

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

**ДОКЛАДЫ  
АКАДЕМИИ НАУК  
ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ  
РОССИИ**

2004

июль–декабрь

№ 2 (3)



*Выходит 2 раза в год*

ISSN 1727-2769

*Учредители*

*Академия наук высшей школы России*

*Новосибирское отделение Академии наук высшей школы России*

*Главный редактор*

А.С. Востриков, Новосибирск

*Заместители главного редактора*

В.Н. Воронов, Москва

А.Г. Вострецов, Новосибирск

М.П. Федоров, С.-Петербург

*Ответственный секретарь*

М.В. Кошелева

*Редакционная коллегия:*

Е.И. Аверков (Новосибирск); Е.В. Аметистов (Москва); В.А. Бабешко (Краснодар); К.Г. Барбакова (Тюмень); Ю.С. Васильев (С.-Петербург); Н.С. Жилин (Омск); Ю.А. Захаров (Кемерово); Б.А. Князев (Новосибирск); К.С. Колесников (Москва); Г.В. Майер (Томск); И.А. Молетотов (Новосибирск); А.С. Проворов (Красноярск); И.Н. Пустынский (Томск); П.Д. Саркисов (Москва); В.С. Сенащенко (Москва); А.Т. Тертышный (Екатеринбург); А.С. Цыбин (Москва); Н.А. Яицкий (С.-Петербург)

*Журнал зарегистрирован  
в Министерстве РФ по делам печати, телерадиовещания  
и средств массовых коммуникаций в 2002 г.  
(свидетельство ПИ № 77-11517 от 04.01.2002 г.)*

Адрес редакции: 630092, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, НГТУ, корп. 1, ком. 324,  
телефон: (383-2) 46-04-57, факс: (383-2) 46-02-09, E-mail: RHEASNB@nstu.ru

© Новосибирское отделение АН ВШ, 2004 г.

УДК 535.37:539.194

## СИММЕТРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОТОПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

*Действ. член МАН ВШ* Г.В. Майер  
В.Я. Артюхов

Исследовано влияние симметрии электронных состояний бимолекулярной системы на эффективность осуществления межмолекулярных безызлучательных фотопроцессов. Обсуждается вероятность осуществления межмолекулярных фотопроцессов и влияние межмолекулярного взаимодействия на вероятности внутримолекулярных фотопроцессов.

### Введение

В течение почти 15 лет в отделе фотоники молекул Сибирского физико-технического института Томского университета проводятся теоретические исследования явления переноса энергии электронного возбуждения в бихромофорных органических соединениях и молекулярных системах. В ходе исследований была разработана квантово-химическая модель изучения орбитальной природы и пространственной локализации электронных состояний и особенностей протекания фотопроцессов в таких системах [1]. Установлено, что необходимым условием осуществления межмолекулярного (межхромофорного) фотопроцесса является делокализация волновых функций электронных состояний, участвующих в фотопроцессе. Эта делокализация возникает в результате межмолекулярного взаимодействия компонент (фрагментов) системы. Анализ фотофизических процессов, происходящих в таких молекулах и системах после поглощения фотона, показал, что безызлучательный межмолекулярный перенос энергии осуществляется либо как внутренняя, либо как интеркомбинационная конверсия [1 – 3]. Таким образом, было показано, что межмолекулярные фотопроцессы по своей природе (по типу взаимодействия, инициирующего электронный переход) не отличаются от внутримолекулярных фотопроцессов. И это значит, что для описания электронных переходов в молекулярных системах можно применять хорошо развитую современную теорию электронных переходов в многоатомных молекулах. Этот вывод резко противоречит точке зрения об особом характере межмолекулярных безызлучательных фотопроцессов (переносе энергии), принятой на основе теории Ферстера – Декстера (Förster – Dexter) [4, 5]. Другой вывод, вытекающий из результатов наших исследований, состоит в том, что центр тяжести изучения межмолекулярных фотопроцессов составляет нахождение

волновых функций электронных состояний системы и анализ их пространственной делокализации по компонентам системы.

