

ОБ ИНИЦИИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИИ ФОТОХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

В. Г. Плотников и Г. В. Майер

Дана теоретическая интерпретация и установлены причины ускорения процесса внутренней конверсии ($S_1 \sim \rightarrow S_0$) фотохимическими реакциями. Показано, что это явление может наблюдаться при протекании фотореакций, имеющих адиабатическую стадию, при условии существенного различия потенциальных поверхностей S_1 - и S_0 -состояний. Рассмотрены реакции цис-транс (транс-цис)-изомеризации, комплексообразования и переноса протона.

В в е д е н и е

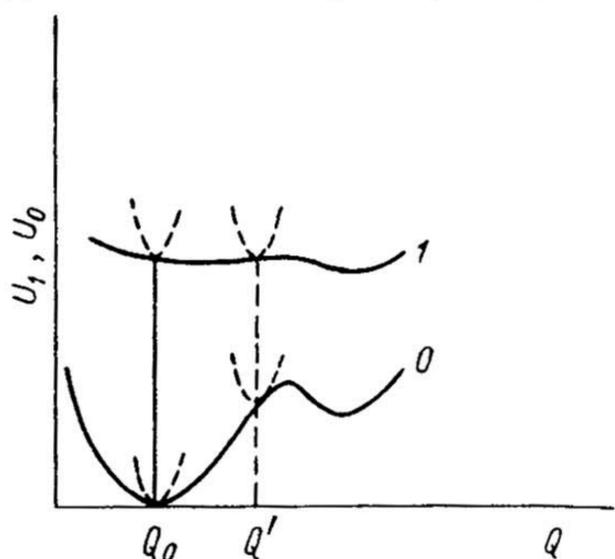
Вопрос о вкладе процесса внутренней конверсии (деградации) между нижним синглетным электронным возбужденным состоянием (S_1) многоатомных молекул и основным состоянием (S_0) в общий баланс процессов распада состояния S_1 является одним из центральных вопросов молекулярной люминесценции. В работах Ермолаева и Свешниковой [1-4] было сформулировано правило, которое утверждает, что для большинства фотостабильных молекул вкладом процесса $S_1 \sim \rightarrow S_0$ можно пренебречь. В работах [5, 6] было дано теоретическое обоснование и установлены границы применимости этого правила для случая конденсированной фазы и разреженных молекулярных паров. Авторами [1-4] было отмечено, что в случае молекул, потенциально способных к фотохимическим превращениям, процесс внутренней конверсии резко ускоряется и вклад его не может считаться малым. Дальнейшие исследования подтвердили этот вывод [7-10].

Однако до последнего времени не дано интерпретации обнаруженного явления и не поняты его причины. В настоящей работе мы попытались ликвидировать этот пробел.

Будем предполагать, что молекула (молекулярная система), способная к фотохимическим превращениям, находится в растворителе, агрегатное состояние которого не исключает возможности протекания фотореакции за время жизни состояния S_1 . Этому же условию должна удовлетворять и температура системы. В зависимости от вида реакции растворитель может быть жидкостью с умеренной вязкостью (если реакция обусловлена перемещением громоздких фрагментов молекулы), либо твердым телом (если эти фрагменты малы). Ниже мы увидим, что для ускорения процесса внутренней конверсии условие полного протекания фотореакции является чрезмерным, поскольку это явление может существовать и на начальной стадии ее.

Недостаточное количество данных о потенциальных поверхностях нестабильных молекул не позволяет провести полного рассмотрения задачи. Наиболее сложным при этом является моделирование самой фотореакции. В связи с этим мы ограничимся здесь рассмотрением только процессов внутренней конверсии с использованием лишь весьма общих и естественных предположений о виде зависимости потенциальных поверхностей молекул от координаты реакции.

