

УДК 539.194.01

**ПРОЦЕССЫ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ  
С УЧАСТИЕМ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ  
АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ<sup>1</sup>**

*Майер Г. В., Карылов А. В., Базыль О. К., Артюхов В. Я.*

На основе квантово-химических расчетов схем электронно-возбужденных состояний и спин-орбитального взаимодействия дана теоретическая интерпретация эффекта усиления эффективности конверсии  $S \rightarrow T$  при возбуждении в высшие электронные состояния и эффекта инициированной триплет-триплетным поглощением флуоресценции  $S_1 \rightarrow S_0$ .

В последнее время значительно повысился интерес к высоковозбужденным электронным состояниям органических молекул, получен ряд данных о процессах радиационного распада и безызлучательной дезактивации. В [1-3] исследована люминесценция из высших электронных состояний, определены абсолютные квантовые выходы флуоресценции и константы скоростей внутренней конверсии. Получены новые экспериментальные результаты о процессах интеркомбинационной конверсии. В [4] экспериментально установлен факт значительного увеличения скорости конверсии  $S \rightarrow T$  при возбуждении высших синглетных состояний родаминов и тетрахлорфлуоресцеина. В [5] для перилена, антрацена и 3,6-диаминофталимида в конденсированной фазе была обнаружена флуоресценция  $S_1 \rightarrow S_0$ , инициированная триплет-триплетным поглощением. В то же время этот эффект не был обнаружен для молекул 1,2-бензантрацена, хризена и РОРОР. Авторы [5] связывают наличие инициированной поглощением  $T_1 \rightarrow T$  флуоресценции  $S_1 \rightarrow S_0$  с «обратной» конверсией  $T_1 \rightarrow S_1$ .

Однако теоретических исследований процессов интеркомбинационной конверсии с участием высоковозбужденных электронных состояний не проводилось, и теоретическая интерпретация этих эффектов отсутствует. Ясно, что для понимания процессов интеркомбинационной конверсии в таких ситуациях необходимо иметь полную схему электронно-возбужденных состояний различной орбитальной природы и мультиплетности и численные значения величин спин-орбитального взаимодействия, необходимые для оценки эффективности процессов интеркомбинационной конверсии.

Расчеты схем электронно-возбужденных состояний проведены методом ЧПДП/С [6], матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия вычислялись согласно [7].

На рисунке приведен типичный вид схемы электронно-возбужденных состояний в ароматических молекулах, обобщающий результат проведенных расчетов и указывающий на принципиальную особенность, а именно наличие триплетных состояний  $\sigma\pi$ - и  $\pi\sigma$ -типа, расположенных по энергии между синглетными  $\pi\pi$ -состояниями, переходы в которые из  $S_0$ -состояния формируют длинноволновую и коротковолновую полосы поглощения красителей. Отметим, что, как правило, вблизи высшего  $S_{\pi\pi}$ -состояния расположено  $S_{\sigma\pi}$ -состояние, связанное сильным спин-орбитальным взаимодействием с нижележащим  $T_{\sigma\pi}$ -состоянием.

<sup>1</sup> Доложено на Всесоюзной конференции «Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах» (г. Томск, сент. 1986 г.).

**Энергии электронных синглетных ( $E_1$ ,  $E_4$ ) и триплетных ( $E_2$ ,  $E_3$ ) состояний  
и величины спин-орбитального взаимодействия ( $V_1$ ,  $V_2$ )**

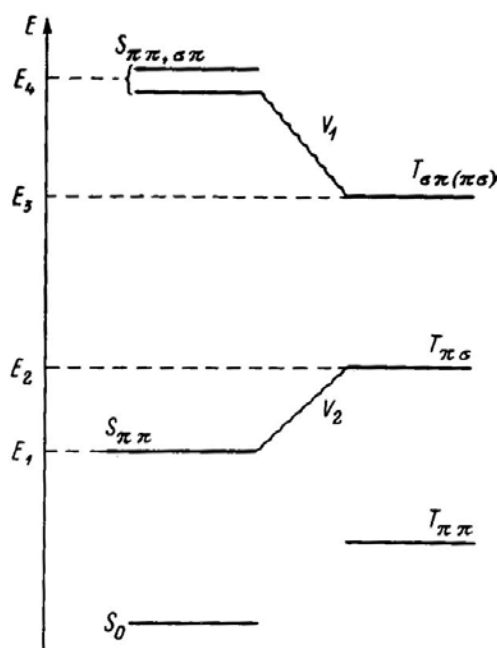
| Соединение           | $E_1$ , см <sup>-1</sup> | $E_4$ , см <sup>-1</sup> | $E_2$ , см <sup>-1</sup> | $E_3$ , см <sup>-1</sup> | $V_1$ , см <sup>-1</sup> | $V_2$ , см <sup>-1</sup> |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Нафталин             | 32600                    | 51000                    | 47400                    | 37800                    | 20.60                    | 0.34                     |
| Антрацен             | 28000                    | 47000                    | 42600                    | 33800                    | 21.65                    | 1.61                     |
| Перилен              | 24100                    | 43500                    | 40800                    | 35450                    | 22.79                    | 3.47                     |
| Хризен               | 29900                    | 48200                    | 46200                    | 39000                    | 21.98                    | 1.05                     |
| 1,2-бензантрацен     | 29700                    | 39300                    | 37600                    | 35700                    | 2.38                     | 0.40                     |
| Пара-терфенил        | 35200                    | 49900                    | 48500                    | 38600                    | 3.34                     | 3.10                     |
| 3,6-диаминофталимид  | 27300                    | 50220                    | 49100                    | 29700                    | 5.90                     | 18.30                    |
| Родамин незамещенный | 20100                    | 35000                    | 20500                    | 24200                    | 12.80                    | 10.07                    |

В таблице приведены энергетические положения электронных состояний, участвующие в процессах дезактивации, и соответствующие величины спин-орбитального взаимодействия.