В качестве такой системы может рассматриваться и сложная молекула, если в ней можно выделить состояния, достаточно хорошо локализованные на структурно различных фрагментах молекулы (например, бихромовые соединения). Существенной трудностью теоретического изучения молекулярных систем, особенно в растворах, является отсутствие достаточно достоверных данных по пространственной структуре таких систем (например, в первой координационной оболочке исследуемой молекулы). Тем не менее, мы полагаем, что разработка моделей систем, рассчитанные спектрально-люминесцентные характеристики которых наиболее полно согласуются с набором соответствующих экспериментальных данных, поможет в преодолении указанной трудности.

В настоящей работе представляются результаты исследования влияния симметрии электронных состояний на проявление межмолекулярного взаимодействия и эффективность межмолекулярных фотопроцессов.

### Электронные состояния и фотопроцессы в бимолекулярной системе

Вначале рассмотрим бимолекулярную систему, в которой могут осуществляться межмолекулярные фотопроцессы только в наборе синглетных состояний. Это означает, что среднее расстояние между молекулами превышает 15 Å. Как показано в [1, 6], на таких расстояниях не происходит взаимодействия триплетных состояний разных молекул. Полный электронный гамильтониан бимолекулярной системы, пренебрегая взаимодействием с растворителем, при большом межмолекулярном расстоянии можно представить выражением

$$H = H_D + H_A + H_{DA} + V_{ic} + H_{ST}, \quad (1)$$

где  $H_D$  и  $H_A$  есть электронные гамильтонианы донора (D) и акцептора (A),  $H_{DA}$  – оператор межмолекулярного взаимодействия,  $V_{ic}$  – оператор неадиабатичности,  $H_{ST}$  – оператор спин-орбитального взаимодействия. Будем в соответствии с исторически принятой терминологией называть одну молекулу донором, а другую – акцептором. Хотя в действительности часто одна и та же молекула может являться донором энергии возбуждения при синглет-синглетном переносе энергии и акцептором – в триплет-триплетном переносе энергии [6]. При использовании в квантово-химических расчетах модели «супермолекулы» гамильтониан электронной задачи для бимолекулярной системы содержит лишь первые три члена выражения (1). Два последних члена в (1) инициируют безызлучательные электронные переходы (внутри- и межмолекулярные).

В [2] было показано, что волновые функции бимолекулярной системы можно записать как набор возмущенных состояний подсистем:

$$\tilde{\Psi}_{nD} = \Psi_{nD} + \sum_m \frac{\langle \Psi_{nD} | H_{DA} | \Psi_{mA} \rangle}{E_{nD} - E_{mA}} \Psi_{mA} =$$

$$= \Psi_{nD} + \sum_m a_{nm} \Psi_{mA}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \bar{\Psi}_{mA} &= \Psi_{mA} + \sum_n \frac{\langle \Psi_{mA} | H_{DA} | \Psi_{nD} \rangle}{E_{mA} - E_{nD}} \Psi_{nD} = \\ &= \Psi_{mA} + \sum_n b_{mn} \Psi_{nD}. \end{aligned} \quad (3)$$

Коэффициенты  $a_{nm}$  и  $b_{mn}$  зависят от величины матричных элементов межмолекулярного взаимодействия молекул D и A и энергетического интервала между соответствующими электронными состояниями. Они определяют пространственную делокализацию электронных волновых функций состояний компонент бимолекулярной системы, что является необходимым условием осуществления в ней межмолекулярных фотофизических процессов.

Волновые функции электронных состояний органических соединений можно классифицировать как состояния *плюс* ( $\Psi^+$ ) и *минус* ( $\Psi^-$ ) типа [7], причем основное состояние молекулы  $S_0$  является состоянием *минус* типа. По правилам отбора для оператора  $M$  выполняется соотношение:

$$\langle \Psi^+ | M | \Psi^- \rangle \gg \langle \Psi^+ | M | \Psi^+ \rangle, \langle \Psi^- | M | \Psi^- \rangle, \quad (4)$$

если  $M$  является одноэлектронным оператором, и

$$\langle \Psi^+ | M | \Psi^- \rangle \ll \langle \Psi^+ | M | \Psi^+ \rangle, \langle \Psi^- | M | \Psi^- \rangle, \quad (5)$$

если  $M$  является двухэлектронным оператором.

