

## О ВЛИЯНИИ ЗАПРЕЩЕННОГО $S_0-S_2$ ПЕРЕХОДА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. В. Майер, О. К. Базыль и В. И. Данилова

Проблема влияния на оптически разрешенный  $S_0-S_1$  переход (сила осциллятора перехода  $f \sim 1$ ) близко расположенного к нему  $S_0-S_2$  запрещенного электронного перехода ( $f \ll 10^{-2}$ ) не является однозначной [1, 2]. В данном сообщении теоретически рассматривается вопрос о влиянии энергетической щели  $\Delta E_{12}$  между  $S_1$  и  $S_2$  состояниями на процесс интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightarrow T_1$  в ароматических молекулах на примере антрацена и неко-

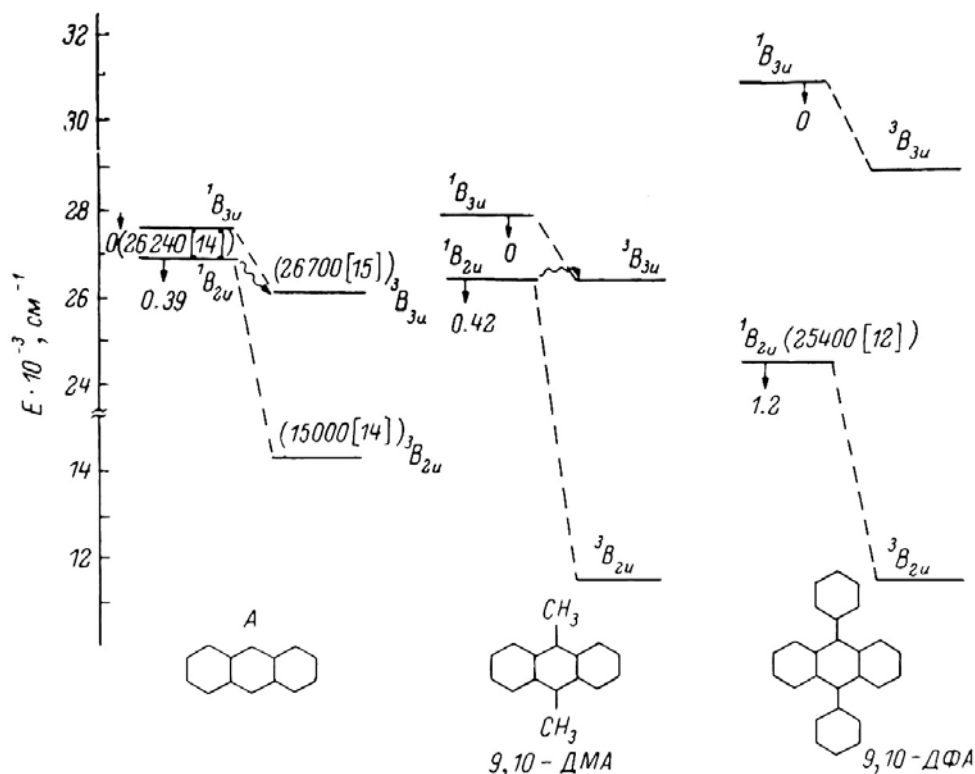


Схема электронных состояний и соответствующие им силы осцилляторов (величины указаны стрелками) электронных переходов в антрацене, 9,10-ДМА, 9,10-ДФА.

Штриховыми линиями связаны синглетные и триплетные состояния с одинаковой электронной конфигурацией. В скобках указаны экспериментальные значения.

торых его 9,10-замещенных. Выбор объектов исследования удобен тем, что сам антрацен и его 9,10-замещенные принадлежат к одной группе симметрии ( $D_{2h}$ ), что позволяет, во-первых, проследить за эволюцией состояний одной природы и симметрии и, во-вторых, однозначно установить пути интеркомбинационной конверсии.

Теоретическое рассмотрение проведено с использованием для расчета спектра синглетных и триплетных состояний квантовохимического метода Паризера—Парра—Поппла с параметризацией [3, 4]. Значения констант скоростей интеркомбинационной конверсии ( $k_{ST}$ ) вычислялись согласно [5, 6], внутренней конверсии ( $k_{ic}$ ) — согласно [7], радиационного распада ( $k_r$ ) — согласно [8, 9]. Данные квантовохимического расчета и дезактивационных констант приведены на рисунке и таблице и хорошо согласуются с экспериментом. Состояния  $S_1$  ( $^1B_{2u}$ ),  $S_2$  ( $^1B_{3u}$ ),  $T_1$  ( $^3B_{2u}$ ) и  $T_2$  ( $^3B_{3u}$ ) в дальнейшем будем обозначать просто  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$  и  $T_2$ , так как симметрия этих состояний остается неизменной в ряду рассматриваемых соединений.

Рассчитанные значения констант скоростей процессов дезактивации  $S_1$  состояния и квантового выхода флуоресценции антрацена и его замещенных

	$k_r \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$	$k_{ST} \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$	$k_{ic} \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$	$\gamma$	
				расчет	эксперимент
Антрацен	0.22	0.60	0.50	0.27	0.36 [12] 0.20 [13]
9,10-ДМА	0.21	1.00	1.0	0.17	0.11 [13]
9,10-ДФА	0.34	—	10	0.97	1.0 [12] 0.8 [13]

**А н т р а ц е н.** Доминирующим безызлучательным процессом является  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсия, протекающая через промежуточное триплетное состояние  $T_2$  с последующей внутренней конверсией  $T_2 \rightarrow T_1$ . Синглетное  $S_2$  состояние с такой же, как у  $T_2$  состояния, электронной конфигурацией расположено на  $700 \text{ см}^{-1}$  выше  $S_1$  состояния, величина  $S_2-T_2$ -расщепления  $\Delta E_{S_2T_2} = 1400 \text{ см}^{-1}$ .