Обычный подход к описанию спектрально-люминесцентных свойств фотохимически нестабильных систем основан на предположении о независимости протекания процессов конверсии и фотохимических реакций. Это предположение позволяет ввести формальные кинетические константы, дополнив кинетическую схему учетом возможных фотореакций. Поступить таким образом можно при условии, когда длительность процесса перехода из исходного состояния в состояние продуктов реакции мала по сравнению с временем жизни электронного возбужденного состояния.¹ Очевидно, что этому условию удовлетворяют неадиабатические реакции (например, реакция преддиссоциации), для которых длительность перехода между различными потенциальными поверхностями ($\sim 10^{-15}$ с) значительно меньше времени жизни возбужденного состояния ($\geq 10^{-9}$ с). В случае же адиабатических реакций длительность перехода из одного состояния



в другое (из одного локального минимума в другой) часто соизмерима с временем жизни. Указанное условие, следовательно, для таких реакций оказывается нарушенным, и процессы конверсии и адиабатические фотореакции не могут рассматриваться независимо.

Рис. 1. Схема потенциальных поверхностей $U_1(Q)$ (1) и $U_0(Q)$ (0) для адиабатических реакций.

В соответствии с идеями теории переходного состояния [11] фотохимическому (адиабатическому) превращению соответствует движение системы по потенциальной адиабатической поверхности электронного возбужденного состояния вдоль некоторой координаты реакции (Q), смысл которой мы уточним ниже для отдельных случаев. Возможность протекания реакции в состоянии S_1 за время $\sim 10^{-8}$ с означает, что потенциальная поверхность $U_1(\{Q\})$ ($\{Q\}$ — набор внутренних координат системы) этого состояния в направлении координаты реакции либо вовсе не имеет максимума, отделяющего исходное состояние от состояния продуктов, либо величина этого максимума не велика (< 10 кТ). В отличие от состояния S_1 в состоянии S_0 система стабильна и потенциальная поверхность основного состояния $U_0(\{Q\})$ имеет глубокий минимум при некотором наборе равновесных значений координат $\{Q_0\}$. Этот минимум отделен высоким (≥ 1 эВ) потенциальным барьером от состояния продуктов реакции в основном электронном состоянии. Схематический вид потенциальных кривых в зависимости от координаты реакции Q показан на рис. 1 (сплошные кривые).

Можно выделить другой тип потенциальных поверхностей. Если в S_0 -состоянии реакция невозможна, то поверхность потенциальной энергии в зависимости от координаты Q будет иметь отталкивательный характер. Возможность протекания реакции в возбужденном состоянии означает, что функция $U_1(Q)$ имеет минимум, отвечающий продуктам реакции.

К первому типу относятся реакции цис-транс-изомеризации и переноса протона, ко второму — реакции комплексообразования. Мы увидим, что существенное различие зависимостей $U_1(Q)$ и $U_0(Q)$ является необходимым условием инициирования процесса внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$.

Система, совершая движение по координате реакции Q в состоянии S_1 , проходит через ряд квазиравновесных состояний, квазиравновесие которых обусловлено воздействием растворителя на молекулярную си-

¹ Кроме этого, существует еще ряд условий [12, 1], которые чаще всего выполняются.

стему, конечным временем его ориентационной и трансляционной релаксаций (рис. 1, штриховые кривые). То же самое относится к системе в основном электронном состоянии. Согласно теории конденсированного состояния Френкеля [14], время жизни системы в каждом квазиравновесном состоянии (время между прыжками молекул растворителя из одного состояния в другое) превышает $\sim 10^{-11}$ с и значительно больше периода колебаний атомов системы ($\sim 10^{-13}$ с). В связи с этим процесс внутренней конверсии должен рассматриваться происходящим между состояниями системы, которые соответствуют потенциальным кривым, обозначенным штриховой линией. В этом состоит главное отличие механизма процесса конверсии, происходящего в ходе адиабатической реакции, от механизма конверсии в фотостабильных системах, когда процесс происходит между одной парой потенциальных поверхностей.

Адиабатичность движения атомов системы по координате Q может нарушаться в отдельных точках, если возможно пересечение потенциальных поверхностей различных электронных возбужденных состояний одинаковой мультиплетности. Важно лишь, чтобы реакция имела адиабатическую стадию. Для реакций, требующих существенной перестройки растворителя (вследствие, например, перемещения больших фрагментов системы), это всегда будет иметь место.