Строго неравенства (4), (5) выполняются в случае альтернантных ароматических молекул. Однако исследование фотопроцессов в органических ароматических и гетероароматических молекулах показало их справедливость и полезность для более широкого круга соединений [1, 8]. Операторы внутримолекулярных фотофизических процессов, радиационных и безызлучательных, являются одноэлектронными операторами и для них справедливо соотношение (4). Поэтому, например, радиационные переходы из основного состояния молекулы в состояния *минус* типа являются запрещенными или слабо разрешенными за счет каких-либо взаимодействий, снимающих строгий запрет. Напротив, оператор межмолекулярного взаимодействия содержит двухэлектронные члены, и для него выполняется соотношение (5).

Обратим внимание, что матричные элементы оператора  $H_{DA}$  в выражениях (2 – 3) не связаны с величиной собственно межмолекулярного взаимодействия между молекулами D и A, так как они недиагональны по волновым функциям. Они аналогичны соответствующим моментам перехода для оператора дипольного момента в радиационных переходах. Поэтому, например, сечение поглощения нельзя сопоставлять с геометрической «площадью» молекулы, несмотря на одинаковую размерность этих величин. Отсюда следует, что, строго говоря, для правомерности применения

теории возмущений должны быть малы величины  $a_{nm}$  и  $b_{mn}$ , а не величина  $H_{DA}$ .

Расчетные и экспериментальные спектральные данные свидетельствуют, что в нижних возбужденных состояниях многих  $\pi$ -электронных молекул имеет место чередование состояний разной симметрии. Особенно четко это прослеживается в ароматических молекулах [1, 8]. Рассмотрим влияние симметрии возбужденных электронных состояний на примере системы нафталин – антрацен (Np-An). Будем именовать внутримолекулярными фотопроцессы, которые происходят между состояниями, преимущественно локализованными на одном фрагменте системы.

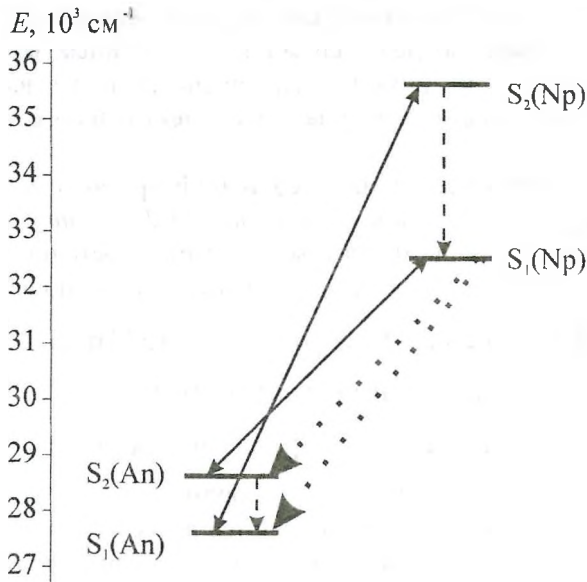


Рис. 1. Схема электронных состояний и фотопроцессов в системе нафталин-антрацен

На рис. 1 приведено относительное расположение двух нижних  $S_{\text{пл}+}$  состояний в каждой молекуле. Двусторонние стрелки соединяют состояния, для которых, согласно соотношению (5), матричные элементы оператора  $H_{DA}$  максимальны. Штриховые и пунктирные стрелки указывают соответственно внутри- и межмолекулярные процессы внутренней конверсии. Известно, что два нижних состояния в антрацене имеют симметрию  $S_1^+$  и  $S_2^-$ , а в нафталине –  $S_1^-$  и  $S_2^+$ , то есть при переходе от нафталина к антрацену состояния разной симметрии инвертируют. Кроме того, в системе Np-An два самых нижних состояния локализованы на молекуле An, а два более высоких – на Np. Будем в дальнейшем обозначать электронные состояния, представленные на рисунке как  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$  снизу вверх. Напомним, что в общем случае в результате межмолекулярного взаимодействия все состояния системы имеют некоторую пространственную делокализацию по компонентам [3]. Предположим, что система возбуждена в состояние, волновая функция которого, в соответствии с выражением (3), имеет вид



$$\begin{aligned}\tilde{S}_3 &= S_3 + \frac{\langle S_3 | H_{DA} | S_1 \rangle}{E(S_3) - E(S_1)} S_1 + \frac{\langle S_3 | H_{DA} | S_2 \rangle}{E(S_3) - E(S_2)} S_2 = \\ &= S_3 + b_{31} S_1 + b_{32} S_2.\end{aligned}\quad (6)$$

