

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Внутримолекулярный эффект тяжелого атома в фотофизике органических молекул

К.Н. Соловьев, Е.А. Борисевич

*В обзоре систематизированы данные о влиянии внутримолекулярных спин-орбитальных возмущений, вносимых тяжелыми атомами, на фотофизику органических молекул (внутримолекулярный, или "внутренний", эффект тяжелого атома). Основное внимание уделено двум классам соединений: 1) галогенпроизводным ароматических и гетероароматических соединений; 2) производным порфина (галогенированные порфирины и металлопорфирины). Усиление излучательных и безызлучательных интеркомбинационных переходов при эффекте тяжелого атома приводит к тушению флуоресценции и сокращению длительности фосфоресценции. Фотофизические исследования показывают, что вероятности переходов в разных каналах дезактивации возбужденных электронных состояний специфически зависят от строения молекул, содержащих тяжелые атомы. Это позволяет получать информацию о спин-орбитальном взаимодействии в молекулах и их электронной структуре, а также управлять параметрами хромофоров и люминофоров в оптических системах.*

PACS numbers: 07.07.Df, 33.50.-j, 71.70.Ej

## Содержание

1. Введение (247).
2. Краткая характеристика фотофизики молекул (248).
  - 2.1. Фотофизика и фотохимия. 2.2. Электронная структура и электронные спектры органических молекул. 2.3. Основные фотофизические процессы и параметры. 2.4. Интеркомбинационные переходы в атомных и молекулярных системах.
3. Люминесценция галогенароматических соединений (252).
  - 3.1. Обнаружение эффекта тяжелого атома. 3.2. Поляризованная фосфоресценция галогенпроизводных нафталина. 3.3. Флуоресценция галогенпроизводных азулена. 3.4. Фосфоресценция галогенпроизводных фенантрена. 3.5. Галогеннафталины: данные о дезактивации спиновых подуровней состояния T<sub>1</sub>. 3.6. Люминесценция галогенпроизводных нафталина и хинолина: эксперимент и теоретический анализ. 3.7. Галогенпроизводные хиноксалина. 3.8. Эффект тяжелого атома у производных антрацена. 3.9. Другие ароматические и гетероароматические молекулы.
4. Внутренний эффект тяжелого атома в молекулах порфиринов и металлопорфиринов (261).
  - 4.1. О фосфоресценции тетрапиррольных пигментов. 4.2. Фотофизика молекул галогенфенилпорфиринов. 4.3. Эффект тяжелого атома у порфиринов с галогензамещением по пиррольным

кольцам. 4.4. Влияние на фотофизику металлопорфиринов тяжелых атомов галогенов — ацидолигандов. 4.5. Галогенпроизводные Zn-фталоницина.

5. Применение внутреннего эффекта тяжелого атома в молекулярной фотонике (267).
  6. Заключение (268).
- Список литературы (268).

## 1. Введение

В фотофизике молекул важную роль играют спин-орбитальные возмущения электронных состояний. Включение в молекулярные системы тяжелых атомов приводит к изменениям фотофизических параметров, обусловленным усилением интеркомбинационных переходов и получившим название эффекта тяжелого атома; этот эффект называется внутримолекулярным, или "внутренним", если тяжелые атомы химически входят в состав молекулы, и "внешним", если они находятся в окружающей среде.

Усиление излучательных и безызлучательных интеркомбинационных переходов при эффекте тяжелого атома приводит к тушению флуоресценции и сокращению длительности фосфоресценции. Фотофизические исследования показывают, что соответствующие вероятности переходов в разных каналах дезактивации возбужденных электронных состояний специфически зависят от молекулярного строения. При этом существенно, что тушение флуоресценции непосредственно связано с заселением нижнего триплетного электронного состояния.

Хотя круг явлений, обусловленных внутримолекулярными спин-орбитальными возмущениями, вносимыми тяжелыми атомами, не относится к числу интен-

К.Н. Соловьев, Е.А. Борисевич. Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, лаборатория люминесценции, 220072 Минск, просп. Ф. Скорины 70, Беларусь  
Тел. (375-17) 287-36-10. Факс (375-17) 284-00-30  
E-mail: solovyov@imaph.bas-net.by

Статья поступила 24 сентября 2003 г.,  
после доработки 15 июля 2004 г.

сивно изучаемых в мировой литературе, однако интерес к нему сохраняется. С совершенствованием экспериментальных методов и теории электронных переходов возрастают уровень исследований и ценность получаемой информации. В принципе, при наличии достаточно развитой теории внутренний эффект тяжелого атома может использоваться для экспериментального "зондирования" электронной структуры молекул. В практическом плане речь может идти о создании веществ с заранее заданными свойствами. В исследованиях связи люминесцентных свойств с молекулярной структурой фактор тяжелых атомов играет важную роль.

Со времени выхода монографии [1], в которой много места уделено эффекту тяжелого атома, прошло более 30 лет, и представляется целесообразным дать обзор литературы, посвященный специально внутреннему эффекту тяжелого атома и охватывающий все новые результаты. Вместе с тем авторы попытались систематизировать материал, начиная с самых ранних работ. Рассмотрены два класса объектов: 1) галогенпроизводные ароматических и гетероароматических соединений, 2) порфирины и металлопорфирины — аналоги биологически важных пигментов.

## 2. Краткая характеристика фотофизики молекул

### 2.1. Фотофизика и фотохимия

Сравнительно недавно сложилось понятие "молекулярная фотофизика", охватывающее всю совокупность процессов преобразования поглощенной световой энергии в молекулярных системах, а также и переходы с поглощением кванта света. Раньше эти явления включали в понятие "молекулярная люминесценция". Термин "фотофизика" противостоит термину "фотохимия", охватывающему превращения веществ под действием света. Необходимо отметить, что случаи быстрых обратимых фотопроточесов (например, перенос электрона или протона) оказываются как бы на грани между фотофизикой и фотохимией.

Академик А.Н. Теренин в фундаментальной монографии [2] ввел термин "фотоника молекул", объединяющий все указанные случаи. Однако этот термин не нашел широкого применения, так как в технике слово "фотоника" относится к приборам и устройствам, основанным на воздействии светового излучения.

Значительное место в работах по молекулярной фотофизике занимают исследования органических соединений, т.е. соединений углерода, в молекулы которых входят также атомы водорода и могут входить также так называемые гетероатомы: азота (N), кислорода (O), фтора (F) и т.д. Из самого названия этих соединений ясно, что многие из них имеют значение для биологии и медицины. Кроме того, они находят самые разнообразные технические применения — к этому обширному классу относятся, например, красители и высокомолекулярные соединения — полимеры.

### 2.2. Электронная структура и электронные спектры органических молекул

Обычно изучаемые в видимой и ближней УФ-области спектры многоатомных молекул, как правило, обусловлены наличием в молекуле сопряженной системы, т.е.

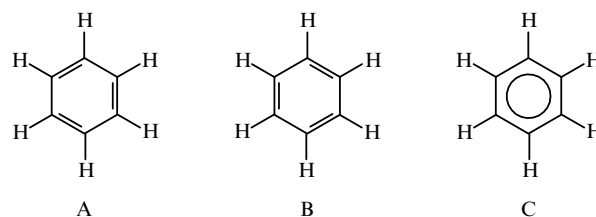


Рис. 1. Структурные формулы бензола: А и В — структуры Кекуле, С — условное изображение молекулы бензола с учетом эффекта сопряжения.

"облака" делокализованных  $\pi$ -электронов. Число электронных переходов, проявляющихся в указанных областях спектра, невелико. Поэтому спектры поглощения многоатомных молекул в растворах при комнатной температуре состоят из полос или групп полос, принадлежащих отдельным электронным переходам. Если группа полос принадлежит одному электронному переходу и соответствует электронно-колебательным (вибронным) переходам на колебательные подуровни некоторого электронного состояния, то говорят о колебательной структуре данного электронного перехода.

Эффект сопряжения наблюдается обычно в молекулах с чередующимися простыми и двойными связями и обусловлен перекрыванием атомных орбиталей (АО) типа  $p_z$ , возникающих при образовании двойной связи, для атомов, формально соединенных простой связью. В результате этого, например, в молекуле бензола (шестиленный цикл) классическая структурная формула А с тремя простыми и тремя двойными связями полностью равноправна со структурой В, в которой типы связей взаимно заменены (рис. 1). (Такие структуры называются структурами Кекуле.) В результате эффекта сопряжения свойства связей  $C-C$  и  $C=C$  выравниваются,  $\pi$ -электроны делокализуются, и молекула имеет симметрию  $D_{6h}$ . Символически полное или частичное сопряжение принято изображать с помощью окружностей, как показано на структуре С. Производные бензола в химии называются ароматическими соединениями. Как указано во введении, их галогензамещенные являются одним из предметов настоящего обзора.

Второй рассматриваемый класс молекулярных систем — производные порфина, молекулу которого также можно представить с помощью двух структур Кекуле (рис. 2).

Порфин имеет макроциклическое строение — его молекула состоит из четырех пятичленных пиррольных колец, соединенных метиновыми мостиками. Производные порфина называют порфиринами или металлопорфиринами, если два центральных атома водорода замещены атомом металла. К металлопорфиринам отно-

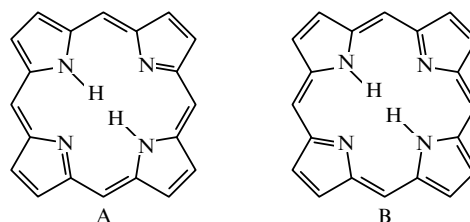


Рис. 2. Структура молекулы порфина: А и В — структуры Кекуле.

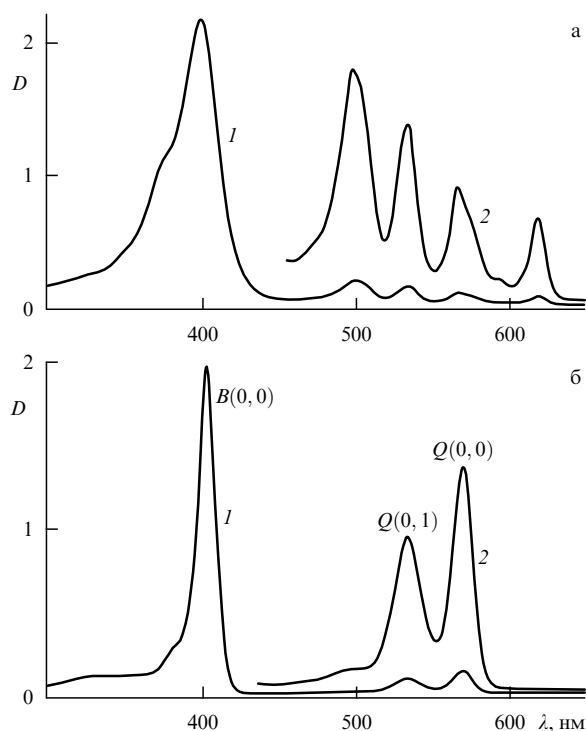


Рис. 3. Спектры поглощения октаэтилпорфирина (а) и его цинкового комплекса (б) в хлороформе при 293 К. Ординаты кривой 2 увеличены по отношению к ординатам кривой 1 в 10 раз.

сятся важнейшие для биологии пигменты — хлорофилл и гем (составная часть гемоглобина). Характерные спектры поглощения порфирина и его металлокомплекса показаны на рис. 3.

Свойства электронных состояний молекул — предмет рассмотрения квантовой теории молекул, получившей, может быть, не совсем корректное название квантовой химии. Мы отсылаем читателя к монографиям [3–5].

Квантово-химические задачи решаются, как правило, в адиабатическом приближении и обычно для равновесной конфигурации молекулы в основном электронном состоянии. Наилучший путь решения — нахождение одноэлектронных волновых функций — молекулярных орбиталей (МО), из которых конструируется полная антисимметризованная, т.е. удовлетворяющая обобщенному принципу Паули, волновая функция, являющаяся исходной функцией для последующих приближений. В сопряженных системах возникают делокализованные МО, обладающие, как и  $p_z$ -АО, антисимметрией по отношению к молекулярной плоскости и называемые  $\pi$ -орбиталями. Разность энергий между верхними заполненными (электроны заполняют одноэлектронные уровни по принципу Паули) и нижними незаполненными  $\pi$ -МО, определяющая в нулевом приближении частоты длинноволновых электронных переходов, оказывается сравнительно небольшой. Именно поэтому, как отмечалось в начале раздела 2.2, наблюдается поглощение в видимой и ближней УФ-областях спектра.

В основном состоянии нейтральной органической молекулы, не имеющей атомов с не полностью застроенными  $d$ - или  $f$ -оболочками, все МО заполнены парами электронов с антипараллельными спинами, суммарный спин системы равен 0, и, следовательно, основное состояние является синглетным. Его обозначают  $S_0$ .

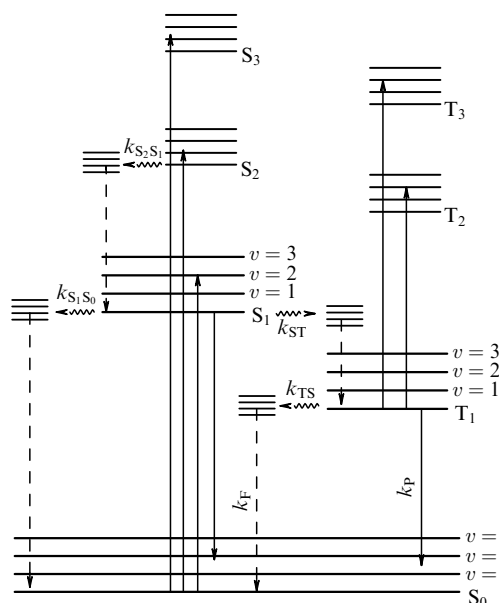
При возбуждении молекулы, которое можно очень приближенно трактовать как переход одного электрона на незаполненную МО, спины "оптических" электронов могут быть либо антипараллельными, либо параллельными, что дает соответственно синглетное ( $S = 0$ ) возбужденное состояние  $S_i$  либо триплетное ( $S = 1$ ) возбужденное состояние  $T_i$ . Вследствие обменного взаимодействия энергия состояния  $T_i$  будет ниже, чем  $S_i$  (правило Гунда). Более строгое рассмотрение приводит к точно такому же выводу о мультиплетности возбужденных состояний, но утрачивается соответствие пространственных волновых функций состояний  $S_i$  и  $T_i$ . Правильно говорить просто, что имеется множество синглетных возбужденных состояний  $S_1, S_2, \dots$  и множество триплетных возбужденных состояний  $T_1, T_2, \dots$ . Возможна такая ситуация, когда приближенное соответствие синглетных и триплетных состояний по электронной структуре имеется, но порядок, в котором возрастают энергии состояний, различен для синглетного и триплетного множества.