В ы р а ж е н и е д л я к о н с т а н т ы с к о р о с т и в н у т р е н н е й к о н в е р с и и

В работе [5] получено выражение для константы скорости процесса внутренней конверсии для фотостабильных систем в конденсированной фазе

$$k_{\text{ВК}} \simeq 10^{15} E_{if}^{-2} N^{-1} \sum_{\{n\}} \left| \langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle \right|^2 \prod_{\nu} |\langle 0 | n_{\nu} \rangle|^2, \text{ с}^{-1}, \quad (1)$$

где E_{if} — энергия электронного перехода (в эВ), N — число π -электронов системы, $\{n\}$ — набор колебательных квантовых чисел конечного состояния, квазивырожденного с начальным. Промотирующими модами процесса конверсии являются валентные С—Н колебания с координатой x . Для волновых функций этих колебаний $|n\rangle$ (которые оптически неактивны) используются функции потенциала Морзе. Для волновых функций $|n_{\nu}\rangle$ оптически активных осцилляторов, которые дают вклад в фактор Франка—Кондона, используются функции гармонического осциллятора. Имеем

$$\left| \langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle \right|^2 = \frac{\alpha^2 n! \Gamma(2s + 1 - n) (2s - 2n)}{4\Gamma(2s)}, \quad (2)$$

$$|\langle 0 | n_{\nu} \rangle|^2 = y_{\nu}^{n_{\nu}} e^{-y_{\nu}} (n_{\nu}!)^{-1}, \quad y_{\nu} = \Delta_{\nu}^2 \mu_{\nu} \omega_{\nu} / 2, \quad (3)$$

где α — параметр потенциала Морзе, $s = 2D/\omega - 1/2$, D — энергия диссоциации С—Н-связи, ω — частота ее нулевых колебаний, $\Gamma(z)$ — гамма-функция, Δ_{ν} — изменение положения равновесия нормального осциллятора ν при электронном переходе, μ_{ν} и ω_{ν} его масса и частота. Частота активных в процессе конверсии внутримолекулярных колебаний обычно высока ($\geq 1000 \text{ см}^{-1}$), поэтому в (1) использовано низкотемпературное приближение.

Для вычисления значения $k_{\text{ВК}}$ процесса внутренней конверсии, форсируемого фотореакцией, выражение (1) необходимо несколько видоизменить. Мы покажем, что это видоизменение касается лишь переопределения величины E_{if} и связанного с ним переопределения значений чисел n . Колебательный фактор в (1) необходимо дополнить сомножителем Франка—Кондона, содержащим волновые функции колебаний молекул растворителя и молекулярной системы относительно точки квазиравновесия (Q_0, Q'), $|\langle m | m' \rangle|^2$. Эти колебания имеют низкие частоты ($\leq 100 \text{ см}^{-1}$), и поэтому выражение для $k_{\text{ВК}}$ должно быть усреднено по температуре с бальцмановским множи-

телом $z^{-1} \exp(-E_m/kT)$, где $z = \sum_m \exp(-E_m/kT)$. В силу малого значения частот этих колебаний суммирование по m' может быть проведено независимо от других квантовых чисел в (1). Учитывая тождества $\sum_{m'} |m'\rangle \langle m'| = 1$ и $\langle m|m\rangle = 1$, получаем, что выражение для $k_{\text{ВК}}$ сохраняет свой вид (1), но значение E_{if} должно быть взято в соответствующей точке Q . Если значение E_{if} в точке Q меньше, чем в точке Q_0 , то значение $k_{\text{ВК}}(Q)$ будет больше, чем значение $k_{\text{ВК}}(Q_0)$, что соответствует инициированию процесса внутренней конверсии. Изменение значения E_{if} , как следует из сказанного (рис. 1), при этом практически равно энергии, необходимой для перевода системы из точки Q_0 в Q' в основном состоянии, либо превышает ее, как, например, в реакциях образования эксимеров.

Большую часть энергии в процессе внутренней конверсии (и $T - S_0$ -конверсии [15]) акцептируют валентные С—Н-колебания [5, 6]. Поэтому изменение величины E_{if} отражается в первую очередь на значении фактора $\langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle$. В пренебрежении дисперсией частот валентных С—Н-колебаний и с учетом отсутствия в большинстве ароматических молекул заметного изменения длин связей С—Н при электронных переходах изменение фактора $\langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | n \rangle$ с изменением E_{if} определяется только изменением колебательных квантовых чисел n .