Кроме внутримолекулярных фотопроцессов, деградация состояния (6) может осуществляться за счет межмолекулярной внутренней конверсии в состоянии (пунктирные линии на рис. 1)

$$\begin{aligned}\tilde{S}_1 &= S_1 + \frac{\langle S_1 | H_{DA} | S_3 \rangle}{E(S_1) - E(S_3)} S_3 + \frac{\langle S_1 | H_{DA} | S_4 \rangle}{E(S_1) - E(S_4)} S_4 = \\ &= S_1 + a_{13} S_3 + a_{14} S_4\end{aligned}\quad (7)$$

и

$$\begin{aligned}\tilde{S}_2 &= S_2 + \frac{\langle S_2 | H_{DA} | S_3 \rangle}{E(S_2) - E(S_3)} S_3 + \frac{\langle S_2 | H_{DA} | S_4 \rangle}{E(S_2) - E(S_4)} S_4 = \\ &= S_2 + a_{23} S_3 + a_{24} S_4.\end{aligned}\quad (8)$$

Полагая величину  $H_{DA}$  малой, можно считать, что  $V_{ic}(Np-An) = V_{ic}(Np) + V_{ic}(An)$ . Тогда матричный элемент, необходимый для вычисления процесса межмолекулярной внутренней конверсии  $\tilde{S}_1^-(Np) \rightarrow \tilde{S}_1^+(An)$  записывается в виде

$$\langle \tilde{S}_3 | V_{ic} | \tilde{S}_1 \rangle = a_{14} \langle S_3 | V_{ic}(Np) | S_4 \rangle + b_{32} \langle S_2 | V_{ic}(An) | S_1 \rangle, \quad (9)$$

а для процесса  $\tilde{S}_1^-(Np) \rightarrow \tilde{S}_2^-(An)$  -

$$\langle \tilde{S}_3 | V_{ic} | \tilde{S}_2 \rangle = a_{24} \langle S_3 | V_{ic}(Np) | S_4 \rangle + b_{31} \langle S_2 | V_{ic}(An) | S_1 \rangle. \quad (10)$$

Сравнительный анализ выражений (9) и (10) показывает следующее.

1) Слагаемые матричных элементов являются произведениями матричных элементов оператора межмолекулярного взаимодействия и оператора внутренней конверсии. Причем матричные элементы оператора внутренней конверсии определены на невозмущенных волновых функциях состояний одной компоненты системы (либо D, либо A). Т.е., как и отмечалось ранее в [2, 3], собственно межмолекулярный фотопроцесс происходит на «мономолекулярном уровне». При этом также ясно, что ориентационный фактор связан с матричными элементами оператора межмолекулярного взаимодействия.

2) Все слагаемые соответствуют «разрешенным» по симметрии процессам внутренней конверсии.

3) «Запрещенный» по симметрии переход  $\tilde{S}_1^-(Np) \rightarrow \tilde{S}_2^-(An)$  содержит «запрещенные» по симметрии матричные элементы оператора межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, правило отбора (4) вы-

полняется и для межмолекулярных фотопроцессов. Это легко проверить на примерах систем антрацен-нафтацен, бензол-нафталин.

4) Учет только самых нижних состояний D и A является грубым приближением, что и отмечалось в [3].

5) Известно, что в процессе внутренней конверсии активными являются валентные колебания СН-связей. Используемая нами методика оценки константы скорости внутренней конверсии позволяет оценить вклады отдельных связей в осуществлении этого фотопроцесса [9]. Например, в нафталине и антрацене основной вклад во внутреннюю конверсию  $S_2 \rightarrow S_1$  вносят СН-связи  $\beta$ -положений молекул. Анализируя аналогичные величины при расчете выражений (9), (10), можно установить вклады отдельных слагаемых в осуществлении межмолекулярного фотопроцесса.