### 2.3. Основные фотофизические процессы и параметры

Молекулярную люминесценцию органических соединений принято описывать с помощью так называемой трехуровневой диаграммы, которую обычно связывают с именем А. Яблоньского [1]. Недавно, однако, Б. Никель в обзоре истории вопроса [6, 7] показал, что существенную роль в установлении роли трехуровневой диаграммы сыграли идеи и исследования Ф. Перрена, опубликованные в работе [8] за четыре года до известной публикации Яблоньского в 1933 г. [9], а также еще более ранняя работа П. Прингсгейма и С.И. Вавилова по поляризации фосфоресценции [10]. Более того, триплетная природа метастабильного уровня была обоснована лишь в 1943 г. А.Н. Терениным [11] и получила в дальнейшем полное экспериментальное подтверждение (см. [1]). К этому следует добавить, что в более полную схему уровней необходимо включать колебательные подуровни и верхние уровни  $S_i$  и  $T_i$ , которые хотя и не являются "рабочими" уровнями в процессе испускания света, но могут участвовать в процессе поглощения и играть важную роль в испускании как возмущающие уровни, а также и как промежуточные ступени фото-процессов. Такая более полная схема уровней и фото-процессов представлена на рис. 4 (взятом из [12]).

Для простоты колебательная структура ограничена одним активным колебанием. На схеме волнистыми стрелками показаны безызлучательные процессы, существенные для фотофизики молекул, прямыми стрелками — переходы с поглощением и испусканием света.

Переходы из основного электронного состояния  $S_0$  в возбужденные синглетные электронные состояния  $S_i$  обуславливают обычное стационарное поглощение. Переходы вниз из состояния  $S_1$  в состояние  $S_0$  дают флуоресценцию. В отличие от случая атомов и простых молекул в газовой фазе, в достаточно сложных многоатомных молекулах в растворе и даже в газовой фазе испускание при возбуждении высоких электронных уровней происходит не с того уровня, на который молекула возбуждена, а с уровня  $S_1$ . Это обусловлено большой скоростью ( $10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ) безызлучательных переходов  $S_i \rightsquigarrow S_1$  (возможно, что они идут каскадно:  $S_i \rightsquigarrow S_{i-1}$ ,  $S_{i-1} \rightsquigarrow S_{i-2}, \dots, S_2 \rightsquigarrow S_1$ ) [13, 14]. Принято называть безызлучательные переходы между различными элект-



**Рис. 4.** Диаграмма энергетических уровней и первичных фотофизических процессов в органической молекуле. Волнистыми стрелками показаны безызлучательные процессы, прямыми стрелками — переходы с поглощением и испусканием света, пунктирными стрелками — колебательная релаксация.

ронными состояниями без изменения спина внутренней конверсией. Распределение возбужденных молекул по колебательным подуровням состояния  $S_i$  управляется еще одним безызлучательным процессом — колебательной релаксацией. Если время колебательной релаксации меньше времени жизни данного электронного состояния, то происходит, как говорят, его термализация — распределение по колебательным подуровням характеризуется определенной температурой, в растворе — той же температурой, что и температура внешней среды. В результате быстрого и эффективного протекания внутренней конверсии и колебательной релаксации испускание квантов флуоресценции происходит с термализованного уровня  $S_1$  независимо от того, на какой уровень возбуждается молекула, по этой причине спектр флуоресценции и ее квантовый выход не зависят от длины волны возбуждающего света.

Как известно, квантовым выходом фотопроцесса называется отношение числа актов, приводящих к определенному результату, к числу поглощенных квантов света. Например, квантовый выход флуоресценции в стационарном режиме — это отношение числа квантов, испускаемых в единицу времени, к числу квантов, поглощаемых за то же время. Независимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света  $\lambda_{\text{возб}}$  называется законом Вавилова (термин, принятый в советской и постсоветской литературе).

Переходы между синглетными и триплетными состояниями запрещены нестрогим правилом отбора  $\Delta S = 0$ , называемым интеркомбинационным запретом. Этот запрет снимается под действием спин-орбитального взаимодействия. Вероятность безызлучательного перехода  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  — интеркомбинационной конверсии (сокращенно — интерконверсии, в англоязычной литературе — intersystem crossing) оказывается поэтому на

несколько порядков меньше, чем вероятность внутренней конверсии  $S_2 \rightsquigarrow S_1$ , но этого достаточно, чтобы эффективно конкурировать с излучательным переходом  $S_1 \rightarrow S_0$ . Ермолаевым и Свешниковой на основании богатого экспериментального материала было сформулировано правило  $\varphi_F + \varphi_T = 1$  (где  $\varphi_F$  — квантовый выход флуоресценции;  $\varphi_T$  — квантовый выход интерконверсии), которое означает, что интерконверсия является главным каналом безызлучательной дезактивации уровня  $S_1$ , а внутренняя конверсия  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  несущественна [15]. С учетом этого выражение для квантового выхода флуоресценции

$$\varphi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{S_1S_0} + k_{ST}}, \quad (1)$$

где  $k_F$  — вероятность (константа скорости) спонтанного испускания  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $k_{S_1S_0}$  — вероятность внутренней конверсии  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ ,  $k_{ST}$  — вероятность интерконверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ , может быть переписано как

$$\varphi_F \approx \frac{k_F}{k_F + k_{ST}}. \quad (2)$$

Соответствующие формулы для времени жизни состояния  $S_1$ , т.е. длительности флуоресценции  $\tau_F$ , имеют вид

$$\tau_F = \frac{1}{k_F + k_{S_1S_0} + k_{ST}}, \quad (3)$$

$$\tau_F \approx \frac{1}{k_F + k_{ST}}. \quad (4)$$

Прямые переходы  $T_i \leftarrow S_0$  обуславливают слабое трудно наблюдаемое поглощение. В противоположность этому излучательные переходы  $T_1 \rightarrow S_0$  часто дают интенсивное свечение — молекулярную фосфоресценцию (обычно при низких температурах). Причина этого заключается, во-первых, в возможности эффективно заселять состояние  $T_1$  путем интерконверсии при возбуждении в синглетном множестве и, во-вторых, в том, что безызлучательный переход  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  так же, как и излучательный переход  $T_1 \rightarrow S_0$ , запрещен по спину, и во многих случаях его вероятность  $k_{TS}$  оказывается одного порядка или даже меньше вероятности излучательного интеркомбинационного перехода  $k_P$ . Квантовый выход фосфоресценции  $\varphi_P$  равен

$$\varphi_P = \frac{\varphi_T k_P}{k_P + k_{TS}}, \quad (5)$$

а ее длительность

$$\tau_P = \frac{1}{k_P + k_{TS}}. \quad (6)$$

Разрешенные по спину переходы  $T_i \leftarrow T_1$  дают нестационарное триплет-триплетное поглощение.

Таким образом, интеркомбинационные безызлучательные переходы играют в явлении молекулярной фосфоресценции двоякую роль. Интеркомбинационная конверсия  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  обеспечивает заселение фосфоресцентного уровня  $T_1$ , а интеркомбинационная деградация  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  тушит свечение.

## 2.4. Интеркомбинационные переходы в атомных и молекулярных системах

Как отмечалось, причиной интеркомбинационных переходов является спин-орбитальное взаимодействие — эффект, хорошо изученный в атомной спектроскопии. Вообще говоря, — это релятивистский эффект, но он может быть корректно описан в рамках нерелятивистской квантовой механики как электромагнитное взаимодействие спинового магнитного момента электрона, движущегося по "орбите" вокруг ядра с зарядом  $+Ze$ , с кулоновским полем этого ядра (это случай атома водорода или водородоподобного иона) [16].

Квантово-механический оператор спин-орбитального взаимодействия для одного электрона в поле ядра с зарядом  $+Ze$  имеет вид [1, 17]

$$H_{SO} = \frac{es}{mc} \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{p}}{2mc} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} (\mathbf{l} \mathbf{s}), \quad (7)$$

где  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона,  $c$  — скорость света,  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля ядра,  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{s}$  — операторы импульса, углового и спинового моментов электрона. Здесь использовано соотношение

$$\mathbf{E} = -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d}{dr} \left( \frac{Ze}{r} \right). \quad (8)$$

Поправка к энергии уровня с главным квантовым числом  $n$  составляет

$$\Delta E_{nlj} = \zeta_{nl} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2}, \quad (9)$$

где фактор спин-орбитальной связи

$$\zeta_{nl} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}. \quad (10)$$

Здесь  $j$  и  $l$  — внутреннее и орбитальное квантовые числа,  $R$  — постоянная Ридберга,  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры, равная  $e^2/\hbar c \approx 1/137$ .

Для одного валентного электрона в поле ядра с зарядом  $+Ze$  и  $Z-1$  электронов заполненных внутренних оболочек (случай атомов щелочных металлов) применимо аналогичное выражение

$$\zeta_{nl} = \frac{R\alpha^2 (Z^{\text{эфф}})^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}, \quad (11)$$

где  $Z^{\text{эфф}} < Z$  [17]. Эффективный заряд ядра  $Z^{\text{эфф}}$  учитывает экранирующее действие электронов внутренних оболочек.

Таким образом, энергия спин-орбитального взаимодействия пропорциональна  $(Z^{\text{эфф}})^4$ . Однако следует иметь в виду, что при переходе от атомов одного щелочного металла к другому изменяется также главное квантовое число  $n$  основного уровня, что ослабляет пропорциональность  $(Z^{\text{эфф}})^4$ . Но ясно, что с ростом  $Z$  эффект резко усиливается, и это позволяет говорить о роли "тяжелых" атомов, так как заряд и масса ядра тесно связаны. Поскольку вероятность оптического перехода пропорциональна квадрату момента перехода, можно было бы ожидать пропорциональность интенсивности интеркомбинационных переходов величине  $Z^8$ . Однако в силу отличия  $Z^{\text{эфф}}$  от  $Z$  и наличия фактора  $1/n^3$  экспери-

ментальная зависимость получается слабее — пропорционально  $Z^5$  [1].

Для многоцентровых систем, к которым относятся и молекулы, вид оператора спин-орбитального взаимодействия был найден Крамерсом [18] (цитировано по [19]):

$$H_{SO} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \left( \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}^3} (\mathbf{l}_i \mathbf{s}_i) - \sum_{i,j} ' \frac{\mathbf{p}_i \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_i + \right. \\ \left. + 2 \sum_{i,j} ' \frac{\mathbf{p}_j \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_j \right). \quad (12)$$

Вводя  $Z^{\text{эфф}}$  и пренебрегая последним членом, получаем  $H_{SO}$  в виде, обычно используемом в литературе:

$$H_{SO} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{\mu}^{\text{эфф}}}{r_{i\mu}^3} (\mathbf{l}_i \mathbf{s}_i). \quad (13)$$

Как известно, большинство органических люминесцирующих соединений имеют молекулы с сопряженными простыми и двойными связями, т.е. содержат  $\pi$ -системы, в которых делокализация  $\pi$ -электронов приводит к возникновению относительно низколежащих возбужденных электронных уровней. Сопряженные системы имеют плоское строение. Для этого случая смешивание синглетных и триплетных состояний типа  $(\pi, \pi^*)$  оказывается сильно ослабленным, что впервые было показано Мак-Клором [20]. Причина этого заключается в обращении в 0 одно- и двухцентровых интегралов, появляющихся в выражениях для матричных элементов  $H_{SO}$  (13) при использовании одноэлектронных волновых функций (МО), построенных из линейных комбинаций атомных орбиталей (метод МО ЛКАО).

В безызлучательных переходах  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  и  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  спин-орбитальное взаимодействие также играет роль возмущающего фактора, снимающего интеркомбинационный запрет  $\Delta S = 0$ . Вероятность безызлучательного перехода в молекуле определяется "золотым правилом" Ферми, точнее, его аналогом

$$k_{\text{безызл}} = \frac{4\pi^2}{h} V_{\text{el}}^2 F_{\text{vibr}} \rho, \quad (14)$$

где  $V_{\text{el}}$  — электронный матричный элемент, отвечающий за смешивание состояний, между которыми происходит переход,  $F_{\text{vibr}}$  — франк-кондоновский фактор, характеризующий перекрывание колебательных волновых функций,  $\rho$  — плотность конечных состояний,  $h$  — постоянная Планка [21].

В случае интеркомбинационных переходов  $V_{\text{el}}$  есть не что иное, как матричный элемент оператора  $H_{SO}$ . Вероятность интеркомбинационной деградации  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  определяется матричным элементом  $\langle T_1 | H_{SO} | S_0 \rangle$ , а с вероятностью перехода  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  дело может обстоять сложнее. А именно, между уровнями  $S_1$  и  $T_1$  могут располагаться уровни  $T_i$  ( $i > 1$ ), для которых матричный элемент  $H_{SO}$  больше, чем для  $T_1$ . Впрочем, значительную роль в безызлучательных переходах могут играть и эффекты, связанные с электронно-колебательным (вибронным) взаимодействием.

Эффект тяжелого атома, которому в основном посвящен данный обзор, обусловлен тем, что при наличии в молекулярной системе атомов с большим  $Z$  достаточно

сравнительно небольшой вероятности для "оптических" электронов оказаться вблизи таких атомов, чтобы вклад этих атомов в суммарные матричные элементы  $H_{SO}$  оказался доминирующим.

### 3. Люминесценция галогенароматических соединений

#### 3.1. Обнаружение эффекта тяжелого атома

Впервые внутренний эффект тяжелого атома в люминесценции многоатомных молекул был исследован Мак-Клором в 1949 г. [22]. Экспериментально были измерены значения длительности фосфоресценции  $\tau_P$  для нескольких классов органических соединений. Поиск корреляций между  $\tau_P$  и константами спин-орбитальной связи  $\zeta$  атомов, входящих в молекулу, привел к установлению четкой закономерности между  $\zeta_{Hal}$  и  $\tau_P$  для галогенпроизводных нафталина (индекс Hal обозначает галоген). А именно, величина  $\tau_P \zeta_{Hal}^2$  оказалась постоянной в ряду моногалогеннафталинов, т.е.  $\tau_P$  сокращается с усилением спин-орбитального взаимодействия в соответствии с предсказанием теории возмущений. Автор [22] в то время не подразделял вероятность  $1/\tau_P$  дезактивации уровня  $T_1$  на излучательную  $k_P$  и безызлучательную  $k_{TS}$  части и попытался параллельно определить  $\tau_P$  по интегралу абсорбции в канале  $T_1 \leftarrow S_0$ . Хотя получилось качественное согласие, все же следует отметить, что по более поздним данным Ермолаева [23, 24], основной вклад в дезактивацию состояния  $T_1$  галогеннафталинов вносит константа  $k_{TS}$ , а интеграл абсорбции должен коррелировать с  $k_P$ .