Факторы Франка—Кондона $\langle 0 | n_v \rangle$ оптически активных колебаний молекулы должны изменяться в зависимости от значения Q вследствие изменения параметров Δ_v и ω_v в (3) и форм колебаний. Роль этих колебаний невелика и, не допуская большой ошибки, можно пренебречь зависимостью $\Delta_v(Q)$ и $\omega_v(Q)$. (Чаще всего оптически активные колебания слабо связаны с координатой реакции). Ниже мы будем использовать для Δ_v и ω_v значения при $Q=Q_0$ и, как и в [5, 6], явно будем учитывать две акцептирующие моды с $\omega_v=1400 \text{ см}^{-1}$ и $y_v=1$ и $\omega_v=400 \text{ см}^{-1}$ и $y_v=0.5$. Варьирование значений ω_v и y_v не приводит к существенным изменениям результатов.

Поведение системы характеризуется тремя временными параметрами $k_{\text{ВК}}(Q)$, τ_p — временем протекания реакции и τ_r — временем жизни S_1 -состояния в условиях, исключающих фотореакцию, когда процессом внутренней конверсии можно пренебречь (мы здесь не учитываем возможной зависимости вероятности радиационных переходов и процессов интерконверсии от Q). Условия, при которых инициирование внутренней конверсии может отразиться на значении квантового выхода флуоресценции и $S - T$ -конверсии различны для двух типов потенциальных поверхностей, названных в предыдущем разделе. Если тушение S_1 -состояния осуществляется в ходе фотореакции, максимальное значение $k_{\text{ВК}}(Q)$ ($k_{\text{ВК}}^m$) должно превышать τ_p^{-1} и τ_r^{-1} ($k_{\text{ВК}}^m \geq \tau_p^{-1} \geq \tau_r^{-1}$). Для второго случая, когда тушение осуществляется продуктами реакции ($k_{\text{ВК}}^m$ соответствует продуктам реакции), должны выполняться условия $k_{\text{ВК}}^m \geq \tau_r^{-1}$ и $\tau_r > \tau_p$.

Ниже при обсуждении частных случаев мы будем предполагать выполнение этих условий. (Характерные значения τ_r и τ_p можно найти в [7-10, 16]). Изменение температуры среды не приводит к существенным изменениям $k_{\text{ВК}}$ [6] и τ_r , но может вызвать существенное изменение τ_p [8-10], что отразится и на люминесцентных свойствах.

Ч а с т н ы е с л у ч а и

1. Реакции цис-транс-(транс-цис)-изомеризации. Одной из широко распространенных фотореакций, имеющих адиабатическую стадию, является реакция цис-транс-(транс-цис)-изомеризации, которая может про-

текать в состоянии S_1 молекул стильбена и его производных, карбоциановых красителей и других соединений, имеющих изолированные или участвующие в сопряжении двойные связи [16]. В качестве координаты реакции в этом случае выступает угол поворота фрагментов молекулы вокруг двойной связи (φ). Энергия активации (U_0) этой реакции в состоянии S_0 составляет 1—2 эВ [11], если она протекает по чисто адиабатическому механизму. Пренебрегая разницей энергий цис- и транс-изомеров ($\sim 1-3$ ккал), потенциальную энергию основного состояния можно записать в виде

$$U_0(\varphi) = \frac{U_0}{2} (1 - \cos 2\varphi). \quad (4)$$

Вид потенциальной поверхности состояния S_1 в зависимости от φ обсуждался только для молекулы стильбена [17, 18]. Зависимость $U_1(\varphi)$

имеет довольно сложный характер и весьма вероятно, что кривая $U_1(\varphi)$ состоит из двух (или более) участков, принадлежащих различным электронным (адиабатическим) состояниям. Другими словами, реакция изомер-