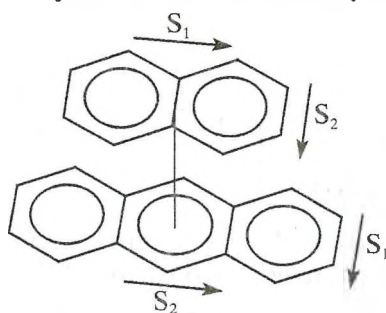


Рис. 2. Взаимное расположение молекул антрацена и нафталина в конформации «сэндвич» и направления моментов переходов  $S_0 \rightarrow S_i$

Рассчитанные константы скорости межмолекулярной внутренней конверсии ( $s^{-1}$ ) в системе нафталин-антрацен при различном расстоянии между молекулами,  $R$  (Å), в конформации «сэндвич»

Канал конверсии	R			
	3.5	5.0	10.0	15.0
$k(\tilde{S}_1^-(Np) \rightarrow \tilde{S}_1^+(An))$	$1.11 \times 10^{10}$	$2.60 \times 10^9$	$4.62 \times 10^7$	$4.39 \times 10^6$
$k(\tilde{S}_1^-(Np) \rightarrow \tilde{S}_2^-(An))$	$1.38 \times 10^8$	$4.35 \times 10^8$	$1.77 \times 10^5$	$2.38 \times 10^4$

Рассмотрим систему в конформации «сэндвич» с параллельными длинными осями молекул (рис. 2). В таблице приведены рассчитанные константы скорости межмолекулярной внутренней конверсии при различном расстоянии между молекулами. Из результатов расчетов видно, что межмолекулярная внутренняя конверсия в данном случае происходит по обоим возможным каналам. Хотя и с разной скоростью. При этом анализ вкладов СН-связей показал, что в конверсии  $\tilde{S}_1^-(Np) \rightarrow \tilde{S}_1^+(An)$  активными являются СН-связи  $\beta$ -положений нафталина, в канале  $\tilde{S}_1^-(Np) \rightarrow \tilde{S}_2^-(An)$  – СН-связи  $\beta$ -положений антрацена. Отсюда следует, что в выражениях (9) и (10) равны нулю соответственно второе и пер-

вое слагаемые. Если использовать выражение для ориентационного фактора из теории Ферстера – Декстера, то для матричных элементов оператора  $H_{DA}$  в выражении (9) он равен единице, а в выражении (10) – нулю. Это не согласуется с результатами расчетов для второго канала.

Из данных в таблице видно, что первый канал межмолекулярной конверсии намного эффективнее второго. Однако, если провести расчеты системы в конформации «сэндвич» с перпендикулярными длинными осями молекул, то эффективности каналов изменятся наоборот. В растворах реализуется, вообще говоря, непрерывный набор конформаций. Поэтому однозначно определить канал межмолекулярной внутренней конверсии из экспериментальных измерений не представляется возможным. Известно, что дейтерирование СН-связей ароматических соединений позволило установить тип активных (промотирующих) колебаний для процесса внутренней конверсии в многоатомных молекулах [10]. Согласно нашей теории, эффективность межмолекулярной внутренней конверсии в любом случае должна уменьшаться при дейтерировании молекул системы. Из теории Ферстера – Декстера этот вывод не следует, так как в ней перенос энергии моделируется двумя одновременно происходящими радиационными процессами, на которые дейтерирование не оказывает влияния [4]. По-видимому, поэтому до настоящего времени нам не известны работы по изучению влияния дейтерирования на перенос энергии электронного возбуждения.

