.3 \cdot 10^{-10}$ с.

Альтернативное объяснение результатам работы¹⁷⁵ дано в исследовании¹⁷⁶, авторы которого наблюдали тушение флуоресценции галогенпроизводных антрацена нафталином

и фенантроном. Учитывая корреляцию между константой скорости тушения и величиной спин-орбитального взаимодействия для производного антрацена, авторы заключили, что в этом случае происходит запрещенный по спину синглет-триплетный перенос энергии. Наиболее заметный эффект, как и в опытах¹⁷⁵, наблюдали для 9,10-дибромантрацена. Предполагается также, что такой процесс должен приводить к заселению триплетных состояний акцептора энергии и может вызвать изомеризацию олефинов.

Работ, авторы которых наблюдали флуоресценцию при триплет-триплетных переходах, немного. Например, $T_2 \rightarrow T_1$ -флуоресценция была обнаружена при возбуждении ряда производных антрацена в S_1 -состоянии.^{80,177} Спектры измеряли в метилциклогексане на воздухе при комнатной температуре. Полосы 0–0 в спектрах $T_2 \rightarrow T_1$ -флуоресценции исследованных антраценов расположены в области 840–960 нм ($12\,000\text{--}10\,400$ см⁻¹) и примерно зеркально-симметричны наблюдаемым длинноволновым полосам спектров $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения. Квантовые выходы $T_2 \rightarrow T_1$ -флуоресценции оценены в 10^{-6} для 9,10-дибромантрацена ($\tau(T_2) = 2 \cdot 10^{-12}$ с) и $5 \cdot 10^{-8}$ для незамещенного антрацена ($\tau(T_2) = 10^{-13}$ с). Эти результаты плохо согласуются с косвенными оценками времени жизни T_2 -состояния антрацена из данных по фотохимической сенсibilизации.¹⁷⁸

В работе¹⁷⁹ впервые сообщено об обратной интеркомбинационной конверсии из высоковозбужденных триплетных состояний молекул ряда ароматических соединений на возбужденные синглетные уровни. Молекулы ароматических соединений в стеклообразной матрице при 77 К с помощью возбуждения в УФ-области переводили в нижнее триплетное состояние. После УФ-облучения молекулы возбуждали видимым светом в полосах $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения. При этом наблюдали УФ-флуоресценцию молекул, сопровождающую $S_1 \rightarrow S_0$ -переход (рис. 9). Интенсивность флуоресценции была пропорциональна интенсивности видимого света и затухала за время жизни T_1 -состояния. Квантовый выход этого процесса (отношение числа $T_n \rightarrow S_1$ -переходов к числу фотонов, поглощенных состоянием T_1) мал и составляет $5 \cdot 10^{-7}$ для нафталина, $2 \cdot 10^{-6}$ для хинолина, 10^{-6} для флуорена. Авторы работы¹⁸⁰ также наблюдали $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценцию антрацена и его 9-метил- и 9-фенилпроизводных в результате поглощения света триплетным состоянием. При этом оценка квантового выхода интеркомбинационной кон-

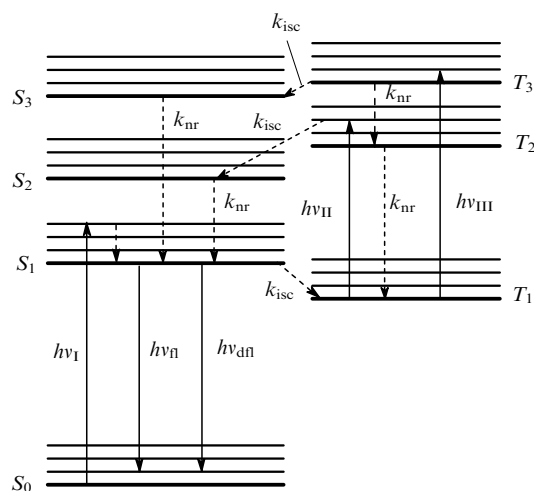


Рис. 9. Схема, иллюстрирующая появление замедленной флуоресценции ($v_{дп}$) при возбуждении молекулы в высокое возбужденное триплетное состояние и процесса интеркомбинационной конверсии из него в систему синглетных уровней.