Полученная в работе [22] корреляция  $\tau_P$  и  $\zeta_{Hal}$  стала в свое время одним из самых весомых аргументов в пользу триплетной природы фосфоресцентного уровня органических молекул.

Еще два обстоятельства заслуживают упоминания: 1) в качестве  $\zeta_{Hal}$  в [22] бралась величина  $\zeta$ , соответствующая самой низкоэнергетической электронной конфигурации атома; 2) менее четкие корреляции  $\tau_P$  и  $\zeta$  были получены и для других рядов соединений, в частности для соединений типа  $\Phi_n X$ , где  $\Phi$  — фенил,  $X$  — центральный атом, например  $X=O$  ( $Z=8$ ) и  $Se$  ( $Z=34$ ).

В дальнейшем при измерениях абсолютных квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции ряда производных бензола Мак-Клором с соавторами было найдено, что флуоресценция 1-бромнафталина сильно потухла, т.е. внутренний эффект тяжелого атома усиливает дезактивацию состояния  $S_1$  [25, 26].

Необходимо сказать, что, как справедливо отмечается в обзоре [6], ранее наблюдение внутреннего эффекта тяжелого атома было сделано Прингсгеймом и Вавиловым [10], которые получили экспериментальные значения  $\tau_P$  для флуоресцеина, зозина (тетрабромфлуоресцеина) и эритрозина (тетрайодфлуоресцеина) при 93 К соответственно 5 с, 10 мс и 1 мс.

Важным этапом в исследовании внутреннего эффекта тяжелого атома явилась работа Ермолаева и Свиташева [27]. Авторы измерили абсолютные квантовые выходы флуоресценции ( $\phi_F$ ) и фосфоресценции ( $\phi_P$ ) ряда 1-замещенных нафталина, в том числе F-, Cl-, Br-, I-производных, и квантовый выход фосфоресценции незамещенного нафталина. Измерения проводились относительным методом по известному значению  $\phi_F$  нафталина. Уста-

**Таблица 1.** Вероятности дезактивации состояния  $T_1$  нафталина и его 1-галогенпроизводных [24]

| Соединение     | $k_P, c^{-1}$        | $k_{TS}, c^{-1}$     |
|----------------|----------------------|----------------------|
| Нафталин       | $1,6 \times 10^{-2}$ | $4,2 \times 10^{-1}$ |
| 1-фторнафталин | $3,6 \times 10^{-2}$ | $6,3 \times 10^{-1}$ |
| 1-хлорнафталин | $5,7 \times 10^{-1}$ | 2,7*                 |
| 1-бромнафталин | 7,0                  | $4,3 \times 10$      |
| 1-йоднафталин  | $1,0 \times 10^2$    | $4,0 \times 10^2$    |

\* В работе [24] дано значение  $1,7 c^{-1}$ , но это, по-видимому, опечатка, так как сумма  $k_P + k_{TS}$  не соответствует  $\tau_P$  по [22, 27].

новлено сильное тушение флуоресценции и резкое возрастание вероятности интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  ( $k_{ST}$ ) с ростом  $Z_{Hal}$ . Оценка  $k_{ST}$  производилась в предположении  $k_{TS} = 0$ . Показано, что  $k_{ST}$  растет быстрее, чем  $1/\tau_P$ , — на каждой ступени F—Cl—Br—I значение  $1/\tau_P$  возрастает примерно в 10 раз, а  $k_{ST}$  — в 35–70 раз.

В серии работ, начиная с [23], Ермолаев совместно со Свешниковой установили [15], что для большого числа органических молекул справедливо соотношение  $\phi_F + \phi_T = 1$ , о чем уже шла речь выше. Галогенпроизводные нафталина входили в число объектов такого рода, и для них в работе [24] определены значения  $k_P$  и  $k_{TS}$ , которые сведены в табл. 1.

Следует отметить, что в [24] были использованы значения  $\phi_P$  из работы [23], которые отличаются от данных [27] в связи с использованием разных значений  $\phi_F$  для нафталина, служившего эталоном: в работе [27] принималось  $\phi_F = 0,53$  по данным [25, 26], а в [23] для нафталина было получено  $\phi_F = 0,29$ . Отношение  $k_P^{Cl}:k_P^{Br}:k_P^I$  по данным табл. 1 составляет 1:12,3:176, а  $k_{TS}^{Cl}:k_{TS}^{Br}:k_{TS}^I$  — 1:15,9:148. Квадраты констант спин-орбитальной связи  $\zeta_{Hal}$  (взяты из [22]) относятся как  $\zeta_{Cl}^2:\zeta_{Br}^2:\zeta_I^2 = 1:17,6:73,9$ . Можно сказать, что в случае йодпроизводного эффект тяжелого атома сильнее, чем ожидалось. По-видимому, здесь проявляются изменения в электронной структуре нафталинового ядра при введении атома йода в молекулу.

В 1952 г. Каша обнаружил внешний эффект тяжелого атома [28]. При сливании двух бесцветных органических жидкостей (1-хлорнафталина и йодистого этила) наблюдалась желтая окраска. Измерение спектра поглощения показало, что усиливается поглощение 1-хлорнафталина в канале  $T_1 \leftarrow S_0$ .

Внешний эффект тяжелого атома и родственные явления систематически изучались Мак-Глинном и соавторами как по поглощению, так и по флуоресценции [29–33]. Укажем, что в работе [29] введены термины "внешний" и "внутренний" эффект тяжелого атома (external and internal heavy-atom effect), которые используются и нами. Внешний эффект тяжелого атома в данном обзоре рассматриваться не будет. Это явление подробно описано в монографии [1]. Здесь следует отметить только, что согласно данным работ [29, 31, 33] при наличии в нафталиновой молекуле атомов галогенов два эффекта, внутренний и внешний, взаимно усиливаются.

#### 3.2. Поляризованная фосфоресценция галогенпроизводных нафталина

Для понимания механизма внутреннего эффекта тяжелого атома существенны результаты спектрально-поляризационного исследования фосфоресценции галоген-

производных нафталина, выполненного Эль-Саядом и Павлопулосом [34, 35]. Исследовались 1- и 2-монозамещенные (Cl, Br, I) и два дибромзамещенные: 1,4- и 2,3-производные. Установлено, что в спектрах фосфоресценции имеются две системы полос, обозначенные I и II: I — это 0–0-переход, поляризованный перпендикулярно плоскости макроцикла и его колебательные повторения; II — колебательно-индуцированная система полос, начинающаяся с вибронного перехода, смещенного от 0–0-перехода в длинноволновую сторону на  $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ , и поляризованная в плоскости молекулы. Частота индуцирующего колебания зависит от природы галогена. Нерегулярным образом, и его природа не была выяснена.

В работе Эль-Саяда [19] проведен теоретический анализ указанных результатов. Остановимся на нем подробнее, поскольку он дает основу для обсуждения более поздних работ.

Рассмотрение вопроса в [19] основано на подходе, предложенном ранее Олбретом [36] для вибронных переходов в спектре фосфоресценции бензола и включающем три типа вибронных эффектов: спин-вибронное взаимодействие (зависимость оператора  $H_{SO}$  от координат ядер) в первом порядке теории возмущений (назовем это типом 1) и смешивание состояния  $T_1$  с состояниями  $S_i$  во втором порядке теории возмущений через промежуточное состояние  $S_j$  (тип 2) или  $T_j$  (тип 3)<sup>1</sup>. Гамильтониан задачи имеет вид

$$H = H_0^0 + H_{SO}^0 + \sum_a \left( \frac{\partial H_0}{\partial Q_a} \right)_0 Q_a + \sum_a \left( \frac{\partial H_{SO}}{\partial Q_a} \right)_0 Q_a, \quad (15)$$

где верхний индекс "0" в первых двух слагаемых относится к равновесному положению ядер, при котором оценены и частные производные (нижний индекс "0"), и суммирование в последних двух слагаемых проводится по  $3N - 6$  нормальным координатам соответствующего электронного состояния.

Оператор  $H_{SO}$  смешивает S- и T-состояния в первом порядке, оператор  $\sum_a (\partial H_{SO} / \partial Q_a) Q_a$  дает вибронные переходы типа 1, операторы  $H_{SO}$  и  $\sum_a (\partial H_0 / \partial Q_a) Q_a$  совместно отвечают за вибронные переходы типов 2 и 3 во втором порядке.

В работе [19] для рассмотрения избраны молекулы 1,4- и 2,3-дибромнафталина, принадлежащие к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ , что позволяет эффективно использовать теоретико-групповой подход. Такой анализ и выполнен в работе с использованием одноэлектронных волновых функций — молекулярных орбиталей в виде ЛКАО. Оператор спин-орбитального взаимодействия взят, как обычно, в одноэлектронном виде (опущен верхний индекс "эфф" при  $Z_\mu$ ):

$$H_{SO} = \alpha^2 \sum_\mu \sum_i \frac{Z_\mu}{r_{i\mu}^3} (L_i S_i). \quad (16)$$

На рисунке 5 показана структура изомеров дибромнафталина. Следует отметить, что выбор осей координат, показанных на рисунке, хотя и обычен для симметрии  $C_{2v}$  (ось  $C_2$  выбирается за ось  $Z$ ), но противоречит традиционному использованию обозначения  $p_z$  для атомных орбиталей, составляющих  $\pi$ -электронные МО

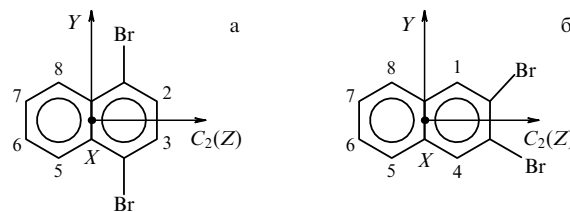


Рис. 5. Структуры изомеров 1,4- (а) и 2,3-дибромнафталина (б).

в сопряженных системах. Здесь "восьмерки"  $\pi$ -электронов получаются  $p_x$ .

Приведем основные результаты выполненного в [19] анализа. Из эксперимента следует: 1) к состоянию  $T_1$  примешиваются синглетные состояния  $(\sigma, \pi^*)$ -типа (или  $(\pi, \sigma^*)$ -типа) симметрии  $B_1$ , что дает 0–0-переход, поляризованный перпендикулярно плоскости молекулы; 2) электронно-колебательное взаимодействие по типу 1 не проявляется в спектрах и может не рассматриваться.

Анализ показывает, что для типов 2 и 3 возмущающее колебание принадлежит к типу симметрии  $A_2$ , неактивному в оптических спектрах, и соответственно в  $H_{SO}$  действует  $Z$ -компонента. Получается схема наиболее вероятных связей смешивающихся состояний, показанная на рис. 6 (прописные буквы  $B$  обозначают симметрию электронных состояний, строчная  $a$  — симметрию колебаний).

Подробный анализ показывает, что эта схема объясняет появление  $Y$ -компоненты осциллятора фосфоресценции субспектра II у 1,4-производного и обеих плоских компонент  $Y$  и  $Z$  у 2,3-производного. Однако без конкретного расчета невозможно определить, какие состояния,  $(\sigma, \sigma^*)$  или  $(\pi, \pi^*)$ , более активно смешиваются с  $T_1$ -состоянием, давая указанные компоненты момента перехода  $T_1 \rightarrow S_0$ . Вероятно все же, поскольку речь идет об эффекте тяжелого атома, что существенную роль играют  $(\sigma, \sigma^*)$ -состояния, образуемые  $\sigma$ -МО, локализованными на связях C–Br.

Возможны два варианта связи:

$$^1B_2(\sigma, \sigma^*) \cdots L_z \cdots > ^3B_1(\sigma, \pi^*) \cdots a_2 \cdots > ^3B_2(\pi, \pi^*) \quad (17)$$

(спин-орбитальная связь с вибронной связью в триплетном множестве, тип 3) и

$$^1B_2(\sigma, \sigma^*) \cdots a_2 \cdots > ^1B_1(\sigma, \pi^*) \cdots L_z \cdots > ^3B_2(\pi, \pi^*) \quad (18)$$

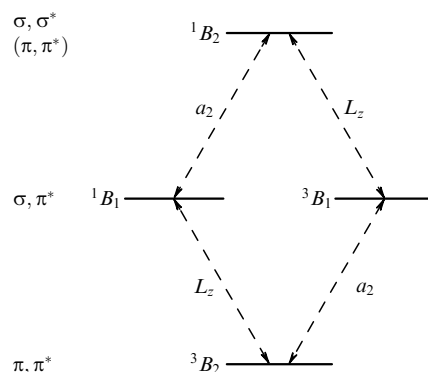


Рис. 6. Схема наиболее вероятных связей смешивающихся состояний для 1,4-дигалогеннафталина. Штриховыми стрелками показано смешивание электронных состояний.

<sup>1</sup> В принципе, необходимо учитывать также смешивание основного состояния  $S_0$  с триплетными  $T_i$ , но обычно этим пренебрегают, как и в работе [19].

(спин-орбитальная связь с вибронной связью в синглетном множестве, тип 2).

Для первого случая актуальны матричные элементы

$$\langle {}^1B_2(\sigma, \sigma^*) | H_{SO} | {}^3B_1(\sigma, \pi^*) \rangle. \quad (19)$$

Пространственная часть такого матричного элемента в силу того, что оператор  $H_{SO}$  одноэлектронный, сводится к одноэлектронному интегралу

$$\langle \sigma^* | H'_{SO} | \pi^* \rangle, \quad (20)$$

где

$$H'_{SO} = \alpha^2 \sum \frac{Z_\mu}{r_{i\mu}^3} (L_{x\mu} + L_{y\mu} + L_{z\mu}). \quad (21)$$

Если представить  $\pi^*$  в виде ЛКАО:

$$\pi^* \approx N_1 \{ [ap_{x(C_1)} + \dots + ap_{x(C_4)}] + b[p_{x(Hal_1)} + p_{x(Hal_2)}] \}, \quad (22)$$

а орбиталь  $\sigma_4$ , которая, по оценке, должна играть главную роль в этом варианте связи, в виде

$$\sigma_4 = N_2 [k_1 p_{y(Hal_1)} + l_1 (sp^2)_{C_1} + l_1 (sp^2)_{C_4} + k_1 p_{y(Hal_2)}], \quad (23)$$

то матричный элемент (20) получается в виде суммы одно-, двух- и трехцентровых интегралов (с соответствующими коэффициентами), из которых наиболее важны для эффекта тяжелого атома следующие члены:

$$2N_1 N_2 k_1 b \left\langle p_{xBr_1} \left| \frac{Z_{Br}}{r_{Br_1}^3} (L_{xBr_1} + L_{yBr_1} + L_{zBr_1}) \right| p_{yBr_1} \right\rangle \quad (24)$$

(одноцентровый) и

$$2N_1 N_2 k_1 a \left\langle p_{xC_1} \left| \frac{Z_{Br}}{r_{Br_1}^3} (L_{xBr_1} + L_{yBr_1} + L_{zBr_1}) \right| p_{yBr_1} \right\rangle \quad (25)$$

(двухцентровый).