Теперь рассмотрим выражения для межмолекулярной интеркомбинационной конверсии. Как показано в [1, 6], при больших расстояниях между молекулами взаимодействием триплетных состояний можно пренебречь, т.е.  $\bar{T} = T$ . Это, в частности, приводит к невозможности осуществления межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения в системе триплетных состояний (триплет-триплетного переноса). Полагая, что в выражении (1)  $H_{ST} = H_{ST}(D) + H_{ST}(A)$ , и учитывая правило (4), имеем для  $S_1$  состояний антрацена

$$\langle \bar{S}_1 | H_{ST} | T^+(Np) \rangle = a_{13} \langle S^-_1(Np) | H_{ST}(Np) | T^+(Np) \rangle, \quad (11)$$

$$\langle \bar{S}_1 | H_{ST} | T^-(Np) \rangle = a_{14} \langle S^+_2(Np) | H_{ST}(Np) | T^-(Np) \rangle \quad (12)$$

и нафталина

$$\langle \bar{S}_3 | H_{ST} | T^+(An) \rangle = b_{32} \langle S^-_2(An) | H_{ST}(An) | T^+(An) \rangle, \quad (13)$$

$$\langle \bar{S}_3 | H_{ST} | T^-(An) \rangle = b_{31} \langle S^+_1(An) | H_{ST}(An) | T^-(An) \rangle. \quad (14)$$

Из приведенных выражений видно, что вероятность процесса межмолекулярной интеркомбинационной конверсии, так же, как и для внутренней конверсии, «заимствуется» из соответствующих внутримолекулярных величин. В работе [11] было сделано предположение о тушении флуоресценции антрацена нафталином за счет межмолекулярного  $S \rightarrow T$  переноса



энергии возбуждения. Нами, на основе результатов работы [11], также было высказано предположение о межмолекулярной интеркомбинационной конверсии, как возможном механизме тушения флуоресценции [6]. Однако расчеты констант скоростей межмолекулярной интеркомбинационной конверсии в системе нафталин-антрацен показали, что эти величины очень малы ( $\leq 10^5 \text{ с}^{-1}$ ) даже в контактных структурах комплексов [12]. Качественно этот результат можно объяснить на основе выражений (11), (12). Величина константы скорости  $S_1 \rightarrow T$  в нафталине составляет  $\approx 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Величина квадрата множителя, содержащего матричный элемент межмолекулярного взаимодействия, как правило, не превышает значения  $10^{-2}$ . Поэтому константа скорости межмолекулярной интеркомбинационной конверсии не будет превышать величины  $\approx 10^5 \text{ с}^{-1}$ , что намного меньше скорости распада  $S_1$  состояния антрацена –  $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Учитывая, что в ароматических соединениях константы скорости ST-конверсии из нижних возбужденных синглетных состояний не превышают  $10^9 \text{ с}^{-1}$ , то такое качественное рассмотрение позволяет сделать вывод о том, что процессы межмолекулярной ST-конверсии в ароматических системах мало вероятны (по крайней мере, при  $R_{DA} > 5 \div 7 \text{ \AA}$ ). Поэтому следует ожидать, что в ароматических системах межмолекулярные фотопроцессы будут осуществляться преимущественно по механизму внутренней конверсии. В то же время, результаты расчетов бимолекулярных комплексов ацетофенона или бензофенона с антраценом показали, что на малых расстояниях между молекулами  $T \rightarrow S$  перенос энергии электронного возбуждения в таких комплексах возможен [13].

Однако межмолекулярное взаимодействие D и A влияет не только на межмолекулярные фотопроцессы, но изменяет и вероятности внутримолекулярных фотопроцессов. Для настоящего рассмотрения более интересно влияние межмолекулярного взаимодействия на деградацию  $S_1$  состояния антрацена. Например,

$$\begin{aligned} \langle \bar{S}_2 | V_{ic} | \bar{S}_1 \rangle &= \langle S_2 | V_{ic}(\text{An}) | S_1 \rangle + \\ &+ [a_{23} \times a_{14} + a_{13} \times a_{24}] \times \langle S_4 | V_{ic}(\text{Np}) | S_3 \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Первый член в выражении (15) соответствует внутренней конверсии  $S_2 \rightarrow S_1$  в молекуле антрацена. А второй отражает некоторое «заимствование» из аналогичного процесса в молекуле нафталина. Матричный элемент для излучения (флуоресценции) имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \bar{S}_1 | \mathbf{d} | S_0 \rangle &= \langle S_1 | \mathbf{d}(\text{An}) | S_0 \rangle + \\ &+ a_{13} \times \langle S_3 | \mathbf{d}(\text{Np}) | S_0 \rangle + a_{14} \times \langle S_4 | \mathbf{d}(\text{Np}) | S_0 \rangle, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $\mathbf{d}$  – оператор дипольного момента молекулы. Аналогично, для основного безызлучательного фотопроцесса

$$\begin{aligned} \langle \bar{S}_1 | H_{ST} | T^-(An) \rangle &= \langle S_1 | H_{ST} | T^-(An) \rangle + \\ &+ a_{13} \times \langle S_3 | H_{ST} | T^+(Np) \rangle + a_{14} \times \langle S_4 | H_{ST} | T^-(Np) \rangle. \end{aligned} \quad (17)$$