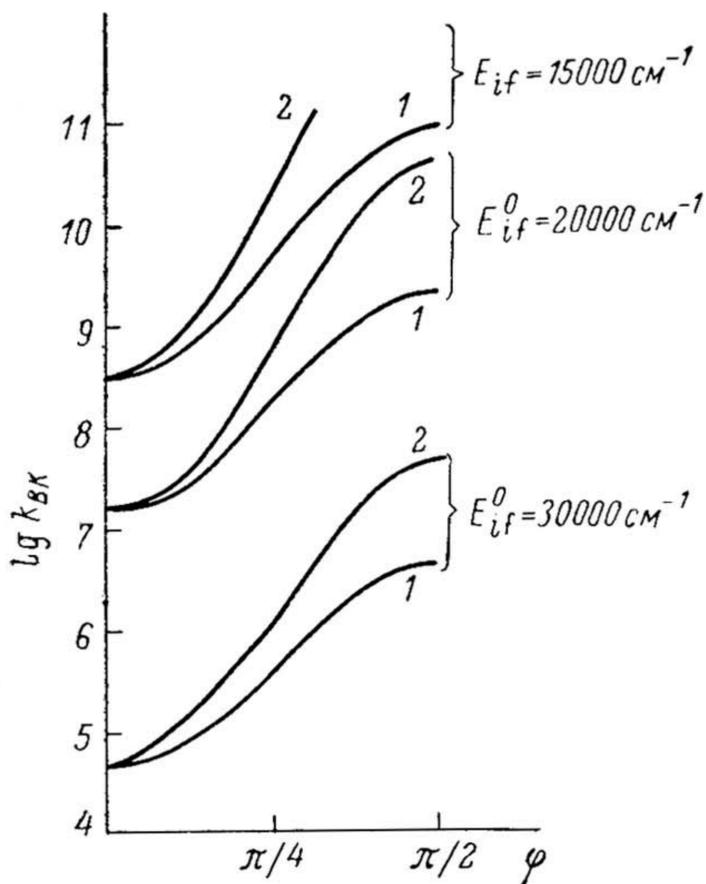


Рис. 2. Зависимость k_{BK} от φ для реакций цис-транс-(транс-цис)-изомеризации для значений $U_0=8000 \text{ см}^{-1}$, $U_0=12000 \text{ см}^{-1}$ (2).

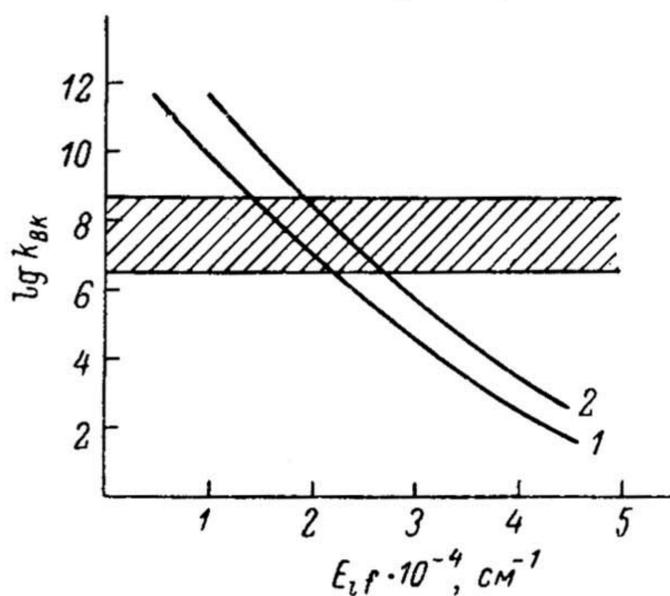


Рис. 3. Зависимость k_{BK} от величины энергетического промежутка E_{if} .

Заштрихованная область соответствует наиболее вероятным значениям k_r .

ризации стильбена в S_1 -состоянии, по-видимому, имеет как адиабатическую, так и неадиабатическую стадии. Для нас здесь важно лишь то, что функция $U_1(\varphi)$ изменяется в узких пределах (≤ 0.2 эВ), и изменение энергии электронного перехода S_1-S_0 может быть с хорошей точностью описано формулой

$$E_{if}(\varphi) = E_{if}^0 - \frac{U_0}{2} (1 - \cos 2\varphi), \quad (5)$$

где E_{if}^0 — энергия перехода при $\varphi=0$. Это же выражение может быть использовано и для других систем, если при движении по координате реакции в системе не возникает стерических препятствий.