версии $T_n \rightarrow S_1$ менялась от $5 \cdot 10^{-6}$ для антрацена до $8 \cdot 10^{-5}$ для 9-фенилантрацена. Позднее были приведены¹⁸¹ аргументы в пользу того, что заселение S_1 -состояния молекулы 9,10-дибромантрацена в результате поглощения кванта света в состоянии T_1 тоже происходит за счет $S_n \leftarrow T_1$ -перехода. Заселение флуоресцентного состояния при возбуждении нижнего триплетного уровня описано и в работе¹⁸² для паров перилена при последовательном облучении двумя лазерными импульсами.

Вариант примененного в работе¹⁷⁹ метода с использованием ступенчатого возбуждения наносекундными лазерными импульсами был предложен в работах^{183, 184}. Изучали ксантеновые красители: эозин, эритрозин и бенгальский розовый в полимерных матрицах. Авторы наблюдали индуцированную вторым задержанным импульсом замедленную флуоресценцию и одновременно уменьшение оптической плотности триплет-триплетного поглощения. Они объяснили эти факты протеканием процесса обратной интеркомбинационной конверсии $T_n \rightarrow S_m$. Таким образом, предположена конкуренция интеркомбинационного безызлучательного перехода с внутренней конверсией по триплетным уровням. Поскольку в состав исследованных молекул входят тяжелые атомы брома или иода, это вполне вероятно. Однако недоумение вызывают слишком высокие квантовые выходы процесса, приведенные в работах^{183, 184}, так как запрещенный по спину процесс конкурирует с разрешенным по спину процессом внутренней конверсии по триплетным уровням.

В работе¹⁸⁵ сходным методом исследована $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценция в водных растворах бенгальского розового (фосфатный буфер, pH 7.0), возникающая в результате ступенчатого возбуждения из нижнего триплетного состояния молекулы красителя в возбужденные триплетные состояния с последующими процессами обратной интеркомбинационной конверсии в систему синглетных уровней и излучения. Методом лазерного фотолиза в близкой ИК-области обнаружена¹⁸⁵ интенсивная полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 1063$ нм, которая была отнесена к $T_2 \leftarrow T_1$ -переходу. При возбуждении красителя второй гармоникой неодимового лазера ($\lambda = 532$ нм, длительность импульса 134 пс) в S_1 -состояние с вероятностью 0.98 заселялось триплетное состояние T_1 и с квантовым выходом 0.02 излучалась флуоресценция. Вторым импульсом основной гармоники неодимового лазера, которым раствор освещали с задержкой 34 нс, молекулу бенгальского розового переводили из состояния T_1 в состояние T_2 , поскольку излучение основной гармоники неодима попадает в длинноволновую полосу триплет-триплетного поглощения.

Для возбуждения в T_3 -состояние раствор освещали с той же задержкой вторым импульсом ($\lambda = 632$ нм). Измеряя зависимость интенсивности задержанной флуоресценции, ступенчато возбуждаемой двумя импульсами, от интенсивности лазерных импульсов и проведя анализ по упрощенной кинетической схеме, авторы работы¹⁸⁵ получили значения квантового выхода обратной интеркомбинационной $T_2 \rightarrow S_1$ -конверсии 0.014 и времени жизни T_2 -состояния 5.8 пс. При возбуждении импульсом с $\lambda_2 = 632$ нм $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценцию при ступенчатом возбуждении через T_1 -состояние не наблюдали. Поэтому удалось оценить лишь верхний предел выхода обратной интеркомбинационной конверсии из T_3 -состояния ($q(T_3 \rightarrow S_n) = 0.06$). Эти данные сильно расходятся с результатами работ^{183, 184}, согласно которым $q(T_3 \rightarrow S_n) = 0.74$. В статье¹⁸³ эта величина оценена по уменьшению заселенности T_1 -состояния красителя после облучения вторым импульсом с $\lambda_2 = 632$ нм.