Аналогичные члены получаются и для второго варианта связи. Первый интеграл больше, но величина  $b$  мала, и можно ожидать сопоставимой роли этих членов в колебательно-индуцированном снятии интеркомбинационного запрета.

В работе [19] утверждается, что в плоских сопряженных системах смешивание синглетных и триплетных состояний ( $\pi, \pi^*$ )-типа очень незначительно в силу того, что одно- и двухцентровые интегралы типа  $\langle p_{xBr} | H'_{SO} | p_{xBr} \rangle$  и  $\langle p_{xBr} | H'_{SO} | p_{xC} \rangle$  обращаются в нуль (напомним, что ось  $X$  в этой работе перпендикулярна плоскости молекулы). Необходимо отметить в этой связи, что для ароматических молекул (содержащих только атомы С и Н) такой вывод был сделан ранее Мак-Клюром [20].

### 3.3. Флуоресценция галогенпроизводных азулена

Проявления внутреннего эффекта тяжелого атома были обнаружены и при исследовании "аномальной"  $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции азулена. Азулен, изомер нафталина (рис. 7), относится к так называемым неальтернантным углеводородам. Его обычная  $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценция сильно потушена по причинам, которые все еще обсуждаются, но зато флуоресценция в канале  $S_2 \rightarrow S_0$

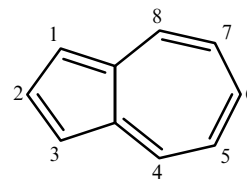


Рис. 7. Структура азулена и нумерация положений.

достаточно интенсивна в нарушение известного правила Каша, согласно которому переход с испусканием кванта света происходит с нижнего уровня данной мультиплетности. В работах [37–39] найдено, что введение в молекулу азулена атомов Cl, Br или I тушит  $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценцию. В работе [40], последовавшей после работы [39], показано, что вероятность безызлучательной дезактивации состояния  $S_2$  для молекул производных азулена, содержащих легкие атомы (в том числе F), коррелирует с интервалом  $S_2 - S_1$  по "закону энергетической щели", т.е. главный вклад в дезактивацию дает внутренняя конверсия  $S_2 \rightsquigarrow S_1$ . Вычленив соответствующую величину из суммарной константы для Cl- и Br-производных, авторы модельным путем оценили вероятности интеркомбинационной конверсии  $S_2 \rightsquigarrow T_i$  и показали, что они качественно коррелируют с величиной  $\sum \zeta_i^2$ .

### 3.4. Фосфоресценция галогенпроизводных фенантрена

Внутренний эффект тяжелого атома в молекулах галогенпроизводных фенантрена был исследован Гудманом с соавторами [41, 42] по спектрально-поляризационным характеристикам фосфоресценции. В работе [42] исследовались 3-хлор-, 9-бром- и 4-бромфенантрены. На рисунке 8 показана структура фенантрена, координатные оси и нумерация положений.

Аналогично случаю галогеннафталинов в спектрах фосфоресценции можно выделить два субспектра: I — 0–0-переход с вибронными повторениями, поляризованные преимущественно перпендикулярно плоскости молекулы, и II — колебательно-индуцированные переходы, имеющие значительную  $X$ -компоненту. В отличие от галогеннафталинов субспектр II усиливается при усилении спин-орбитального взаимодействия (при переходе от 3-хлор- к 9-бромпроизводному). Авторы пытаются объяснить это появлением низколежащих электронных состояний типа  $(\sigma, \sigma^*)$ , локализованных на связи C–Hal.

Следует заметить, что для молекул, не обладающих симметрией  $C_{2v}$  или  $D_{2h}$ , углы между моментами переходов могут сильно отличаться от 0 и 90°, причем длинноволновый переход не обязательно поляризован по оси  $X$  или  $Z$ , что сильно затрудняет анализ экспериментальных зависимостей.

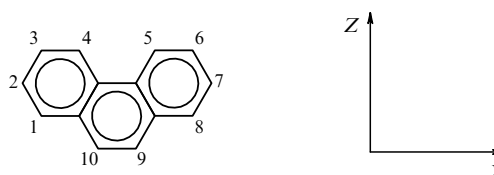


Рис. 8. Структура фенантрена, координатные оси и нумерация положений.

Для 4-бромфенантрена получен аномально уширенный спектр флуоресценции с  $Z$ -компонентой. Авторы справедливо связывают это с нарушением планарности сопряженной системы вследствие стерических взаимодействий.

В работе Миллера, Мика и Стриклера [43] для большого числа моно- и дигалогенпроизводных фенантрена и нафталина, а также некоторых полигалогеннафталинов были измерены времена жизни состояния  $T_1$  для проверки пропорциональности  $1/\tau_r$  и  $\zeta^2$  и выяснения влияния положения заместителя на эффект тяжелого атома, а также аддитивности эффекта. Авторы не имели возможности разделить  $1/\tau_r$  на  $k_r$  и  $k_{TS}$ , но полагали, что обе эти константы должны быть пропорциональны  $\zeta^2$  (выше нами показано, что это не совсем так). Результаты измерений в координатах  $\lg(1/\tau_r)$  и  $\lg(\zeta^2)$  дают прямые линии. Впрочем, внимательное рассмотрение рисунка в [43] показывает, что прямые не параллельны, т.е. пропорциональность  $1/\tau_r$  и  $\zeta^2$  выполняется не строго.

Зависимость эффекта от положения тяжелого атома для нафталина слабая, а для фенантрена она заметна.  $1/\tau_r$  максимально для положения 9, а минимально для положения 2 (см. рис. 8). Предполагая, что зависимость от положения определяется электронной плотностью на атоме  $C$  в данном положении, принадлежащей "оптическим" орбиталям (верхней заполненной МО — ВЗМО и нижней вакантной МО — НВМО), авторы попытались найти корреляцию с приводимыми в публикациях коэффициентами  $c_\mu$  этих орбиталей, полученными по методу Хюккеля для незамещенных нафталина и фенантрена (по-видимому, бралась сумма модулей  $c_\mu^{\text{ВЗМО}}$  и  $c_\mu^{\text{НВМО}}$ ). Для нафталина получилось качественное согласие (электронная плотность выше в положении 1), а для фенантрена последовательность возрастания величины эффекта и электронной плотности совпали не совсем. Для фенантрена лучшее согласие эффекта тяжелого атома получено для спиновой плотности в состоянии  $T_1$ , определенной методом фото-ЭПР в работе [44]. Однако для нафталина такое сравнение с соответствующими данными фото-ЭПР [45] привело к ухудшению согласия по сравнению с хюккелевскими коэффициентами (спиновая плотность в положении 2 очень низкая).

Для дизамещенных фенантрена показана практически полная неаддитивность внутреннего эффекта тяжелого атома, за исключением 2,7-дибромфенантрена. Авторы отмечают отличие такого поведения от аддитивности, наблюдаемой при дейтерировании этих и других объектов в разных положениях молекул [46–48]. Для объяснения эффекта предположительно привлекаются стерические факторы и участие состояний переноса заряда в эффекте тяжелого атома.

Следует отметить, что в работе [43] имеется ряд ссылок на более ранние работы по люминесценции галогенпроизводных нафталина и фенантрена, имеющие частный характер. Авторы поддерживают вывод работы [42] о непланарности молекул 4-производных фенантрена.

### 3.5. Галогеннафталины: данные о дезактивации спиновых подуровней состояния $T_1$

Для более глубокого понимания влияния положения заместителя на эффект тяжелого атома Флатшер и Фридрих [49] применили при исследовании флуоресценции галогеннафталинов метод индуцированной микро-

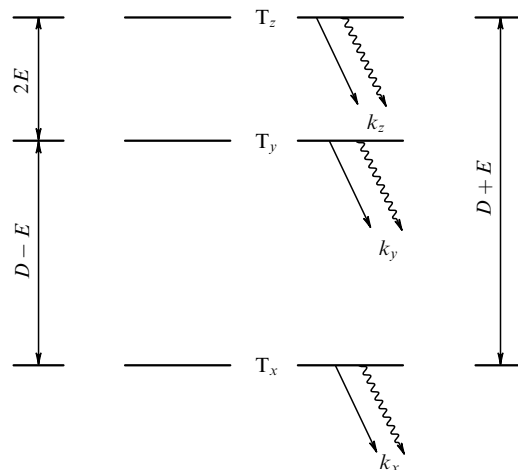


Рис. 9. Схема подуровней состояния  $T_1$  по [49].

волнами замедленной флуоресценции (ИМЗФ), позволяющий определять константы затухания отдельных спиновых подуровней состояния  $T_1$ , —  $k_i = k_r^i + k_{TS}^i$ , где  $i = x, y, z$  (при гелиевых температурах, т.е. в условиях так называемой спиновой поляризации, когда отсутствует перераспределение по подуровням, обусловленное спин-решеточной релаксацией). На рисунке 9 показана схема этих подуровней (симметрия  $C_{2v}$ , направления координатных осей те же, что и на рис. 5).

Расстояния между подуровнями определялись стационарным методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). Метод ИМЗФ позволил измерить также относительные значения  $k_r^i$ .

Объектами исследования были дихлорнафталины: 1,4-; 1,5-; 2,3- и 2,6. Основные результаты были получены для нафталиновых матриц. Спектры флуоресценции получились тонкоструктурными (что существенно для применения микроволновых методов), однако анализ колебательной структуры не проводился и, в частности, не было сделано попытки выделить субспектры I и II, как в работе Эль-Саеда [19], которая вообще не упоминается. При измерениях ИМЗФ регистрация осуществлялась в области 0–0-перехода в интервале около  $100 \text{ см}^{-1}$ .

Из правил отбора для спин-орбитального взаимодействия следует, что в случае симметрии  $C_{2v}$  подуровень  $T_x$  состояния  $T_1$  симметрии  $B_2$  может смешиваться с синглетными  $(\pi, \pi^*)$ -состояниями симметрии  $A_1$ , подуровень  $T_z$  — с  $(\sigma, \pi^*)$ -,  $(\pi, \sigma^*)$ -состояниями симметрии  $B_1$ , а подуровень  $T_y$  — с состояниями  $A_2$ , неактивными в электронных спектрах, т.е. не могущими дать вклада в  $k_r^y$ .

Результаты и выводы работы [49] можно суммировать следующим образом:

- 1) тип замещения (1,4,5 —  $\alpha$ , 2,3,6 —  $\beta$ ) оказывает на дезактивацию состояния  $T_1$  большее влияние, чем симметрия молекул;
- 2) усредненная величина  $k_r + k_{TS}$  (соответствующая  $1/\tau_r$  при 77 К) у  $\alpha$ -производных на 45 % выше, чем у  $\beta$ -производных, т.е. различие больше, чем у монохлорнафталинов;
- 3) вероятности  $k_x$  и  $k_r^x$  значительно меньше остальных, что соответствует ожидаемому для  $(\pi, \pi^*)$ -взаимодействий;

4) константы  $k_z$  наибольшие у  $\alpha$ -производных, константы  $k_y$  — у  $\beta$ -производных;

5) соотношение величин  $k_p^i$  более или менее одинаково у всех объектов;

6) вероятность запрещенного для симметрии  $C_{2v}$  перехода  $T_1 \rightarrow S_0$  довольно велика, что связывается авторами с дисторсией молекул в матрице нафталина.

Отметим, что при обсуждении результатов авторы не используют подход Олбрета, а применяют оператор  $(\partial H_{SO}/\partial Q)Q$  (так называемая спин-вибронная связь) в первом и втором приближениях. Утверждается, что кроме коэффициентов ЛКАО нужно учитывать перекрывание АО тяжелого атома с атомами водорода, участвующими в неплоских "промотирующих" колебаниях.

Обоснование такой точки зрения авторы [49] берут в более ранней работе той же группы с участием теоретика (Метц) [50]. В работе [50], посвященной поляризации фосфоресценции моногалогеннафталинов, было найдено, что степень поляризации в максимуме 0–0-полосы фосфоресценции производных с замещением по положению 1 (иначе —  $\alpha$ ) возрастает в ряду F-, Cl-, Br-, I-нафталин и становится положительной у I-производного. Анализ показывает, что неплоскостная составляющая осциллятора фосфоресценции возрастает приблизительно пропорционально  $\zeta_{Hal}^2$ , а плоскостные — более резко. Еще сильнее возрастают плоскостные составляющие вибронных переходов. Для 2(или  $\beta$ )-производных степень поляризации фосфоресценции остается отрицательной по всему ряду. Однако авторы утверждают (без подробностей), что и в этом случае плоскостная составляющая возрастает, но для направления, приблизительно перпендикулярного переходу  $G \rightarrow L_a$ , которое для 2-производных близко к направлению момента перехода  $G \rightarrow L_b$ . Отметим, что для устранения неясности в этом вопросе лучше было бы исследовать симметричные дигалогенпроизводные с замещением по  $\beta$ -положениям. Не исключено, что просто у  $\beta$ -моногалогеннафталинов эффект возрастания плоскостной составляющей слабее.

Авторы [50] объясняют усиление плоскостной составляющей в 0–0-переходе фосфоресценции при внутреннем эффекте тяжелого атома проявлением герцберг-теллеровского вибронного взаимодействия для нулевых колебаний во втором порядке теории возмущений. Для одного из подуровней уровня  $T_1$  со спиновой поляризацией по оси  $z$  зависимость момента перехода  $T_1 \rightarrow S_0$  от нормальных колебательных координат записывается в виде ряда Тейлора до членов второго порядка:

$$M_{S_0 T_1}^{\tau, \alpha}(Q) = M_{S_0 T_1}^{\tau, \alpha}(0) + \sum_p \left[ \frac{\partial}{\partial Q_p} M_{S_0 T_1}^{\tau, \alpha} \right]_0 Q_p + \frac{1}{2} \sum_{p, p'} \left[ \frac{\partial}{\partial Q_p} \frac{\partial}{\partial Q_{p'}} M_{S_0 T_1}^{\tau, \alpha} \right]_0 Q_p Q_{p'}, \quad (26)$$

где  $\alpha = (x, y, z)$ ,  $Q_p$ ,  $Q_{p'}$  — возмущающие (perturbing) колебания.