На рис. 2 изображена зависимость значения k_{BK} при различных значениях E_{if}^0 и U_0 , вычисленная с использованием формул (1)—(3) и (5). Из данных этого рисунка следует, что с ростом φ значение k_{BK} возрастает тем в большей степени, чем больше параметр U_0 в (5). Это возрастание значения k_{BK} достигает значительной величины (около двух порядков) уже на начальной стадии реакции, когда угол поворота фрагментов составляет $\sim 45^\circ$. При $\varphi=\pi/2$ значение $k_{BK}(\varphi)$ достигает максимума и уменьшается при дальнейшем росте φ .

Если значение $k_{\text{ВК}}$ при $\varphi=0$ составляет даже 10^6 с^{-1} ($E_{if}^0=25\,000 \text{ см}^{-1}$), когда можно пренебречь вкладом процесса внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$ в условиях, исключающих фотореакцию, возможно заметное тушение флуоресценции и подавление $S-T$ -конверсии процессом внутренней конверсии, ускоряемым фотореакцией.

Тушение флуоресценции и подавление $S-T$ -конверсии еще более эффективно при меньших значениях E_{if} . Так, при энергиях S_1 состояния ~ 2 эВ (что характерно для молекул карбоцианиновых красителей [16]) величина $k_{\text{ВК}}$ в ходе фотореакции становится равной $\sim 10^{10}-10^{11} \text{ с}^{-1}$, что приводит к практически полному подавлению флуоресценции, $S-T$ -конверсии и самой фотореакции. Этот результат соответствует эксперименту [7, 8].

Для молекул, в которых имеются стерические препятствия, для реакции изомеризации выражение (4) может быть использовано только при $\varphi < \pi/2$ (а возможно, и при еще меньших значениях φ). При $\varphi > \pi/2$ как $U_1(\varphi)$, так и $U_0(\varphi)$ резко возрастают вследствие обменного отталкивания фрагментов, создающих стерические затруднения. Как видно из рис. 2, инициирование внутренней конверсии возможно и в этом случае, поскольку уже при $\varphi=45^\circ$ значение $k_{\text{ВК}}$ при $E_{if}^0 \simeq 2$ эВ становится равным $\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Примеры систем такого типа найдены в работе [8]. Получить большой выход флуоресценции молекул с $E_{if}^0 \simeq 2$ эВ, в которых возможна реакция изомеризации, можно лишь при введении заместителей, придающих жесткость системе при $\varphi=0$ (мостиков $-(\text{CH}_2)_n-$, например), либо используя вязкие (твердые) растворы, что приводит к резкому возрастанию τ_p [8, 16].

Использованная модель может быть применена не только к реакциям изомеризации, связанным с поворотом фрагментов вокруг С—С-связи, но и к другим подобным реакциям [16]. Отсутствие экспериментальных данных делает обсуждение их здесь преждевременным.

2. Реакции комплексообразования. Одной из причин тушения флуоресценции при образовании комплексов в S_1 -состоянии (эксимеров или эксиплексов) является инициирование этой реакцией процесса внутренней конверсии. (Наряду с этим возможно ускорение процесса $S-T$ -конверсии, обусловленное, например, изменением относительного положения $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояний.)

Координатой реакции в данном случае является расстояние между молекулами, образующими комплекс. В S_0 -состоянии энергия комплексообразования мала (или комплекс не образуется вовсе) и равновесное расстояние (Q_0) между молекулами велико. При $Q < Q_0$ потенциальная энергия системы вследствие обменного отталкивания возрастает экспоненциально. В возбужденном состоянии потенциальная кривая имеет минимум (иногда значительный [19, 20]) при некотором значении $Q' < Q_0$. Это приводит к уменьшению значения E_{if} в точке Q' (недостижимой в основном электронном состоянии при обычных условиях) по сравнению со значением E_{if}^0 в точке Q_0 . В случае эксимеров уменьшение энергии перехода составляет $5000-6000 \text{ см}^{-1}$ [19, 20]. Это уменьшение влечет за собой рост $k_{\text{ВК}}$. Очевидно, что значение $k_{\text{ВК}}$ максимально вблизи точки Q' .