В других работах (см., например,^{186, 187}) предполагалось, что обратная интеркомбинационная конверсия осуществляется в большинстве случаев с T_2 -уровня. Однако результаты исследования выхода $q(T_n \rightarrow S_n)$ для бенгальского розового опровергают это предположение. В табл. 9 приведены

Таблица 9. Квантовые выходы обратной интеркомбинационной конверсии возбужденных триплетных уровней для молекулы красителя бенгальского розового.¹⁸⁵

| Уровень | E , см ⁻¹ | $\Delta E(T_n \rightarrow S_n)$, см ⁻¹ | $\Delta E(T_n \rightarrow T_{n-1})$, см ⁻¹ | $q(T_n \rightarrow S_n)$ |
|---------|------------------------|--|--|--------------------------|
| T_2 | 23550 | 4030 | 9435 | 0.014 |
| T_3 | 31130 | 2820 | 7580 | < 0.06 |
| T_4 | 32500 | 640 | 1370 | 0.8 |

данные о квантовых выходах обратной интеркомбинационной конверсии, положении триплетных уровней, а также энергетических щелях между ними и ближайшими расположенными ниже триплетными и синглетными уровнями молекулы бенгальского розового. Как видно, квантовые выходы обратной интеркомбинационной конверсии неплохо описываются «законом энергетической щели», однако следует учесть, что щели при внутренней конверсии по триплетным уровням с увеличением номера уровня также уменьшаются. Это, вероятно, ставит под сомнение слишком высокий выход обратной интеркомбинационной конверсии для уровня T_4 , хотя, как отмечают авторы статьи¹⁸⁵, важную роль здесь играет величина спин-орбитального взаимодействия между конкретными триплетными и синглетными состояниями.

Увеличение квантового выхода образования триплетных молекул родаминов в растворе при добавлении LiBr и ступенчатом возбуждении в BBCC было установлено в работе¹⁸⁸.

IX. Заключение

Рассмотренные в обзоре различные методы определения констант скоростей сверхбыстрых безызлучательных переходов за редким исключением дают неплохо согласующиеся результаты. Появление и достаточно широкое применение прямых пикосекундных и фемтосекундных методов измерения затухания свечения в основном подтвердили данные, полученные косвенными методами по выходам флуоресценции из BBCC при одноквантовом или ступенчатом двухквантовом возбуждении, а также по однородной ширине линий поглощения на соответствующие уровни. Установлено, что в большинстве случаев времена жизни BBCC молекул органических соединений и красителей составляют десятки фемтосекунд. Исключение составляет второе синглетное возбужденное состояние, времена жизни которого для молекул ряда веществ значительно больше, так что можно говорить, что оно, как и флуоресцентное состояние (S_1) в какой-то мере, является выделенным. Сложнее обстоит дело с теоретической трактовкой полученных результатов. Лишь в отдельных случаях имеется соответствие между наблюдаемыми скоростями и предсказаниями современных теорий безызлучательных переходов. В ряде случаев неясен даже «физический» или «химический» механизм, ответственный за безызлучательный переход. Несомненно, что развитие фемтосекундной техники позволит получить новые данные о переходах между BBCC. Так, в последнее время удалось наблюдать неэкспоненциально затухающее свечение при переходе из BBCC, которое трактуется как наложенная горячая флуоресценция.

Сверхбыстрые «физические» безызлучательные переходы могут осуществляться за счет как туннельных переходов, так и пересечения поверхностей потенциальных энергий возбужденных состояний. Соответствующую теорию безызлучательных переходов, основанную на расчете возможных быстрых процессов при пересечении таких поверхностей для сложных молекул, только начали разрабатывать. Развитию и современному состоянию многомерной теории неадиабатических переходов при пересечении поверхностей потенциаль-

ных энергий молекул посвящен специальный выпуск журнала *Chemical Physics*.¹⁸⁹

Автор выражает благодарность доктору Б.Никелю за предоставление материалов и полезные дискуссии, а также профессору В.А.Бендерскому за ряд ценных критических замечаний. Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32208) и Министерства промышленности, науки и технологии Российской Федерации.