Возбуждение неплоских колебаний при переходе  $T_1 \rightarrow S_0$  может давать вибронные переходы, поляризованные в плоскости молекулы, как рассмотрено выше (субспектр II), чему в (26) соответствуют члены первого порядка.

При внутреннем эффекте тяжелого атома усиление спин-орбитального взаимодействия приводит к воз-

растанию неплоскостной составляющей осциллятора фосфоресценции, обусловленной относительно большим одноцентровым интегралом, включающим  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали. Авторы показывают, что трехцентровые интегралы, отвечающие за смешивание синглетных и триплетных ( $\pi, \pi^*$ )-состояний, не возрастают при эффекте тяжелого атома. Возрастание плоскостных составляющих 0–0-перехода объясняется вкладом членов 2-го порядка в (26), включающих выражения типа

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial Q_p} S_j \middle| H_{SO} \middle| \frac{\partial}{\partial Q_p} T_1^{\tau} \right\rangle,$$

которые обуславливают смешивание синглетных и триплетных ( $\pi, \pi^*$ )-состояний. Разложение этих интегралов по молекулярным орбиталям дает члены, аналогичные встречающимся в теории безызлучательных переходов и не являющиеся малыми. Дальнейшее разложение по атомным орбиталям дает член, содержащий одноцентровый интеграл на атоме галогена и множители

$$\left\langle \varphi_{\pi}(\mathbf{R}_{C_1}) \middle| \frac{\partial}{\partial z_{C_1}} \middle| \varphi_s(\mathbf{R}_{C_1}) \right\rangle \text{ и } \left\langle \frac{\partial}{\partial z_{H_8}} \varphi_s(\mathbf{R}_{H_8}) \middle| \varphi_{\pi}(\mathbf{R}_{C_8}) \right\rangle, \quad (27)$$

где  $z$  — координата по оси, перпендикулярной плоскости молекулы,  $\varphi$  обозначает атомные орбитали ( $\pi$  —  $2p_z$ ,  $s$  —  $2s$  для C и  $1s$  для H), индексы соответствуют атомам C и H в указанных положениях.

Важно, что этот вклад не содержит коэффициента ЛКАО на атоме галогена, который должен быть мал, что приводит к ослаблению эффекта тяжелого атома для прямого спин-орбитального взаимодействия.

Таким образом, неплоские колебания  $Q_p$  могут давать вклад в 0–0-переход  $T_1 \rightarrow S_0$  во втором порядке вибронного взаимодействия и отвечать за усиление его плоскостных составляющих.

Второй множитель в (27) и указывает на роль колебаний атома водорода, что использовалось в выводах работы [49]. Авторы [50] предсказали, что для Br- и I-производных дейтерирование должно влиять на плоскостную составляющую 0–0-перехода  $T_1 \rightarrow S_0$ , и подтвердили это в последующей публикации [51], где показано, что дейтерирование 1,4-дихлор-, 2,7-дибром- и 2,7-дийоднафталина уменьшает вероятность 0–0-перехода фосфоресценции преимущественно за счет ослабления плоскостных составляющих (особенно у бромпроизводного).

Вместе с тем нельзя не отметить, что возрастание плоскостной составляющей осциллятора фосфоресценции у галогеннафталинов может иметь и более простую причину — нарушение планарности молекул при введении объемных атомов галогенов вследствие стерических взаимодействий (в конденсированной среде).

Авторами [52] была изучена кинетика затухания подуровней  $T_1$ -уровня и получен хорошо разрешенный спектр возбуждения фосфоресценции в канале  $T_1 \leftarrow S_0$  для кристалла 1,4-дихлорнафталина при 4,2 К. Найдено, что частота наиболее активного в спектре возбуждения колебания ( $263 \text{ см}^{-1}$ ) образует развитые прогрессии как от 0–0-перехода, так и в сочетании с полносимметричными скелетными колебаниями. Сопоставляя эту частоту с частотой в основном состоянии  $327 \text{ см}^{-1}$  и относя их к неплоскому колебанию  $\gamma\text{CCl}$ , авторы интер-

претируют понижение частоты в состоянии  $T_1$  как результат вибронного взаимодействия состояния  $T_1$ ,  $^3(\pi, \pi^*)$ , с  $^3(\pi, \sigma^*)$ -состоянием, в котором возбуждение локализовано на связях C–Cl. Однако сомнительно, что непlosкие колебания могут образовывать развитые прогрессии. Это возможно только, если молекула в состоянии  $T_1$  непlosкая. Более вероятно, что указанные колебания плоские, возможно, с участием  $\delta\text{CCl}$ -деформаций.

### 3.6. Люминесценция галогенпроизводных нафталина и хинолина: эксперимент и теоретический анализ

В серии работ польских авторов [53–55] (Найбара с соавторами), включая [54] известного американского спектроскописта Хохштрассера, исследована люминесценция галогенпроизводных нафталина и его аза-аналога хинолина (рис. 10). Анализ и интерпретация собственных и литературных данных проводились на основе выполнявшихся параллельно модельных расчетов франк-кондоновского фактора, входящего в выражение для  $k_{TS}$ .

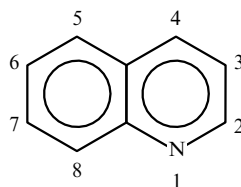


Рис. 10. Структура хинолина и нумерация положений.

Измерения проводились для замороженных растворов в этаноле при 77 К, а также [54] в смесях  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ ). Авторы полагают, что в аморфных стеклообразных средах ароматические молекулы в меньшей степени, чем в кристаллических матрицах нафталина и дурола (см. [49]), подвержены деформациям, т.е. они ближе к свободным молекулам. Спектры фосфоресценции производных хинолина и нафталина сходны. Положение заместителя (галогена) влияет на частоту 0–0-перехода, в некоторых случаях спектры уширяются. По значениям  $\varphi_F$ ,  $\varphi_R$  и  $\tau_R$  ( $\tau_R$  практически не зависит от температуры в интервале 77–150 К) определялись константы  $k_R$  и  $k_{TS}$  в предположении  $\varphi_F + \varphi_T = 1$ . Сравнение величин  $k_R$  и  $k_{TS}$  для хлорнафталинов и хлорхинолинов [53] показывает отсутствие корреляции между этими константами. Величина  $k_{TS}$  больше, чем  $k_R$ , и определяет  $\tau_R$ . Соответственно, зависимости  $\tau_R$  от положения заместителя определяются изменениями в значениях констант  $k_{TS}$ , которые тем больше, чем ниже уровень  $T_1$ .

Для количественного анализа указанной закономерности был выполнен модельный расчет франк-кондоновского фактора в формуле [56]

$$k_{TS} = \sum_k |C_{TS}^k|^2 \frac{\omega_k}{2\hbar} \exp\left(-\sum_j X_j\right) \times \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(-i \frac{\Delta E - \hbar\omega_k}{\hbar} t + \sum_j X_j \exp(i\omega_j t)\right), \quad (28)$$

где  $\Delta E = E_T$  — энергия состояния  $T_1$ ;  $\omega_j$  — частоты акцептирующих колебаний  $j$ ;  $X_j$  — безразмерные смещения поверхностей, вовлеченных в переход  $T_1 \rightsquigarrow S_0$ ;  $\omega_k$  —

частоты промотирующих колебаний, для которых принималось  $X_k = 0$ .

Вибронные факторы  $C_{T_1 S_0}^k$  имеют вид

$$C_{T_1 S_0}^k = \sum_m \left| \frac{\langle \Phi_{T_1} | H_{SO} | \Phi_m \rangle}{U_{T_1}(Q) - U_m(Q)} J_{m S_0}^k + J_{T_1 m}^k \frac{\langle \Phi_m | H_{SO} | \Phi_{S_0} \rangle}{U_m(Q) - U_{S_0}(Q)} \right|, \quad (29)$$

где, например,

$$J_{m S_0}^k = \hbar(M_k)^{-1/2} \left\langle \Phi_m(q, Q) \left| i \frac{\partial}{\partial Q_k} \right| \Phi_{S_0}(q, Q) \right\rangle. \quad (30)$$

Здесь  $H_{SO}$  — оператор спин-орбитального взаимодействия, а  $U_{T_1}(Q) - U_m(Q)$  и  $U_m(Q) - U_{S_0}(Q)$  — расстояния между потенциальными поверхностями состояний, связываемых оператором  $H_{SO}$ .

Для модельного расчета принималось, что имеются два типа "промотирующих", т.е. индуцирующих безызлучательный переход, непlosких колебаний: C–Cl (одно у монохлорпроизводных) и C–H (считались локальными, их число  $d_2$  ("вырождение") равно числу СН-групп). Принималось, что  $\nu_1 = 250 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_2 = 800 \text{ см}^{-1}$ . В результате получено

$$k_{TS} = \frac{|C_{TS}^{(1)}|^2}{2\hbar} F_1 + \frac{d_2 |C_{TS}^{(2)}|^2}{2\hbar} F_2 = B F_2, \quad (31)$$

где

$$B = \frac{|C_{TS}^{(1)}|^2 a + d_2 |C_{TS}^{(2)}|^2}{2\hbar}, \quad a = \frac{F_1}{F_2}.$$

Основанием для последнего преобразования послужило приблизительное постоянство отношения  $F_1/F_2$ , полученное в расчетах ( $a \approx 0,15$ ). Франк-кондоновские факторы  $F_1$  и  $F_2$  вычислены в [53] для всех исследованных соединений (в качестве "акцептирующих" колебаний брались валентные колебания C–H ( $3065 \text{ см}^{-1}$ ) и два скелетных колебания — с частотами  $1470 \text{ см}^{-1}$  (усреднено по двум колебаниям) и  $500 \text{ см}^{-1}$ ).

Графическое представление результатов показало, что экспериментальные точки (значения  $k_{TS}$  в зависимости от  $F_2$ ) для хлорхинолинов хорошо укладываются на две прямые, соответствующие  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещению (за исключением 2- и 8-производных, у которых атом хлора расположен в непосредственной близости от атома азота). Это убедительно подтверждает важную роль франк-кондоновского фактора в зависимости  $k_{TS}$  от положения заместителя. Усовершенствование расчета факторов  $F_2$  путем эмпирического учета различий в изменениях длин разных связей C–H при электронном возбуждении приводит к тому, что все точки для хлорхинолинов укладываются на одну прямую, проходящую через начало координат, и также на аналогичную прямую укладываются две точки, соответствующие 1-хлор- и 2-хлорнафталину. Последнее может означать, что понижение  $k_{TS}$  при переходе от 1-хлор- к 2-хлорнафталину обусловлено не электронным (вибронным) фактором, а колебательным.

Вместе с тем ясно, что нельзя игнорировать различия в электронных факторах. Об этом, в частности, говорят

данные работы [49] — значения  $k_z$  и  $k_y$ , для которых франк-кондоновский фактор одинаков, ведут себя по-разному у  $\alpha$ - и  $\beta$ -производных.

В следующей работе [54] электронному фактору уделяется большее внимание. Тот же подход, что и в [53], применен для совместного анализа собственных данных для моноклорнафталинов и литературных данных для дихлорнафталинов [43, 49] и тетрахлорнафталинов [57]. Модель была несколько изменена — вместо частоты  $800\text{ см}^{-1}$  для промотирующих СН-колебаний взято усредненное по колебательным спектрам значение  $930\text{ см}^{-1}$ .

Выражение (31) для любого числа атомов хлора в молекуле переходит в

$$B = \beta_{\text{CH}}^2 d_{\text{H}} + \beta_{\text{CCl}}^2 a d_{\text{Cl}}. \quad (32)$$

Решение системы таких уравнений показывает, что вклад колебания С–Cl как промотирующего ( $\beta_{\text{CCl}}^2$ ) существен для  $\alpha$ -производных и доминирует для  $\beta$ -производных.

Экспериментально в [54] исследованы те же хлорхинолины, что и в [53], но в кислых средах — смесях  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ ). Точки для разных сред неплохо ложатся на прямые в координатах  $k_{\text{TS}}$  и  $F_{930}$ .

Дейтерирование происходит по группе  $\text{N}^+ - \text{H}$ :  $\text{ClQH}^+ \rightarrow \text{ClQD}^+$ . Дейтерирование приводит к удлинению  $\tau_{\text{r}}$  и, соответственно, к уменьшению  $k_{\text{TS}}$  (определялось в предположении, что  $k_{\text{r}}$  при дейтерировании не изменяется). Степень этого влияния зависит от положения атома хлора в молекуле хлорхинолина. Для  $\beta$ -замещенных  $k_{\text{TS}}$  уменьшается при дейтерировании примерно в 1,1 раза, а для  $\alpha$ -замещенных эффект сильнее:  $k_{\text{TS}}$  уменьшается в 1,6 раза. Авторы [54] объясняют это следующим образом. При наличии NH-группы валентные колебания N–H — это дополнительные акцептирующие колебания и формула (31) переходит в

$$B = \beta_{\text{NH}}^2 n + \beta_{\text{CH}}^2 d_{\text{H}} + \beta_{\text{CCl}}^2 a d_{\text{Cl}}, \quad (33)$$

где  $n = F(\text{N} - \text{H})/F_{930}$ ,  $a = F_{250}/F_{930}$ .

Дейтерирование уменьшает и франк-кондоновский фактор  $F(\text{N} - \text{H})$ , и электронный фактор  $\beta_{\text{NH}}^2$ . Величина  $F_{930}$ , как показывают модельные расчеты, также уменьшается (в 1,1 раза). Поэтому в случае  $\beta$ -замещенных, когда доминирует величина  $\beta_{\text{CCl}}^2$ , влияние дейтерирования на  $k_{\text{TS}}$  определяется главным образом изменением  $F_{930}$ . В случае  $\alpha$ -замещенных существенна роль величины  $\beta_{\text{NH}}^2$ , характеризующей промотирующее действие деформационных NH-колебаний. Также с помощью модельных расчетов оценены относительные значения  $\beta_{\text{NH}}^2$  для  $\text{QH}^+$ ,  $4\text{-ClQH}^+$ ,  $5\text{-ClQH}^+$  и  $8\text{-ClQH}^+$ : 0,15; 0,4; 0,3 и 1,1 соответственно. Как видно, введение тяжелого атома увеличивает  $\beta_{\text{NH}}^2$ , и тем сильнее, чем он ближе к NH-группе.