Из выражений (15 – 17) следует, что вероятности внутримолекулярных фотопроцессов (в D или в A) будут изменяться – увеличиваться или уменьшаться – под влиянием второй компоненты молекулярной системы. Как было показано в [12], именно уменьшение скорости  $S_1 \rightarrow S_0$  излучения и увеличение скорости  $S_1 \rightarrow T$  в самом антрацене под влиянием взаимодействия с нафталином является причиной тушения флуоресценции.

### Заключение

Выражения для возмущенных волновых функций электронных состояний (2), (3) являются общими и могут быть применены при изучении любой бимолекулярной (полимолекулярной) системы. В симметричных системах будут выполняться неравенства (4), (5). Вывод о влиянии межмолекулярного взаимодействия на скорости внутримолекулярных фотопроцессов, вообще говоря, не является новым. Влияние межмолекулярного взаимодействия на спектрально-люминесцентные свойства органических соединений известно давно и интенсивно исследуется. Но в изучении переноса энергии это влияние никогда не анализировалось. Приведенные выше соображения свидетельствуют о возможном «пассивном» участии акцептора в тушении люминесценции донора.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. – Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.
- [2] Артюхов В.Я., Майер Г.В. Квантово-химическая теория переноса энергии электронного возбуждения // *Журн. физ. химии.* – 2001. – Т. 75. – № 6. – С. 1143 – 1150.
- [3] Артюхов В.Я., Майер Г.В. Электронные состояния и фотопроцессы в бихромофорных системах // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 2002. – Т. 69. – № 2. – С. 172 – 180.
- [4] Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.
- [5] Speiser S. Photophysics and Mechanisms of Intramolecular Electronic Energy Transfer in Bichromophoric Molecular Systems: Solution and Supersonic Jet Studies // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – № 6. – P. 1953 – 1976.
- [6] Артюхов В.Я., Майер Г.В., Риб Н.Р. Квантово-химическое исследование триплет-триплетного переноса энергии электронного возбуждения в бихромофорных молекулярных системах // *Оптика и спектроскопия.* – 1997. – Т. 83. – № 5. – С. 743 – 748.
- [7] Pariser R. Theory of the electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternating hydrocarbons // *J. Chem. Phys.* – 1956. – V. 24. – № 2. – P. 250 – 268.
- [8] Майер Г.В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1992. – 265 с.
- [9] Артюхов В.Я., Галева А.И., Майер Г.В., Пономарев В.В. Процессы внутренней конверсии в полиаценах // *Оптика и спектроскопия.* – 1997. – Т. 82. – № 4. – С. 563 – 566.
- [10] Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б., Тачин В.С. Экспериментальная проверка роли ангармоничности колебаний в процессе размена электронной энергии на колебательную // *Оптика и спектроскопия.* – 1976. – Т. 41. – № 2. – С. 343 – 346.

[11] Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б. Синглет-триплетный перенос энергии в жидких растворах // *Оптика и спектроскопия*. – 1970. – Т. 28. – Вып. 3. – С. 601 – 603.

[12] Помогаев В.А., Артюхов В.Я. Спин-орбитальное взаимодействие в молекулярных комплексах нафталина с производными антрацена // *Журн. прикл. спектроскопии*. – 2001. – Т. 68. – № 2. – С. 191 – 196.

[13] Помогаев В.А., Артюхов В.Я. Изучение механизма переноса энергии в молекулярных комплексах // *Оптика атмосферы и океана*. – 2001. – Т. 14. – № 11. – С. 1033 – 1037.

*Томский государственный университет*

*Статья поступила  
14 июня 2004 г.*