Литература

1. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
2. A.H.Zewail. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. World Sci., Singapore, 1994
3. *Femtochemistry and Femtobiology*. (Ed. V.Sundstrom). World Sci., Singapore, 1998
4. S.I.Vavilov. *Philos. Mag.*, **43**, 307 (1922)
5. S.I.Wawilow. *Z. Phys.*, **42**, 311 (1927)
6. A.N.Terenin. *Acta Phys. Chim. USSR*, **18**, 210 (1943)
7. G.Lewis, M.Kasha. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2100 (1944)
8. M.Kasha. *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 14 (1950)
9. R.Englman. *Nonradiative Decay of Ions and Molecules in Solids*. North-Holland, Amsterdam, 1979
10. Э.С.Медведев, В.И.Ошеров. *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах*. Наука, Москва, 1983
11. E.S.Medvedev, V.I.Osherov. *Radiationless Transition in Polyatomic Molecules. Ser. Chemical Physics. Vol. 57*. Springer-Verlag, Berlin, 1995
12. A.Nitzan, J.Jortner, P.M.Rentzepis. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **327**, 367 (1972)
13. J.Jortner, S.A.Rice, R.M.Hochstrasser. In *Advances in Photochemistry. Vol. 7*. (Eds J.N.Pitts Jr., G.S.Hammond, W.A.Noyes Jr.). Wiley, New York; London, 1969. P. 149
14. Е.Б.Свешникова, В.Л.Ермолаев. *Оптика и спектроскопия*, **30**, 379 (1971)
15. Е.Н.Бодунов. *Оптика и спектроскопия*, **40**, 942 (1976)
16. В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова, Е.Н.Бодунов. *Успехи физ. наук*, **166**, 279 (1996)
17. В.Л.Ермолаев, Е.Н.Бодунов, Е.Б.Свешникова, Т.А.Шахвердов. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. Наука, Ленинград, 1977
18. V.L.Ermolaev, E.B.Sveshnikova. *Chem. Phys. Lett.*, **23**, 349 (1973)
19. V.L.Ermolaev, E.B.Sveshnikova. *Acta Phys. Pol. A*, **95**, 299 (1999)
20. T.Elsaesser, W.Kaiser. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 83 (1991)
21. Г.Б.Толсторожев, С.А.Тихомиров. *Журн. прикл. спектроскопии*, **65**, 635 (1998)
22. M.Beer, H.C.Longuet-Higgins. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1390 (1955)
23. G.Viswanath, M.Kasha. *J. Chem. Phys.*, **24**, 574 (1956)
24. B.D.Wagner, D.Tittelbach-Helmrich, R.P.Steer. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7904 (1992)
25. D.Huppert, J.Jortner, P.M.Rentzepis. *J. Chem. Phys.*, **56**, 4826 (1972)
26. J.B.Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, London; New York; Sydney; Toronto, 1969
27. P.M.Rentzepis, J.Jortner, R.P.Jones. *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 599 (1970)
28. D.Huppert, J.Jortner, P.M.Rentzepis. *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 225 (1972)
29. G.D.Gillispie, E.C.Lim. *J. Chem. Phys.*, **65**, 4314 (1976)
30. G.D.Gillispie, E.C.Lim. *J. Chem. Phys.*, **68**, 4578 (1977)
31. D.Klemp, B.Nickel. *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 493 (1986)
32. Y.Hirata, E.C.Lim. *J. Chem. Phys.*, **69**, 3292 (1978)
33. M.Fujii, T.Ebata, N.Mikami, M.Ito. *Chem. Phys.*, **77**, 191 (1983)
34. G.Eber, S.Schneider, F.Dorr. *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 59 (1977)
35. S.Murata, C.Iwanaga, T.Toda, H.Kokubun. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 1176 (1972)
36. E.P.Ippen, C.V.Shank, R.L.Woerner. *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 20 (1977)
37. C.V.Shenk, E.P.Ippen, O.Teschke, R.L.Fork. *Chem. Phys. Lett.*, **57**, 433 (1978)
38. E.W.-G.Diau, S.De Feyter, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **110**, 9785 (1999)
39. M.J.Bearpark, F.Bernardi, S.Clifford, M.Olivucci, M.A.Robb, B.R.Smith, T.Vreven. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 169 (1996)
40. G.Eber, F.Gruneis, S.Schneider, F.Dorr. *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 397 (1974)
41. R.Klann, R.J.Bauerle, F.Laermer, T.Elsaesser, M.Niemeyer, W.Luttke. *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 172 (1990)