В развитие работ [53, 54] авторы [55] исследовали аналогичный ряд бромхинолинов, а для хлорхинолинов выполнили квантово-химический расчет методом INDO/S с целью использовать его результаты для интерпретации экспериментальных данных. Получены три основных результата.

1. Зависимость  $k_{\text{TS}}^{\text{Br}}$  от положения атома Br аналогична таковой для  $k_{\text{TS}}^{\text{Cl}}$ . На графике в координатах  $k_{\text{TS}}^{\text{Br}}$  и  $k_{\text{TS}}^{\text{Cl}}$  с введением корректировки на франк-кондоновский фактор,

т.е. фактически для величин  $\beta_{\text{Br}}^2$  и  $\beta_{\text{Cl}}^2$ , экспериментальные точки неплохо ложатся на прямую. Вместе с тем наклон этой прямой несколько выше, чем отношение  $\zeta_{\text{Br}}^2/\zeta_{\text{Cl}}^2$ , и она не проходит через 0 — при малых  $k_{\text{TS}}$  действие Br слабее, а при больших  $k_{\text{TS}}$  сильнее, чем было бы при простой пропорциональности  $k_{\text{TS}}$  величине  $\zeta^2$ .

2. Существует неплохая, тоже линейная корреляция величин  $k_{\text{TS}}^{\text{Br}}$  и  $k_{\text{r}}^{\text{Br}}$ , что ожидалось авторами на основании сходства выражения (31) с формулой, определяющей вероятности вибронных излучательных переходов.

3. Расчеты молекул хлорхинолинов методом INDO/S, неплохо воспроизводящие положение уровней  $S_1$  и  $T_1$ , предсказывают появление относительно низколежащего уровня типа  $(\pi, \sigma^*)$ , обозначаемого  $S_x$ . Состояние  $S_x$  имеет характер состояния внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ). Были рассчитаны значения параметра  $X$ :

$$X = \left| \frac{\langle T_1 | H_{\text{SO}} | S_x \rangle}{^1E_{S_x} - ^3E_{T_1}} \right|^2, \quad (34)$$

которые, как можно было ожидать, должны соответствовать величинам  $k_{\text{TS}}$ , исправленным на франк-кондоновский фактор. Действительно, экспериментальные точки в координатах  $k_{\text{TS}}$  (с поправкой на франк-кондоновский фактор) и  $X$  удовлетворительно легли на прямую. Это показывает важность  $(\pi, \sigma^*)$ -состояний типа ВПЗ для внутреннего эффекта тяжелого атома.

Кроме того, в работе [55] отмечена зависимость длительности флуоресценции от положения атома хлора (выходы флуоресценции низкие). Предполагается, что это может также определяться относительным расположением возбужденных уровней, но конкретных выводов не сделано.

В недавней работе [58] при исследовании фосфоресценции 3-метил- и 3-бромхинолина найденные для бромпроизводного сокращение  $\tau_{\text{r}}$  и усиление плоскостных составляющих осциллятора фосфоресценции объясняются вибронными взаимодействиями с участием состояний  $^3(\pi, \pi^*)$ ,  $^3(n, \pi^*)$ ,  $^1(\pi, \pi^*)$  и  $^1(n, \pi^*)$ , а эффект тяжелого атома вообще не обсуждается.

### 3.7. Галогенпроизводные хиноксалина

Другая группа польских авторов [59] выполнила исследование внутреннего эффекта тяжелого атома в молекулах хлор- и бромпроизводных хиноксалина с замещением в углеродном кольце в положениях 5 и 6 (рис. 11). Ранее 2,3-хлорпроизводные хиноксалина исследовались в работах [60–62].

Получены хорошо разрешенные квазилинейчатые спектры фосфоресценции и возбуждения фосфоресценции, выполнен их вибрационный анализ. Опреде-

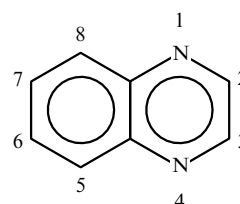


Рис. 11. Нумерация атомов в молекуле хиноксалина.

лены частоты неплоских колебаний, формирующих субспектр II (по терминологии Эль-Саеда), который более выражен у 6-производных. Колебание с частотой около  $250\text{ см}^{-1}$  интерпретируется вслед за [63] как результат взаимодействия скелетного деформационного колебания с колебанием связи C–Hal. Особенности этого взаимодействия у разных соединений приводят к вариациям частоты. Колебание с частотой свыше  $500\text{ см}^{-1}$  предположительно сопоставляется с  $A_2$ -колебанием хиноксалина около  $450\text{ см}^{-1}$ , частота которого, возможно, повышается при присоединении атома галогена. Установлено, что относительная интенсивность колебательно-индуцированных переходов (относительно 0–0-перехода) возрастает при введении атома галогена и она больше у бромпроизводных.

В той же работе выполнен квантово-химический расчет методом INDO/S. Как и в [55], выявлены низколежащие  $^1(\pi, \sigma^*)$ -уровни. Анализ полученного экспериментального материала с использованием результатов расчета приводит авторов к выводу, что главную роль в различиях между фотофизическими свойствами 5- и 6-производных хиноксалина играет положение нижнего триплетного уровня  $T_1$   $^3(\pi, \pi^*)$  как через франк-кондоновский фактор, так и через изменение разностей энергии между данным и возмущающими уровнями.

### 3.8. Эффект тяжелого атома у производных антрацена

При исследованиях фотофизики молекул производных антрацена для галогенпроизводных были получены существенные данные о внутреннем эффекте тяжелого атома и выявлены интересные особенности.

Энергетические и кинетические характеристики хлор- и бромпроизводных антрацена были определены Черкасовым с соавторами [64–66]. Оказалось, что довольно сильный эффект тяжелого атома у 9-бромантрацена ( $\phi_F = 0,02$  против  $\phi_F = 0,22$  у антрацена, рис. 12) ослабляется при введении второго атома Br в противоположное *мезо*-положение 10 ( $\phi_F = 0,09$ ).

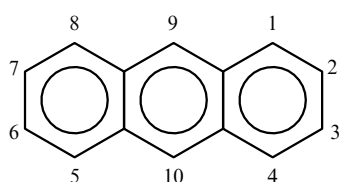


Рис. 12. Структура антрацена и нумерация положений.

Однако по сравнению с 9,10-дихлорантраценом ( $\phi_F = 0,48$ ) эффект тяжелого атома значительный. При введении в положение 10 молекулы 9-бромантрацена алкильной или фенильной группы флуоресценция усиливается еще больше ( $\phi_F = 0,16$  у 9-бром-10-фенилантрацена). Все эти факты могут быть объяснены тем, что основным каналом дезактивации  $S_1$ -состояния является переход  $S_1 \rightsquigarrow T_2$ , а переход  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  маловероятен; положение уровня  $T_2$  чувствительно к замещению и его повышение "выключает" канал  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  (см. ниже).

В работе [67] флуоресценция 9-бромантрацена и 9,10-дибромантрацена исследована для молекул, охлажденных в сверхзвуковой струе. Получены тонкоструктурные спектры возбуждения и измерены значения абсолютного квантового выхода флуоресценции для

разных длин волн возбуждающего света  $\lambda_{\text{возб}}$ . Для изолированных молекул зависимость  $\phi_F(\lambda_{\text{возб}})$  получилась осциллирующей вблизи 0–0-перехода, а выше по частоте ( $\nu_{\text{возб}}$ ) для 9-бромантрацена  $\phi_F \approx \text{const}$ , а для 9,10-дибромантрацена  $\phi_F$  резко убывает. Интересно, что при возбуждении в 0–0-переход для 9,10-дибромантрацена  $\phi_F = 0,72$ , а для 9-бромантрацена  $\phi_F = 2,4 \times 10^{-3}$ , т.е. различие составляет почти три порядка. Это объясняется наличием двух каналов интеркомбинационной конверсии — прямого  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  и опосредованного (mediated)  $S_1 \rightsquigarrow T_2 \rightsquigarrow T_1$  (авторы обозначают промежуточный триплет  $T_x$ , а его индивидуальные вибронные уровни —  $T_x^k$ ), причем первый малоэффективен. Такая концепция развивается уже давно, начиная с 60-х годов (см. ссылки в работе [67]).

Данные [67] позволяют определить положение уровня  $T_2$  — он должен быть расположен вблизи уровня  $S_1 + 202\text{ см}^{-1}$ . В случае 9-бромантрацена уровень  $T_2$  расположен ниже уровня  $S_1$ , что и способствует проявлению внутреннего эффекта тяжелого атома. Для подтверждения указанной концепции в [67] применялся и внешний эффект тяжелого атома в ван-дер-ваальсовых комплексах с Ar и Xe антрацена, антрацена- $d_{10}$ , 9,10-дихлор- и 9-цианантрацена. Следует отметить, что в конденсированной фазе зависимость  $\phi_F(\lambda_{\text{возб}})$  была отмечена в работе [68] для 9,10-дибромантрацена (а также для 1-йоднафталина) как нарушение закона Вавилова<sup>2</sup>. Падение  $\phi_F$  с уменьшением  $\lambda_{\text{возб}}$  в области 320–280 нм (выше области первого электронного перехода) объясняется большой вероятностью интеркомбинационной конверсии  $S_2 \rightsquigarrow T_i$ , а в более высокочастотной области — преддиссоциацией по связи C–Br. Для 1-йоднафталина предполагается только преддиссоциация по связи C–I.

Для 9,10-дибромантрацена был обнаружен аномальный внешний эффект тяжелого атома — при добавлении в спиртовой или гексановый раствор йодистого этила или бромбензола наблюдалось возгорание флуоресценции [69, 70]. В работе [71] показано на основе систематического исследования влияния растворителя на  $\phi_F$  и  $\tau_F$ , что причиной этого эффекта является повышение триплетного уровня, близкого к  $S_1$ , который авторами обозначается  $T_2$ . Ослабление интеркомбинационного перехода  $S_1 \rightsquigarrow T_2 \rightsquigarrow T_1$  более чем компенсирует усиление маловероятного прямого перехода  $S_1 \rightarrow T_1$  под влиянием тяжелых атомов внешней среды, что и объясняет указанную аномалию.

В работе японских авторов [72] исследована температурная зависимость  $k_{ST}$  у 9-бромантрацена и 9,10-дибромантрацена в интервале 77–296 К. Величина  $k_{ST}$  следует аррениусовской зависимости

$$k_{ST} = A_{ST} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (35)$$

Полученные значения  $\Delta E$  примерно на  $300\text{ см}^{-1}$  больше, чем соответствующие разности энергий, определенные в работе [73] по  $T_i \rightarrow T_1$ -флуоресценции. Авторы [72] объясняют это влиянием стоксовых сдвигов (положение уровней определяется по максимумам 0–0-полос), но не исключено, что тушащий уровень  $T_q$  и уровень  $T_i$ , с

<sup>2</sup> Работы С.И. Вавилова и его имя в [68] не упоминаются, но по существу в этой работе проверена выполнимость закона Вавилова для шести органических соединений в растворах.

которого происходит испускание света, разные, т.е. после перехода  $S_1 \rightsquigarrow T_q$  происходит быстрый сброс на уровень  $T_i$ , относительно более долгоживущий.

В работах [74, 75] исследовано влияние температуры и внутреннего эффекта тяжелого атома на обратную интеркомбинационную конверсию  $T_i \rightsquigarrow T_2 \rightsquigarrow S_1$ , наблюдаемую по флуоресценции, возникающей при ступенчатом возбуждении  $S_0 \rightarrow S_1 \rightsquigarrow T_1$  (лампа-вспышка) и  $T_1 \rightarrow T_i$  (рубиновый лазер). Метод разработан той же группой авторов [76]. Показано, что вероятность обратной интерконверсии пропорциональна величине  $\sum \zeta^2$  для 9-метилантрацена, 9,10-дихлорантрацена и 9,10-дибромантрацена<sup>3</sup>.

Другой группой японских авторов найдено, что вероятность прямой интеркомбинационной конверсии в молекулах 9-бромантрацена и 9,10-дибромантрацена не является пренебрежимо малой [77]. Авторы использовали метод [78] для изучения Т–Т-поглощения при возбуждении второй гармоникой рубинового лазера ( $\lambda = 347,2$  нм). Обнаружено Т–Т-поглощение при 90 К, когда не прямое термически активируемое заселение практически прекращается, и определены значения  $k_{ST}$  для растворов в 3-метилпентане (МР) и смеси ЭПА (ЕРА). Для 9-бромантрацена  $k_{ST} = 1,2 \times 10^7$  с<sup>-1</sup> (МР) и  $1,7 \times 10^7$  с<sup>-1</sup> (ЕРА), для 9,10-дибромантрацена  $k_{ST} = 1,9 \times 10^7$  с<sup>-1</sup> в обоих растворителях ( $k_F^{DBA} = 6,7 \times 10^7$  с<sup>-1</sup>). Квантовый выход флуоресценции 9,10-дибромантрацена при 90 К равен 0,78, что хорошо согласуется с приведенными данными для струйно охлажденных молекул [67]. Для 9-бромантрацена среднее значение  $\varphi_F \approx 0,8$ , тогда как в газовой фазе  $\varphi_F \approx 10^{-3}$ . По-видимому, у этой молекулы в газовой фазе тушащий уровень  $T_2$  (для общности —  $T_x$ ) располагается ниже уровня  $S_1$ .

В нашей лаборатории внутренний эффект тяжелого атома в молекулах галогенантраценов исследовался Павловичем [79–81]. Для 9,10-дибромантрацена было обнаружено [79, 80], что температурная зависимость  $k_{ST}$  описывается двумя экспонентами

$$k_{ST} = k_{ST}^0 + A_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right). \quad (36)$$

При этом величина  $k_{ST}^0$ , соответствующая, как уже говорилось при обсуждении других работ, прямой интерконверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ , мала, а величина  $A_1$  на четыре порядка больше, чем  $A_2$ , тогда как  $\Delta E_1 \approx 1600$  см<sup>-1</sup>, а  $\Delta E_2 \approx 275$  см<sup>-1</sup>. Высокий активационный барьер связывается с переходом  $S_1(^1B_{2u}) \rightsquigarrow T_3(^3B_{3u})$ , а низкий — с запрещенным по симметрии координатной волновой функции переходом  $S_1(^1B_{2u}) \rightsquigarrow T_2(^3B_{1g})$ . Запрет последнего снимается участием неплоского колебания ( $\gamma$ ССBr), предположительно с частотой 202 см<sup>-1</sup>, в соответствии с данными для струйно охлажденных молекул [67]. Разность 275–202 см<sup>-1</sup> дополняется низкочастотными колебаниями матрицы.