**9,10 - Д и м е т и л а н т р а ц е н (9,10-ДМА).** Замещение антрацена двумя  $\text{CH}_3$ -группами приводит к уменьшению энергии разрешенного  $S_1$  состояния на  $500 \text{ см}^{-1}$  и небольшому увеличению энергии  $S_2$  состояния (на  $200 \text{ см}^{-1}$ ). Существенно, что  $T_2$  состояние сдвигается симбатно с  $S_2$  состоянием, т. е. величина  $\Delta E_{S_2T_2}$  остается такой же, как в антраcene. Такая ситуация практически приводит к вырождению  $S_1$  и  $T_2$  состояний, т. е. к увеличению константы скорости конверсии и падению квантового выхода флуоресценции 9,10-ДМА по сравнению с антраценом (см. таблицу).

**9,10 - Д и ф е н и л а н т р а ц е н (9,10-ДФА).** При замене метильных групп на фенильные кольца происходит дальнейшее уменьшение энергии разрешенного  $S_1$  состояния, а также увеличение энергии запрещенного состояния, причем триплетное  $T_2$  состояние также испытывает сдвиг в сторону больших энергий (величина  $\Delta E_{S_2T_2}$  составляет в этом случае  $2000 \text{ см}^{-1}$ ). В такой ситуации значительное увеличение щели  $\Delta E_{12}$  ( $6400 \text{ см}^{-1}$ ) приводит к тому, что триплетное  $T_2$  состояние поднимается значительно выше по энергии, чем  $S_1$  состояние, тем самым выключив эффективный канал  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии и значительно увеличив квантовый выход флуоресценции. Доминирующим безызлучательным процессом становится внутренняя конверсия, но ее эффективность по сравнению с радиационным распадом также невелика (см. таблицу).

Из всего выше рассмотренного следует вывод о том, что эффективность  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии при наличии запрещенного  $S_2$  состояния в значительной мере зависит от соотношения величин  $\Delta E_{12}$  и  $\Delta E_{S_2T_2}$ . Интеркомбинационная конверсия  $S_1 \rightarrow T_1$  эффективна при  $\Delta E_{12} \leq \Delta E_{S_2T_2}$  (равенство  $\Delta E_{12} \cong \Delta E_{S_2T_2}$  означает случай вырождения  $S_1$  и  $T_2$  состояний с максимальным выходом интеркомбинационной конверсии).

При  $\Delta E_{12} > \Delta E_{S_2T_2} + \delta E$  (где значение величины  $\delta E$  ( $1000-1500 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлено температурным заселением колебательных подуровней) эффективность  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии ослабляется (хотя следует отметить возможность нахождения в интервале  $S_1-T_1$  сильно взаимодействующего с  $S_1$  триплетного состояния).

Вышеизложенные представления могут быть перенесены на другие (в том числе и несимметричные) молекулы с близкорасположенными разрешенным и запрещенным синглетными состояниями (поскольку разрешенное синглетное состояние наиболее сильно взаимодействует с  $T_2$  триплетным состоянием, обладающим сходной с запрещенным  $S_2$  состоянием электронной конфигурацией [8]). Отметим только, что при замещении вдоль длинной оси молекул сильный bathochromный сдвиг испытывают лишь разрешенные электронные переходы, а запрещенные переходы (в отличие от 9,10-замещенных антрацена) практически не изменяют своего энергетического положения [10, 11]. В этих случаях положения  $S_2$  и  $T_2$  состояний (и интервал  $S_2-T_2$ ) будут практически

неизменными, а эффективность  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии будет определяться положением  $S_1$  состояния относительно  $T_2$  состояния.

Авторы приносят благодарность В. Г. Плотникову за идею такого рассмотрения.

#### Литература

- [1] Р. Хохштрассер. Молекулярные аспекты симметрии. Мир, М., 1968.
- [2] R. Rulliege. J. Rayez. Appl. Phys., 11, 377, 1976.
- [3] И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников. Успехи химии, 43, 2195, 1974.
- [4] В. М. Комаров. Автореф. канд. дис. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1978.
- [5] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих, В. М. Комаров. Опт. и спектр., 43, 1072, 1977.
- [6] Г. В. Майер. Автореф. канд. дис. СФТИ, Томск, 1980.
- [7] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих. Опт. и спектр., 43, 882, 1977.
- [8] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Кпносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Мир, М., 1972.
- [9] Г. В. Майер, В. С. Борисов. Изв. вузов СССР, Физика, № 5, 127, 1979.
- [10] В. И. Данилова, Г. В. Майер, О. К. Базыль, Т. Н. Копылова. Тез. докл. Всес. сов. по люминесценции, посв. 90-летию со дня рождения акад. С. И. Вавилова, 248, Л., 1981.
- [11] В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер, В. К. Шалаев. Квант. электрон., 8, 1702, 1981.
- [12] Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. Ed. by J. Berlman, Acad. Press, New York, 1971.
- [13] Г. Б. Толсторожев. Безызлучательные переходы в изолированных молекулах. Препринт ИФ АН БССР, Минск, 1971.
- [14] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Химия, М., 1971.
- [15] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников. Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 2259, 1975.

Поступило в Редакцию 20 октября 1981 г.

---

УДК 535.2 : 621.373 : 535