42. A.Falchi, C.Gellini, P.R.Salvi, K.Hafner. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5006 (1998)
43. A.Falchi, C.Gellini, P.R.Salvi, K.Hafner. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1078 (2000)
44. M.J.Bearpark, M.A.Robb. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1075 (2000)
45. U.P.Wild, H.J.Griesser, V.D.Tuan, J.F.M.Oth. *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 450 (1976)
46. B.Nickel, J.Hertzberg. *Chem. Phys.*, **132**, 219 (1989)
47. J.R.Huber, M.Mahaney. *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 410 (1975)
48. M.H.Hui, P.de Mayo, R.Suan, W.R.Ware. *Chem. Phys. Lett.*, **31**, 257 (1975)
49. M.Mahaney, J.R.Huber. *Chem. Phys.*, **9**, 371 (1975)
50. A.Maciejewski, R.P.Steer. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6738 (1983)
51. A.Maciejewski, R.P.Steer. *Chem. Rev.*, **93**, 67 (1993)
52. A.Maciejewski, R.P.Steer. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6939 (1988)
53. M.Szymanski, R.P.Steer. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8719 (1992)
54. M.Szymanski, A.Maciejewski, J.Kozlowski, J.Kopot. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 677 (1998)
55. H.Eisenberger, B.Nickel. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 733 (1996)
56. H.Eisenberger, B.Nickel, A.A.Ruth, R.P.Steer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 741 (1996)
57. B.Nickel, H.Eisenberger, M.T.Wick, R.P.Steer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 1101 (1996)
58. M.Szymanski, A.Maciejewski, R.P.Steer. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2485 (1988)
59. M.Szymanski, A.Maciejewski, R.P.Steer. *J. Photochem. Photobiol. A*, **57**, 405 (1991)
60. A.Maciejewski, M.Milewski, M.Szymanski. *J. Chem. Phys.*, **111**, 8462 (1999)
61. B.Nickel. *J. Lumin.*, **44**, 1 (1989)
62. J.Cai, E.C.Lim. *J. Chem. Phys.*, **95**, 3014 (1991)
63. L.Bajema, M.Gouterman, C.B.Rose. *J. Mol. Spectrosc.*, **39**, 421 (1971)
64. И.Е.Залесский, В.Н.Котло, А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман. *Докл. АН СССР*, **210**, 312 (1973)
65. В.Н.Котло, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **39**, 1972 (1975)
66. A.V.Nikolaichik, M.A.J.Rodgers. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7597 (1999)
67. L.A.Martarano, Ch.-P.Wong, W.De Horrocks Jr., A.M.Goncalves. *J. Phys. Chem.*, **80**, 2389 (1976)
68. Y.Kurabayashi, K.Kikuchi, H.Kokubun, Y.Kaizu, H.Kobayashi. *J. Phys. Chem.*, **88**, 1308 (1984)
69. M.P.Tsvirko, G.F.Stelmakh, V.E.Pyatosin, K.N.Solovoyov, T.F.Kachura. *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 80 (1980)
70. В.Л.Ермолаев, И.П.Котляр, В.А.Любимцев, В.Г.Маслов. *Оптика и спектроскопия*, **52**, 3 (1982)
71. N.Mataga, Y.Shibata, H.Chosrowjan, N.Yoshida, A.Osuka. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4001 (2000)
72. В.Л.Ермолаев, В.А.Любимцев. *Тр. ГОИ им. С.И.Вавилова*, **65** (199), 20 (1987)
73. A.Janovski, J.Rzeszutarska. *J. Lumin.*, **21**, 409 (1980)
74. M.Yoshizawa, K.Suzuki, A.Kubo, S.Saikan. *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 43 (1998)
75. T.A.Gregory, S.Lipsky. *J. Chem. Phys.*, **65**, 296 (1976)
76. F.Hirayama, T.A.Gregory, S.Lipsky. *J. Chem. Phys.*, **58**, 4696 (1973)
77. T.A.Gregory, F.Hirayama, S.Lipsky. *J. Chem. Phys.*, **58**, 4697 (1973)
78. P.O.Andersson, S.M.Bachilo, R.-L.Chen, T.Gillbro. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16199 (1995)
79. R.Kato, S.Fujiyoshi, M.Kotani. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 621 (1998)
80. G.D.Gillispie, E.C.Lim. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2022 (1976)
81. L.A.Hallidy, M.R.Topp. *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 8 (1977)