При комнатной температуре у 9,10-дибромантрацена  $\varphi_F = 0,08$ ,  $\tau_F = 1,6$  нс. Замена атомов брома атомами йода приводит к резкому сокращению  $\tau_F$  и уменьшению  $\varphi_F$ , обусловленному, очевидно, сильным внутренним эффектом тяжелого атома:  $\varphi_F = 0,0018$ ,  $\tau_F = 0,2$  нс [81].

Отмечена резкая зависимость  $\varphi_F$  от  $\lambda_{возб}$  (тушение с уменьшением  $\lambda_{возб}$ ) в пределах первого электронного перехода. Выше упоминалось, что подобная зависимость наблюдалась ранее для 9-йодантрацена. В работе [82] с использованием метода пикосекундной кинетической абсорбционной спектроскопии было показано, что главным каналом превращения поглощенной световой энергии у 2- и 9-йодантраценов является фотодиссоциация в триплетном состоянии  $T_n$  с образованием радикала антрацена  $A^\bullet$  и атомарного йода. В этой связи в [81] отмечается, что если такой механизм действует в случае 9,10-дибромантрацена, то фотодиссоциация должна быть обратимой, поскольку не наблюдается изменения оптической плотности растворов в процессе измерений, и предполагается иное объяснение — образование синглетного кислорода в устойчивых ван-дер-ваальсовых комплексах 9,10-дийодантрацена с  $O_2$ .

Хотя в данном обзоре внешний эффект тяжелого атома систематически не рассматривается, заслуживает упоминания работа [83], примыкающая по тематике к цитированным выше работам. В сверхкритической жидкости Хе флуоресценция 9-цианантрацена тушится вследствие внешнего эффекта тяжелого атома. Однако при переходе от комнатной температуры к 15 К тушение исчезает. На основании опытов с флуоресценцией 9-цианантрацена в охлажденной сверхзвуковой струе авторы показывают, что тушение связано с заселением колебательного подуровня состояния  $S_1$  с  $\nu_{кол} = 376$  см<sup>-1</sup>. При 15 К этот подуровень практически не заселяется в результате быстрой колебательной релаксации в состоянии  $S_1$ .

### 3.9. Другие ароматические и гетероароматические молекулы

Исследовался также внутренний эффект тяжелого атома в молекулах производных антрахинона (рис. 13), где фотофизика осложняется наличием  $n$ -электронов атомов О карбонильных групп (см. [84] и ссылки там). В работе [84] показано, что введение атома хлора или брома в  $\beta$ -положение молекулы антрахинона слабо влияет на фосфоресценцию (77 К), которая остается принадлежащей к типу  $^3(n, \pi^*) \rightarrow S_0$  (слабое влияние тяжелых атомов на  $(n, \pi^*)$ -фосфоресценцию известно давно). В противоположность этому в случае  $\alpha$ -замещения одним или двумя атомами хлора или брома (включая смешанное, хлор–бром), фосфоресценция тушится ( $\varphi_F$  и  $\tau_F$  уменьшаются примерно в 100 раз), а спектр размывается. Авторы объясняют такие изменения непланарностью, возникающей вследствие стерических взаимодействий между атомами О и Hal. При этом отмечается внутренний эффект тяжелого атома — величины  $k_F$  и  $k_{TS}$  пропорциональны  $\sum \zeta^2$  по атомам Н, С, О,

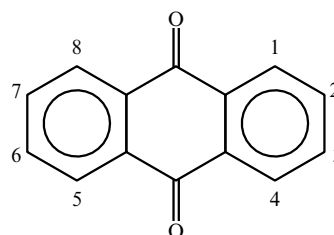


Рис. 13. Структура антрахинона и нумерация положений.

<sup>3</sup> Не указано, впрочем, какие атомы учитывались, по-видимому, только периферийные, а для метилпроизводного — атом углерода метильной группы.

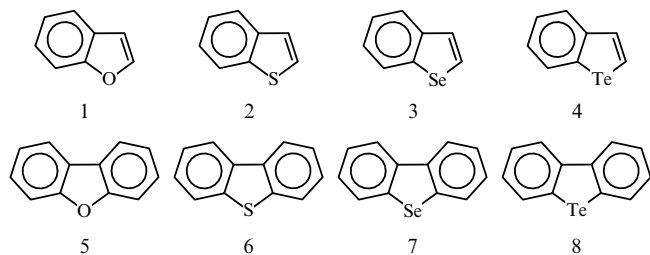


Рис. 14. Структуры бензо- и дибензопроизводных фурана (1,5); тиофена (2,6); селенофена (3,7) и теллуорофена (4,8) соответственно.

Cl и Br. К выводам авторов [84] следует добавить, что проявлению внутреннего эффекта тяжелого атома в данном случае должно способствовать перекрывание электронных облаков атомов O и NaI.

Несколько особый случай внутрикольцевого эффекта тяжелого атома, т.е. влияния на фотофизику молекул тяжелого атома, включенного в цикл гетероароматического соединения, изучен в работах Цандера [85, 86]. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства бензо- и дибензопроизводных фурана, тиофена, селенофена и теллуорофена [85] (рис. 14), а также производных дибензоперилена, содержащих группировку типа фурана, тиофена и селенофена [86]. В ряду O—S—Se—Te наблюдается выраженный внутренний эффект тяжелого атома. Результаты интерпретированы на основе формулы

$$k_p = B \left( \sum_k c_k^2 \zeta^2 \right), \quad (37)$$

где  $c_k$  — хьюкелевский коэффициент ВЗМО родственной карбоциклической молекулы (стирол, дифенил, дибензоперилена) для углеродного атома  $k$ , с которым непосредственно связан тяжелый гетероатом (таких атомов два).

Несмотря на то, что формула (37) не имеет теоретического обоснования<sup>4</sup>, экспериментальные точки в координатах  $\lg k_p$ ,  $\lg K$ , где  $K = \sum_i c_i^2$ , очень хорошо укладываются на прямую с углом наклона  $45^\circ$ , причем как для бензо-, так и для дибензопроизводных — на одну прямую. Более того, несколько хуже, но неплохо такая же зависимость получается для  $k_{TS}$ . Еще хуже (с большим разбросом) коррелируют значения  $k_p$  и  $k_{TS}$ . То, что точки в логарифмических координатах ложатся на одну прямую, означает, что величина  $B$  для разных классов соединений одинакова, т.е., по-видимому, формула (37) в данном случае справедлива. Пропорциональность вероятности  $k_p$  величине  $\zeta^2$  не удивительна.

Для производных дибензоперилена [86] указанная зависимость тоже линейна, но прямая сдвинута вверх,

<sup>4</sup> Ссылка дается на монографию [1], но там формула для случая, когда актуально спин-орбитальное взаимодействие только на одном (тяжелом) атоме, имеет иной вид

$$\langle S_p | H_{SO} | T_1 \rangle = \frac{c_{r\mu K}^* c_{svK}(\zeta_{(\mu\nu)K})}{2},$$

где коэффициенты  $c$  относятся к самому тяжелому атому K,  $r$  и  $s$  — номера актуальных МО,  $\mu$  и  $\nu$  — номера АО,  $S_p$  — "возмущающее" (perturbing) синглетное состояние. При обсуждении конкретного примера в [1] допускается, что эти коэффициенты могут быть пропорциональны коэффициентам ЛКАО на соседних атомах углерода.

т.е. величина  $B$  больше, что может быть связано с возрастанием  $k_{TS}$  вследствие понижения уровня  $T_1$ .

Внутренний эффект тяжелого атома в молекулах с частично изолированными сопряженными системами исследовался Галливаном [87] для 1-галогенфенилнафталинов. Было исследовано одно *para*-производное (хлор) и три *ortho*-производных (хлор, бром, йод). Введение атома хлора в *para*-положение фенила приводит к небольшим изменениям в спектрах флуоресценции и сокращению  $\tau_T$  на  $\sim 40\%$ , т.е. к слабому эффекту тяжелого атома. В случае *ortho*-хлорпроизводного наблюдается, наоборот, возрастание  $\tau_T$  и спектр фосфоресценции смещается в сторону незамещенного нафталина (гипсохромно). Автор объясняет это стерическими эффектами, т.е., очевидно, поворотом фенильного кольца и ослаблением сопряжения его с нафталиновым. Замена атома хлора атомами брома и йода дает заметный эффект тяжелого атома, но он слабее, чем у соответствующих 1-галогеннафталинов в 25 раз, судя по сокращению  $\tau_T$ . Следует отметить, что не наблюдается заметного усиления 0–0-перехода в спектре фосфоресценции у йодпроизводного, чего можно было бы ожидать при расположении атома галогена вне плоскости нафталинового кольца вследствие указанного поворота фенильной группы.

Здесь уместно отметить, что при исследовании возбуждения молекул монокинетическими пучками электронов для хелатов европия было обнаружено возрастание потерь энергии электронов в области между полосами  $S_1 \leftarrow S_0$  и  $S_2 \leftarrow S_0$  оптического спектра поглощения при введении в лиганд атомов Br и I; этот эффект приписан усилению интеркомбинационных переходов  $T_i \leftarrow S_0$  под влиянием тяжелых атомов [88, 89].

## 4. Внутренний эффект тяжелого атома в молекулах порфиринов и металлопорфиринов

### 4.1. О фосфоресценции тетрапиррольных пигментов

Интересны проявления внутреннего эффекта тяжелого атома в случае тетрапиррольных пигментов — порфиринов, хлоринов, фталоцианинов и др. В тетрапиррольном макроцикле тяжелый атом может находиться и в центре (атом металла), и на периферии. Класс тетрапирролов привлекает значительное внимание исследователей по ряду причин и, прежде всего, в связи с биологической важностью молекул данного типа (структуры показаны на рис. 15).

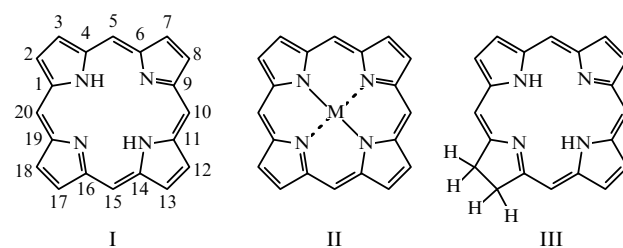


Рис. 15. Структурные формулы тетрапирролов. I — порфин, II — металлопорфин, III — хлорин (дигидропорфин). Разнообразные порфирины и хлорины отличаются от I и III присутствием органических радикалов в положениях 2,3,...,17,18 пиррольных колец и 5,10,15,20 метиновых мостиков (*мезо*-положения).

Несмотря на то, что фосфоресценция металлопорфиринов и металлохлоринов, включая хлорофилл *b*, известна с 1947 г. [90, 91], только в работе Беккера и Каша 1955 года [92] отмечена роль центрального атома металла как спин-орбитального возмущающего фактора. В дальнейшем Беккер и Аллисон систематически изучали влияние природы металла на фосфоресценцию металлопорфиринов [93–95] (на примере комплексов диметилового эфира мезопорфирина IX). Было показано, что у комплексов с заполненными *d*-оболочками металлов имеет место внутренний эффект тяжелого атома:  $\tau_T$  сокращается с ростом  $Z$  металла,  $\varphi_F$  уменьшается,  $\varphi_P$  может возрастать. Оптимальным соотношением выходов флуоресценции и фосфоресценции обладают цинковые комплексы. Для комплексов переходных металлов фотофизика сложнее. Многие из них вообще не люминесцируют. Важным результатом было обнаружение у практически нефлуоресцирующих комплексов Pd и Pt интенсивной фосфоресценции. Позднее было показано, что  $\varphi_P$  для комплексов Pd- и Pt-этиопорфирина I равен соответственно 0,5 и 0,9 [96]. Для сравнения — у Zn-этиопорфирина  $\varphi_P = 0,07$  [97].

Мы не будем останавливаться на общих вопросах фотофизики молекул металлопорфиринов, поскольку они достаточно подробно освещены в монографической литературе [98–100]. Отметим лишь два момента.

1. Воспроизводимые данные о спектрах фосфоресценции свободных оснований порфиринов и их комплексов с легкими металлами (Mg, Al) были получены лишь в 1974 г. [101, 102]. Ранее, в 1973 г., были получены воспроизводимые данные о положении 0–0-полосы в спектрах фосфоресценции хлорофилла *a* и феофитинов<sup>5</sup> *a* и *b* (для хлорофилла *b* данные [91] не были подтверждены — вместо 860–890 нм получено 920–930 нм) [103, 104]. Впрочем, позже о полных скорректированных спектрах фосфоресценции хлорофиллов, феофитинов и их близких аналогов было сообщено в работе [105].

2. Принципиально важный результат опубликован в работе Гуриновича, Пацко, Соловьева и Шкирман [106], где найдено, что фосфоресценция Zn- и Cu-порфиринов имеет степень поляризации, близкую к 1/7, и не зависит от  $\lambda_{\text{возб}}$ . Это означает, что осциллятор фосфоресценции плоский. Для Mg-порфина и Mg-мезо-тетрафенилпорфина (MgТФП) было показано наличие неплоской составляющей осциллятора фосфоресценции [107]. Поскольку для Zn-порфиринов симметрии  $C_{2v}$ , например Zn-хлоринов, поляризация фосфоресценции  $P_P^{00}$  достигает  $-1/3$  и осциллятор фосфоресценции ориентирован в плоскости молекулы [108], можно утверждать, что правила отбора для спин-орбитального взаимодействия в случае цинковых комплексов порфиринов выполняются строго. Отсюда следует, что как в случае симметрии  $D_{4h}$  ( $P_P^{00} \cong 1/7$ ), так и в случае симметрии  $C_{2v}$  ( $P_P^{00} \cong -1/3$ ) имеет место смешивание  $T_1$ -состояния  $^3(\pi, \pi^*)$  с синглетными  $^1(\pi, \pi^*)$ -состояниями, что, казалось бы, противоречит общим свойствам плоских  $\pi$ -электронных систем (см. выше). Разрешение этого противоречия состоит в том, что в спин-орбитальном взаимодействии могут участвовать *d*-орбитали атома Zn, для которых одно-

центровые интегралы не равны нулю (о роли экстралигандов см. ниже).