На рис. 3 приведена зависимость $k_{\text{ВК}}$ при различных значениях E_{if}^0 [5] (кривая 1) и значения $k_{\text{ВК}}$, соответствующие энергии перехода $E_{if}^0 - 5000 \text{ см}^{-1}$ (кривая 2). Из данных этого рисунка можно сделать вывод о том, что образование комплексов может приводить к тушению флуоресценции, если энергия S_1 -состояния изолированной молекулы не превышает 2.5 эВ.

Очень вероятно, что полученный результат имеет непосредственное отношение к проблеме концентрационного тушения флуоресценции (КТФ). Во всех теориях КТФ предполагается перенос энергии на некоторое образование, имеющее малый выход флуоресценции [15]. С точки зрения только что изложенного, таким образованием может быть эксимер (его аналог —

димер в основном электронном состоянии) или комплекс из большего числа молекул с большей энергией связи в S_1 -состоянии. Для решения этого вопроса полезным было бы исследование изотопического (H/D) эффекта, характерного для S_1-S_0 -конверсии, но отсутствующего в процессе $S-T$ -конверсии.

Частным случаем реакции комплексообразования является реакция образования биполярного иона, возникающего в S_1 -состоянии вследствие переноса протона (электрона) между компонентами системы [9, 10]. Сильное электростатическое взаимодействие между компонентами приводит к уменьшению энергии S_1 -состояния и уменьшению значения E_{if} , поскольку перенос заряда в основном электронном состоянии либо невозможен по энергетическим соображениям, либо дает малый вклад и потенциальная энергия S_0 -состояния в области равновесных расстояний биполярного возбужденного иона имеет отталкивательный характер. Уменьшение значения E_{if} может превышать при этом ~ 1 эВ и, как видно из рис. 3 (кривая 1), тушение флуоресценции может наблюдаться даже при значениях $E_{if} \sim 30\,000$ см⁻¹.

В случае комплексов с Н-связью возможен другой механизм инициирования внутренней конверсии, обусловленный изменением длины R—H-связи при электронном возбуждении. Даже, если изменение длины связи мало ($y \simeq 0.1$, $\Delta = 0.04$ Å, например), как следует из (1), возможно увеличение $k_{ВК}$ на порядок вследствие высокой (≥ 3000 см⁻¹) частоты акцентирующего R—H-осциллятора. К сожалению, в настоящее время нет данных об изменении длин R—H-связей, участвующих в водородной связи, при электронном возбуждении. Оценки же с использованием формул работы [21] вряд ли могут быть надежными вследствие существенного изменения потенциала ионизации молекулы при электронном возбуждении. Для систем, в которых Н-связь существует и в основном состоянии, указанная причина возрастания $k_{ВК}$ относится к физическим механизмам тушения.

3. Реакция переноса протона. Иницирование процесса конверсии на стадии реакции переноса протона наблюдалось для нескольких систем [9, 10]. Из уже изложенного ясно, что инициирование может наблюдаться для систем, в которых энергия активации переноса H^+ в S_0 -состоянии имеет значительную величину. Так, если энергия E_{if}^0 составляет $30 \cdot 10^3$ см⁻¹, на основании данных рис. 3 можно заключить, что тушение флуоресценции по каналу внутренней конверсии возможно, если энергия активации превышает ~ 1.5 эВ. Этот вывод находится в соответствии с имеющимися экспериментальными данными, поскольку тушение S_1 -состояния наблюдается в системах, в которых акцептор протона является слабым основанием в S_0 -состоянии [9, 10]. Максимальное значение $k_{ВК}$ будет наблюдаться при этом в окрестности точки Q' , где потенциальная энергия основного терма имеет максимум.

4. Иницирование S_1-S_0 -конверсии реакцией отщепления молекулярного водорода было обнаружено для дифениламина и его производных в работе [4]. Используя данные [22] для энергии S_1 -состояния дифениламина и карбазола и данные [23] для энергии отщепления H_2 в S_0 -состоянии, можно заключить, что в S_1 -состоянии эта реакция может протекать адиабатически. Потенциальная поверхность этой реакции очень сложна и, так же как в случае реакций переноса H^+ , можно лишь утверждать, что тушение возможно, если энергия активации в S_0 -состоянии не меньше, чем ~ 1.5 эВ, поскольку $E_{ij}^0 = 29 \cdot 10^3$ см⁻¹.