82. A.Terenin, G.Kobyshev, G.Lialin. *Photochem. Photobiol.*, **5**, 689 (1966)
83. W.E.Gibbs. *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 113 (1967)
84. A.Muller, E.Pfluger. *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 155 (1968)
85. М.Д.Галанин, З.А.Чижилова. *Краткие сообщения по физике*, (4), 35 (1971)
86. М.Д.Галанин, З.А.Чижилова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **36**, 941 (1972)
87. Е.Н.Калитеевская, Т.К.Разумова. *Оптика и спектроскопия*, **36**, 1118 (1974)
88. D.Leupold, R.Konig, B.Voigt. *J. Lumin.*, **9**, 113 (1974)
89. V.Rehak, A.Novak, M.Titz. *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 39 (1974)
90. G.C.Orner, M.R.Topp. *Chem. Phys. Lett.*, **36**, 295 (1975)
91. Н.-В.Лин, М.Р.Торп. *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 442 (1977)
92. Н.-В.Лин, М.Р.Торп. *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 251 (1977)
93. М.Р.Торп, Н.-В.Лин. *Chem. Phys. Lett.*, **50**, 412 (1977)
94. Н.-В.Лин, М.Р.Торп. *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 273 (1979)
95. М.Р.Торп, Н.-В.Лин, К.-J.Чои. *Chem. Phys.*, **60**, 47 (1981)
96. B.Nickel, G.Roden. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81**, 281 (1977)
97. В.Л.Ермолаев, В.А.Любимцев. Дис. канд. физ.-мат. наук. ЛГУ, Ленинград, 1989
98. R.I.Personov, E.I.Alshits, L.A.Bykovskaya. *Opt. Commun.*, **6**, 169 (1972)
99. В.М.Кхарламов, Р.И.Перонов, Л.А.Выковская. *Opt. Commun.*, **12**, 191 (1974)
100. В.Л.Ермолаев, В.А.Любимцев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **47**, 1405 (1983)
101. В.Л.Ермолаев, В.А.Любимцев. *Оптика и спектроскопия*, **56**, 1026 (1984)
102. В.Л.Ермолаев, В.А.Любимцев. *Оптика и спектроскопия*, **60**, 74 (1986)
103. В.Л.Ермолаев, В.А.Любимцев. *Оптика и спектроскопия*, **60**, 970 (1986)
104. В.А.Любимцев, В.Л.Ермолаев. *Оптика и спектроскопия*, **61**, 511 (1986)
105. В.А.Любимцев, В.Л.Ермолаев. *Оптика и спектроскопия*, **61**, 766 (1986)
106. V.L.Ermolaev, V.A.Lubimtsev. *Acta Phys. Pol. A*, **71**, 731 (1987)
107. А.А.Крашенинников, А.В.Шабля. *Оптика и спектроскопия*, **60**, 70 (1986)
108. В.П.Клочков, В.Л.Богданов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **43**, 5 (1985)
109. Р.И.Перонов, Е.И.Альшиц, Л.А.Быковская. *Письма в ЖЭТФ*, **15**, 609 (1972)
110. А.П.Ведута, М.Д.Галанин, Б.П.Кирсанов, З.А.Чижилова. *Письма в ЖЭТФ*, **11**, 157 (1970)
111. V.L.Bogdanov. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy. Nonlinear and Two-Photon-Induced Fluorescence. Vol. 5.* (Ed. J.R.Lakowicz). Plenum, New York; London, 1997. P. 211
112. В.Л.Богданов, В.П.Клочков. *Оптика и спектроскопия*, **48**, 34 (1980)
113. В.А.Любимцев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **54**, 391 (1990)
114. Т.П.Кравец. *Изв. Московского инженерного училища. Сер. 2*, (6), (1912)
115. S.J.Strickler, R.A.Berg. *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 814 (1962)
116. N.M.Cottfried, A.Seilmeier, W.Kaiser. *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 326 (1984)
117. J.Scherer, A.Seilmeier, W.Kaiser. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3948 (1985)
118. J.L.Baudour, H.Cailleau, W.B.Yelon. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **33**, 1773 (1977)
119. Г.В.Майер, В.П.Щербина. *Оптика и спектроскопия*, **52**, 1063 (1982)
120. B.Nickel. *Chem. Phys. Lett.*, **27**, 84 (1974)
121. B.Nickel. *Helv. Chim. Acta*, **61**, 198 (1978)
122. B.Nickel. *Chem. Phys. Lett.*, **71**, 238 (1980)
123. B.Nickel, G.Roden. *Chem. Phys.*, **53**, 243 (1980)
124. B.Nickel, G.Roden. *Chem. Phys. Lett.*, **74**, 368 (1980)
125. Г.Ф.Стельмах, М.П.Цвирко. *Оптика и спектроскопия*, **50**, 998 (1981)
126. B.Nickel. *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 17 (1979)
127. Y.J.Kray, B.Nickel. *Chem. Phys.*, **53**, 235 (1980)
128. D.Klemp, B.Nickel. *Chem. Phys. Lett.*, **97**, 66 (1983)
129. B.Nickel, G.Roden. *Chem. Phys.*, **66**, 365 (1982)
130. J.Hertzberg, B.Nickel. *Chem. Phys.*, **132**, 235 (1989)
131. D.L.Dexter. *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953)
132. R.Katoh, M.Kotani. *Chem. Phys. Lett.*, **201**, 141 (1993)
133. R.Katoh, M.Kotani. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 734 (1999)