Известно, что величина спин-орбитального взаимодействия  $\pi\pi$ -состояний составляет  $\sim 0.3$  см<sup>-1</sup>, что приводит к максимальным значениям константы скорости  $k_{ST} \approx 10^9$  с<sup>-1</sup> [8]. Ясно, что значительно большие значения спин-орбитального взаимодействия, достигающие (см. таблицу) единиц и десятков обратных сантиметров, будут приводить к значениям  $k_{ST}$ , на порядки превышающие таковые для  $\pi\pi$ -состояний и конкурирующие с процессами внутренней конверсии и колебательной релаксации (в том числе и с процессами внутримолекулярного колебательного перераспределения). Это означает, что при оптическом возбуждении в высокие электронные состояния, взаимодействующие с  $T_{\pi\sigma(\pi\sigma)}$ -состояниями, должно происходить существенное увеличение эффективности конверсии  $S \rightarrow T$ , и это явление носит общий характер. Как следует из таблицы, оно будет наиболее заметно проявляться (кроме родаминов) в перилене, нафталине, антрацене, хризене, 3,6-диаминофталимиде.

Вообще говоря, из общих соображений известно [8], что величина спин-орбитального взаимодействия  $\pi\pi$ - и  $\sigma\pi(\pi\sigma)$ -состояний достигает величины единиц обратных сантиметров. Проведенные расчеты позволили выяснить любопытную деталь: имеет место существенное влияние молекулярного строения на значение матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия  $\pi\pi$ - и  $\pi\sigma(\sigma\pi)$ -состояний. Анализ коэффициентов разложения волновых функций электронных состояний по конфигурациям и молекулярных орбиталей по атомным показывает, что, например, в молекулах хризена и 1,2-бензантрацена  $S_{\pi\pi}$ - и  $T_{\pi\sigma}$ -состояния в целом пространственно локализованы преимущественно на разных фрагментах молекул, что приводит к малому пространственному перекрытию соответствующих  $\pi$ - и  $\sigma$ -молекулярных орбиталей и соответственно к малым значениям спин-орбитального взаимодействия. Подобным образом легко объясняются случаи различной величины спин-орбитального взаимодействия в других рассматриваемых соединениях.

Здесь кроется объяснение инициированной поглощением  $T_1 \rightarrow T$  флуоресценции  $S_1 \rightarrow S_0$ . Из таблицы видно, что спин-орбитальное взаимодействие нижнего  $T_{\pi\sigma}$ -состояния (в случае 3,6-диаминофталимида  $T_{\pi\pi}$ ) и  $S_{1\pi\pi}$ -состояния в молекулах перилене, антрацена и 3,6-диаминофталимида превышает таковое



для молекул хризена и 1,2-бензантрацена, что и дает теоретическую интерпретацию обнаруженного авторами [5] эффекта. Отсутствие инициированной флуоресценции в молекуле РОРОР объясняется высоким энергетическим положением  $T_{np}$ -состояния [9].

Следует отметить, что эффект инициированной триплет-триплетным поглощением флуоресценции  $S_1 \rightarrow S_0$  также имеет общий характер и может иметь место и в других органических соединениях, в частности в пара-терфениле и родамине (см. таблицу).

Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие в ароматических молекулах имеет сложный «перекрестный» характер и в значительной мере определяет особенности спектрально-люминесцентных свойств при возбуждении в высшие электронные состояния; возможно, что в определенных случаях процессы дезактивации высших синглетных состояний протекают преимущественно по каналам  $S_i \rightsquigarrow T_j \rightsquigarrow S_1$ , минуя некоторые возбужденные синглетные состояния.

#### Литература

- [1] Ермолаев В. Л., Любимцев В. А. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1983, т. 47, № 7, с. 1405—1409.
- [2] Ермолаев В. Л., Любимцев В. А. — Опт. и спектр., 1984, т. 56, в. 6, с. 1026—1032.
- [3] Ермолаев В. Л., Любимцев В. А. — Опт. и спектр., 1986, т. 60, в. 1, с. 74—82.
- [4] Рыльков В. В., Чешев Е. А. — В кн.: V Всесоюз. совещ. по фотохимии. М., 1985, с. 119.
- [5] Болотько Л. М., Дорохин А. В., Суходола А. А. — В кн.: Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах. Томск, 1986, с. 141.
- [6] Артюхов В. Я., Галеева А. И. — Изв. вузов СССР. Физика. 1986, № 11, с. 96—100.
- [7] Майер Г. В., Артюхов В. Я. — Деп. в ВИНТИ 18.08.86, № 5930-В-86 деп.
- [8] Плотников В. Г. — Успехи химии, 1980, т. 49, с. 327—361.
- [9] Майер Г. В., Галеева А. И. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 5, с. 858—862.

Поступило в Редакцию 10 июня 1987 г.