З а к л ю ч е н и е

Проведенное рассмотрение показывает, что инициирование процесса внутренней конверсии фотохимической адиабатической реакцией возможно при условии существенного отличия зависимости энергии системы в со-

стояниях S_1 и S_0 от координаты реакции. Вероятность явления возрастает с уменьшением энергии S_1 -состояния.

Следует различать два случая тушения флуоресценции и подавления процесса $S-T$ -конверсии процессом внутренней конверсии, ускоряемым фотореакцией: 1) случай, когда максимальное значение $k_{BK}(Q)$ соответствует промежуточному этапу реакции (реакции цис-транс-изомеризации, переноса протона), и 2) случай, когда величина $k_{BK}(Q)$ имеет максимальное значение для возбужденных продуктов реакции (образование эксимеров, например). Кинетическое описание процесса во втором случае не представляет труда, если $\tau_p < \tau_r$ и $\tau_p^{-1} \gg k_{BK}^m$, поскольку можно считать, что тушение происходит после фотореакции. Значительно сложнее обстоит дело в первом случае и во втором при нарушении указанного условия, так как поведение системы не может быть описано стандартными кинетическими уравнениями вследствие необходимости учета зависимости k_{BK} от Q и, следовательно, от времени. Этот вопрос требует дальнейшего рассмотрения.

Необходимо отметить, что результат протекания в S_1 -состоянии неадиабатической фотореакции, для которой существен эффект клетки, может быть принят за инициирование процесса внутренней конверсии. Определяемый квантовый выход продуктов в этом случае всегда занижен в связи с их быстрой рекомбинацией. (Такая же возможность существует для деградации T -состояний.)

Одним из экспериментальных критериев отличия механизма инициирования S_1-S_0 -конверсии от механизма рекомбинации может быть отсутствие образования продуктов реакции в возбужденном состоянии при тушении S_1 -состояния по второму механизму.

Литература

- [1] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 13, 90, 1962.
- [2] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. Опт. и спектр., 16, 587, 1974.
- [3] V. L. Ermolaev, E. B. Sveshnikova. Acta phys. Polon., 13, 771, 1968.
- [4] Е. Б. Свешникова, М. И. Снегов. Опт. и спектр., 29, 496, 1970.
- [5] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих. Опт. и спектр., 43, 882, 1977.
- [6] Г. В. Майер, В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 47, 1979.
- [7] I. S. Mialocq, I. Jaraudias, P. Goujon. Chem. Phys. Lett., 47, 123, 1977.
- [8] А. М. Виноградов, В. А. Кузьмин, М. А. Альперович, И. И. Зильберман, И. И. Левкоев. Химия высоких энергий, 11, 143, 1977.
- [9] И. Ю. Мартынов, А. Б. Демяшкевич, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин. Усп. химии, 46, 3, 1977.
- [10] А. Б. Демяшкевич. Автореф. канд. дисс., МГУ, М., 1977.
- [11] С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, М., 1948.
- [12] А. И. Бурштейн. Лекции по квантовой кинетике. Изд. НГУ, Новосибирск, 1968.
- [13] В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев. ЖЭТФ, 65, 960, 1973.
- [14] Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. «Наука», Л., 1975.
- [15] В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. «Наука», Л., 1977.
- [16] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. «Наука», Л., 1967.
- [17] G. Orlandi, W. Siebrand. Chem. Phys. Lett., 30, 352, 1975.
- [18] D. J. S. Birch, J. B. Birks. Chem. Phys. Lett., 38, 432, 1976.
- [19] J. B. Birks. Progr. React. Kinet., 5, 181, 1970.
- [20] М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин. Усп. физ. наук, 116, 193, 1975.
- [21] Н. Д. Соколов, В сб.: Водородная связь, ред. Н. Д. Соколов и В. М. Чулановский, 74. «Наука», М., 1964.
- [22] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. «Мир», М., 1972.
- [23] К. Мортимер. Теплоты реакций и прочность связей. «Мир», М., 1964.

Поступило в Редакцию 12 сентября 1978 г.