134. R.M.Hochstrasser, C.Marzzacco. *J. Chem. Phys.*, **49**, 971 (1968)
135. J.L.Richards, S.A.Rice. *Chem. Phys. Lett.*, **9**, 444 (1971)
136. S.Voelker, J.H.van der Waals. *Mol. Phys.*, **32**, 1703 (1976)
137. S.Voelker, R.M.Macfarlane, A.Z.Genack, H.P.Trommsdorff, J.H.van der Waals. *J. Chem. Phys.*, **67**, 1759 (1977)
138. S.Voelker, R.M.Macfarlane, J.H.van der Waals. *Chem. Phys. Lett.*, **53**, 8 (1978)
139. S.Voelker, R.M.Macfarlane. *Chem. Phys. Lett.*, **61**, 421 (1979)
140. В.Г.Маслов. *Оптика и спектроскопия*, **50**, 1091 (1981)
141. M.Vacha, Sh.Machida, K.Horie. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13163 (1995)
142. U.Even, J.Jortner, J.Friedman. *J. Phys. Chem.*, **86**, 2273 (1982)
143. U.Even, J.Magen, J.Jortner. *J. Chem. Phys.*, **77**, 4384 (1982)
144. B.Dick, B.Nickel. *Chem. Phys.*, **110**, 131 (1986)
145. R.M.Shelby, R.M.Macfarlane. *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 545 (1979)
146. A.Amirav, M.Sonnenschein, J.Jortner. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5593 (1984)
147. B.Nickel, M.T.Wick. *Chem. Phys.*, **168**, 111 (1992)
148. C.-J.Ho, J.Babbitt, M.R.Topp. *J. Phys. Chem.*, **91**, 5599 (1987)
149. R.Jefferson, J.Babbitt, C.-J.Ho, M.R.Topp. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2422 (1988)
150. A.Hiraya, Y.Achiba, N.Mikami, K.Kimura. *J. Chem. Phys.*, **82**, 1810 (1985)
151. H.Chosrowjan, S.Tanigichi, T.Okada, S.Takagi, T.Arai, K.Tokumaru. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 644 (1995)
152. S.Akimoto, T.Yamazaki, I.Yamazaki, A.Osuka. *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 177 (1999)
153. N.Sarkar, S.Takeuchi, T.Tahara. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4808 (1999)
154. C.C.Hayden, D.W.Chandler. *J. Phys. Chem.*, **99**, 7897 (1995)
155. D.R.Cyr, C.C.Hayden. *J. Chem. Phys.*, **104**, 771 (1996)
156. D.G.Leopold, R.D.Pandley, J.L.Roebber, R.J.Hemley, V.Vaida. *J. Chem. Phys.*, **81**, 4218 (1984)
157. A.B.Myers, K.S.Pranata. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5079 (1989)
158. M.Mimuro, U.Nagashima, S.Nagaoka, S.Takaichi, I.Yamazaki, Y.Nishimura, T.Katoh. *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 101 (1993)
159. M.Mimuro, S.Akimoto, S.Takaichi, I.Yamazaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1452 (1997)
160. В.Л.Ермолаев. *Успехи физ. наук*, **80**, 3 (1963)
161. В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова. *Acta Phys. Pol.*, **34**, 771 (1968)
162. S.Akimoto, I.Yamazaki, S.Takaichi, M.Mimuro. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 63 (1999)
163. Sh.Yamaguchi, H.Hamaguchi. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4272 (2000)
164. Y.Hirata, T.Okada, N.Mataga, T.Nomoto. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6559 (1992)
165. Y.Hirata, K.Mashima, H.Fukumoto, K.Tani, T.Okada. *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 176 (1999)
166. I.K.Lednev, N.-Q.Ye, R.E.Hester, J.N.Moore. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13338 (1996)
167. J.Azuma, N.Tamai, A.Shishido, T.Ikeda. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 77 (1998)
168. V.Stern, P.Farmanara, W.Radloff. *J. Chem. Phys.*, **112**, 4460 (2000)
169. W.Radloff, Th.Freudenberg, H.-H.Ritze, V.Stern, K.Weyers, F.Noack. *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 400 (1995)
170. K.Ohta, T.J.Kang, K.Tominaga, K.Yoshihara. *Chem. Phys.*, **242**, 103 (1999)
171. T.Hasche, S.H.Ashworth, E.Riedle, M.Woerner, T.Elsaesser. *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 164 (1995)
172. S.H.Ashworth, T.Hasche, M.Woerner, E.Riedle, T.Elsaesser. *J. Chem. Phys.*, **104**, 5761 (1996)
173. J.C.Owrtusky, A.P.Baronawski. *J. Chem. Phys.*, **110**, 11206 (1999)
174. R.S.H.Liu, J.R.Edman. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 213 (1968)
175. R.S.H.Liu, D.M.Gale. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1897 (1968)
176. В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова. *Оптика и спектроскопия*, **28**, 601 (1970)
177. G.D.Gillispie, E.C.Lim. *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 355 (1979)
178. R.O.Campbell, R.S.H.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6560 (1973)

179. R.A.Keller. *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 27 (1969)
180. Sh.Kobayashi, K.Kikuchi, H.Kokubun. *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 494 (1976)
181. K.Kikuchi, H.Fukumura, H.Kokubun. *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 226 (1986)
182. Н.А.Борисевич, Л.М.Болотько, А.В.Доронин, А.А.Суходола. *Оптика и спектроскопия*, **63**, 1036 (1987)
183. Г.А.Кецле, Л.В.Левшин, С.Н.Летута. *Оптика и спектроскопия*, **68**, 344 (1990)
184. Г.А.Кецле, Л.В.Левшин, Ю.Н.Лантух, С.Н.Летута. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **54**, 473 (1990)
185. J.M.Larkin, W.R.Donaldson, T.H.Foster, R.S.Knox. *Chem. Phys.*, **244**, 319 (1999)
186. S.Reindl, A.Penzkofer. *Chem. Phys.*, **211**, 431 (1996)
187. P.C.C.Lee, M.A.J.Rodgers. *Photochem. Photobiol.*, **45**, 79 (1987)
188. В.В.Рыльков, Е.А.Чешев. *Оптика и спектроскопия*, **63**, 1030 (1987)
189. *Conical Intersection in Photochemistry, Spectroscopy and Chemical Dynamics*. (Eds Y.Yaas, M.Klissinger, S.Zilberg). *Chem. Phys.*, **259**, (2–3) (Special Issue) (2000)

ULTRAFAST NONRADIATIVE TRANSITIONS BETWEEN HIGH EXCITED STATES IN COMPLEX ORGANIC MOLECULES

V.L.Ermolaev

*The State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Centre "S.I.Vavilov State Optical Institute"»
12, Birzhevaya liniya, 199034 St.-Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)328–3720*

Ultrafast nonradiative transitions between the electronic levels of molecules of organic compounds and dyes, competing with fast photochemical reactions (electron or proton transfer, photoisomerisation, *etc.*) are considered. The results of determination by various methods of the rate constants for the nonradiative transitions between singlet and triplet high excited states are given. The experimental data are interpreted resorting to the inductive-resonance theory of nonradiative transitions.

Bibliography — 189 references.

Received 2nd February 2001