В дальнейшем изложении основное внимание уделено влиянию на фотофизику молекул тяжелых атомов галогенов, ковалентно присоединенных к порфириновым молекулярным системам.

## 4.2. Фотофизика молекул галогенфенилпорфиринов

**4.2.1. Люминесценция пара-галогензамещенных тетрафенилпорфина и тетрафенилхлорина и их металлокомплексов.** В работах нашей лаборатории [109, 110] было обнаружено, что присоединение тяжелых атомов галогенов к пара-положениям фенильных групп молекул мезо-тетрафенилпорфина ( $H_2ТФП$ ) и его металлокомплексов существенно влияет на фотофизику порфиринового макроцикла. Это положило начало серии работ по исследованию внутреннего эффекта тяжелого атома в порфириновых молекулах. Рассмотрим их результаты последовательно, начиная со [109, 110].

В работах [109, 110] изучались спектрально-люминесцентные свойства пара-галогенпроизводных  $H_2ТФП$  и их комплексов с Mg и Zn, в которых тяжелые атомы галогенов отделены от основной сопряженной системы фенильными группами. Будем сокращенно обозначать названия таких соединений по типу  $H_2ТФП-(n-Cl)_4$ . Несмотря на то, что вследствие некомпланарности бензольных колец с порфириновыми атомами галогенов в значительной степени изолированы от сопряженной системы хромофора, обнаружено значительное внутримолекулярное возмущение интеркомбинационных переходов, приводящее к тушению флуоресценции и сокращению времени жизни триплетного состояния. Детально проанализирована фосфоресценция металлокомплексов и показано, что вероятность  $k_P$  увеличивается с ростом  $Z_{\text{Hal}}$  за счет усиления вибронной полосы фосфоресценции. Сделано заключение, что синглетный характер передается триплетному состоянию  $T_1$  через промежуточный триплетный уровень, т.е. возрастание  $k_P$  обусловлено эффектами второго порядка.

Авторы [111] расширили круг исследуемых объектов, добавив мезо-тетрафенилхлорин ( $H_2ТФХ$ ) и его пара-галогенпроизводные (Cl, Br, I), и изучили спектральные, энергетические и кинетические характеристики фосфоресценции свободных оснований. Спектры флуоресценции и фосфоресценции пара-галогенпроизводных  $H_2ТФП$  обнаруживают зависимость от природы атома галогена: с увеличением атомного номера галогена вибронная полоса усиливается по отношению к 0–0-полосе. Для пара-галогенпроизводных  $H_2ТФХ$  галогензамещение слабо влияет на относительную интенсивность полос в спектрах флуоресценции и фосфоресценции. Положение 0–0-полос в спектрах флуоресценции ( $S_1$ -уровень) и фосфоресценции ( $T_1$ -уровень) для галогенпроизводных и  $H_2ТФП$ , и  $H_2ТФХ$  практически не зависит от природы галогена, и S–T-интервал сохраняется. Вместе с тем усиление вибронной полосы в спектре фосфоресценции свободных оснований бром- и йодпроизводных значительно слабее, чем у MgТФП и ZnТФП, исследованных в работах [109, 110].

С увеличением атомного номера галогена  $\varphi_F$  для  $H_2ТФП$  и  $H_2ТФХ$  и их пара-галогенпроизводных падает (у  $H_2ТФП-(n-I)_4$  почти в 30 раз по сравнению с  $H_2ТФП$  и у  $H_2ТФХ-(n-I)_4$  в 16 раз по сравнению с  $H_2ТФХ$ ), а  $\varphi_P$  возрастает (у  $H_2ТФП-(n-I)_4$  в 16 раз по сравнению с

<sup>5</sup> Хлорофиллы *a*, *b* и др. являются магний-хлоринами сложного строения, а соответствующие безметалльные соединения называются феофитинами.

$\text{H}_2\text{TФП}$  и у  $\text{H}_2\text{TФХ}-(n-1)_4$  в 64 раза по сравнению с  $\text{H}_2\text{TФХ}$ ). Следует отметить, что  $\varphi_F$  в ряду  $\text{H}_2\text{TФП}$  и его галогенпроизводных уменьшается быстрее, чем возрастает их  $\varphi_P$ , а в ряду  $\text{H}_2\text{TФХ}$  и его галогенпроизводных — наоборот. Время жизни флуоресценции ( $\tau_F$ ) для  $\text{H}_2\text{TФП}$  и  $\text{H}_2\text{TФХ}$  и их галогенпроизводных сокращается по мере роста  $Z_{\text{Hal}}$  пропорционально уменьшению  $\varphi_F$ , так что вероятность флуоресценции  $k_F$  практически не изменяется, что было отмечено ранее для металлокомплексов галогенпроизводных  $\text{H}_2\text{TФХ}$  в [112].

Вероятности  $k_{ST}$  и  $k_P$  (при расчете принималось  $\varphi_F + \varphi_T = 1$ , что было обосновано для  $\text{H}_2\text{TФП}$  и его металлокомплексов в [109, 110]) резко возрастают при введении тяжелых атомов галогенов в *para*-положения фенильных групп (у  $\text{H}_2\text{TФП}-(n-1)_4$   $k_{ST}$  в 32 раза больше, чем у  $\text{H}_2\text{TФП}$ , а у  $\text{H}_2\text{TФХ}-(n-1)_4$  в 20 раз больше, чем у  $\text{H}_2\text{TФХ}$ ). Возрастание  $k_P$  лишь частично связано с усилением вибронной полосы спектра фосфоресценции в отличие от металлокомплексов  $\text{H}_2\text{TФП}$  [110].

На основании анализа результатов эксперимента сделан вывод, что влияние тяжелых атомов галогенов на фотофизику молекул исследованных свободных оснований обусловлено смешиванием синглетных и триплетных состояний макроцикла в первом порядке теории возмущений.

Этот вывод был подтвержден результатами спектрально-поляризационных исследований фосфоресценции *para*-галогенпроизводных  $\text{H}_2\text{TФП}$  и  $\text{H}_2\text{TФХ}$  [113]. По мере возрастания атомного номера галогена происходит трансформация поляризационного спектра фосфоресценции, свидетельствующая о возрастании плоских составляющих трехмерного осциллятора фосфоресценции. В случае  $\text{H}_2\text{TФП}$  введение тяжелых атомов галогенов в *para*-положения бензольных колец усиливает запрещенную для симметрии  $D_{2h}$   $Y$ -компоненту в большей степени, чем разрешенную  $X$ -компоненту. А в случае  $\text{H}_2\text{TФХ}$  под действием тяжелых атомов преимущественно усиливается разрешенная для симметрии  $C_{2v}$   $X$ -компонента. Наблюдаемые закономерности интерпретированы с учетом низкой симметрии исследованных молекул, связанной с непланарным расположением бензольных колец относительно плоскости макроцикла.

Сравнение данных для галогенпроизводных  $\text{H}_2\text{TФП}$  и  $\text{H}_2\text{TФХ}$  [111] показывает, что гидрирование пиррольного кольца не оказывает существенного влияния на внутренний эффект тяжелого атома. У производных  $\text{H}_2\text{TФХ}$  тяжелые атомы несколько слабее влияют на  $k_{ST}$  и несколько сильнее — на  $1/\tau_P$ , а влияние на  $k_P$  примерно одинаково, если не считать того, что у незамещенного  $\text{H}_2\text{TФХ}$   $k_P$  очень мало и при переходе к хлорпроизводному сильно возрастает. Однако, если учесть, что интенсивность длинноволновой полосы поглощения  $S_1 \leftarrow S_0$ , обозначаемой обычно  $Q_1(0,0)$ , у хлоринов больше, а примесь состояния  $S_1(^1Q_1)$  в значительной мере определяет вероятность перехода  $T_1 \rightarrow S_0$ , можно утверждать, что смешивание состояний  $S_1$  и  $T_1$  у галогенпроизводных  $\text{H}_2\text{TФХ}$  слабее, чем у производных  $\text{H}_2\text{TФП}$ . Определенную роль в этом могут играть стерические факторы, приводящие к тому, что два бензольных кольца молекулы  $\text{H}_2\text{TФХ}$ , соседние с гидрированным пиррольным кольцом, перпендикулярны плоскости макроцикла.

#### 4.2.2. Взаимная компенсация спин-орбитальных возмущений, вносимых атомами галогена и металла. Люминесцен-

ция свободных оснований и цинковых комплексов мезо-тетраарилпорфиринов, содержащих атомы галогенов в *para*-, *meta*- и *ortho*-положениях фенилов, исследована в работе Куимби и Лонго [114]. Тушение флуоресценции (особенно сильное в случае *ortho*-замещения у свободных оснований) объяснено усилением интеркомбинационных переходов  $S_1 \rightsquigarrow T_n$ . Наблюдаемое понижение интенсивности 0–0-полос поглощения и флуоресценции Zn-производных при *ortho*-галогензамещении, как и в случае свободных оснований, объяснено стерическими взаимодействиями атома галогена с пиррольными кольцами и, как следствие, повышением ВЗМО  $a_{1u}$  порфиринового макроцикла. Для  $\text{ZnTФП}-(o\text{-Cl})_4$  было обнаружено уменьшение вероятности интеркомбинационной конверсии в сравнении с незамещенным  $\text{ZnTФП}$  и дано предположительное объяснение (в примечании — по идее рецензента статьи М. Гоутермана), что наблюдаемое уменьшение обусловлено деструктивной интерференцией составляющих матричного элемента оператора спин-орбитального взаимодействия, принадлежащих атому металла и атомам хлора в *ortho*-положениях. Отмечено, что фосфоресценцию свободных оснований зарегистрировать не удалось.

Спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики *para*-, *meta*-, *ortho*-хлор- и *ortho*-бромпроизводных  $\text{H}_2\text{TФП}$ , а также их комплексов с Zn, Pd и In подробно исследованы в работе [115]. Прослежено влияние положения атома галогена в фенильной группе на вероятности излучательных и безызлучательных переходов из  $S_1$  и  $T_1$  состояний. Существенное усиление эффекта тяжелого атома в случае *ortho*-замещения объяснено эффективным смешиванием синглетных ( $\pi, \pi^*$ )-состояний с состоянием  $T_1$  под влиянием тяжелого атома. Для выяснения возможности взаимной компенсации вкладов спин-орбитального взаимодействия были специально синтезированы комплексы  $\text{H}_2\text{TФП}$  и  $\text{H}_2\text{TФП}-(o\text{-Cl})_4$  с  $\text{In}(\text{OH})$ . Найдено, что эффект возгорания флуоресценции при введении атомов хлора значительно сильнее у индиевых комплексов ( $\varphi_F$  возрастает в 5 раз), чем у цинковых. Сделан вывод о различии знаков составляющих матричного элемента оператора спин-орбитального взаимодействия, принадлежащих атому металла и атомам хлора в *ortho*-положениях. В этой работе впервые зарегистрированы спектры фосфоресценции  $\text{H}_2\text{TФП}$  и его галогенпроизводных.

В развитие работы [115] авторы [112] исследовали цинковые и индиевые комплексы галогенпроизводных  $\text{H}_2\text{TФХ}$ , у которого вследствие гидрирования пиррольного кольца повышена вероятность излучательного  $S_1 \rightarrow S_0$  перехода. Энергетические и временные характеристики люминесценции в значительной степени зависят как от положения атома хлора в фенильной группе, так и от атомного номера металла, введенного в центр молекулы. Переход от  $\text{ZnTФХ}$  к  $\text{ZnTФХ}-(n\text{-Cl})_4$  уменьшает квантовый выход флуоресценции в 1,3 раза, а переход к  $\text{ZnTФХ}-(o\text{-Cl})_4$ , наоборот, увеличивает  $\varphi_F$  почти в 2 раза. Переход от  $\text{In}(\text{OH})\text{TФХ}$  к  $\text{In}(\text{OH})\text{TФХ}-(o\text{-Cl})_4$  также увеличивает  $\varphi_F$ , но значительно меньше — в 1,4 раза. Время жизни флуоресценции изменяется параллельно с изменением  $\varphi_F$  таким образом, что  $k_F$  практически не изменяется, т.е. наблюдаемые эффекты обусловлены различиями в вероятности интерконверсии  $k_{ST}$ . Величина  $k_{ST}$  сильно зависит от положения атома хлора в фенильной группе и при переходе от  $\text{ZnTФХ}$  к

$\text{ZnTfX}-(o\text{-Cl})_4$  уменьшается в 2 раза. При замене Zn на In вероятность  $k_{\text{ST}}$  увеличивается почти на порядок, а *орто*-хлорзамещение в индиевом комплексе уменьшает  $k_{\text{ST}}$  в 1,4 раза.

Результаты работы [112] подтвердили существование интерференционного эффекта, описанного в работе [115]. По данным работы [115] переход от цинкового комплекса к индиевому сопровождался значительным усилением эффекта, что, собственно, и послужило доказательством его истинности. Из экспериментальных данных работы [112] следует, что в случае  $\text{ZnTfX}-(o\text{-Cl})_4$  проявление интерференции спин-орбитальных возмущений, вносимых атомом металла и атомами хлора, более заметно, чем у индиевого комплекса. Такое отличие  $\text{H}_2\text{TfX}$  от  $\text{H}_2\text{TfP}$  не принципиально, а означает лишь, что в случае  $\text{H}_2\text{TfX}-(o\text{-Cl})_4$  вклад атомов Cl в величину  $k_{\text{ST}}$  меньше, чем у  $\text{H}_2\text{TfP}-(o\text{-Cl})_4$ . Более того, эта особенность  $\text{H}_2\text{TfX}$  дает новое подтверждение существования эффекта, поскольку при изменившихся соотношениях спин-орбитальных возмущений общая картина сохраняется.

На примере металлокомплексов *пара*-бромпроизводного  $\text{H}_2\text{TfP}$  с Zn, In и Pd показано, что взаимная компенсация спин-орбитальных возмущений имеет место не только для *орто*-галогенпроизводных  $\text{H}_2\text{TfP}$ , но и для *пара*-галогенпроизводных [116]. Введение атомов Br в цинковый комплекс  $\text{H}_2\text{TfP}$  уменьшает  $\phi_{\text{F}}$  на порядок, а у комплекса с более тяжелым атомом индия — всего лишь вдвое, причем  $\phi_{\text{F}}$  у  $\text{In}(\text{OH})\text{TfP}-(n\text{-Br})_4$  ненамного ниже, чем у  $\text{ZnTfP}-(n\text{-Br})_4$ . У незамещенных соединений  $\phi_{\text{F}}$  уменьшается в 4,4 раза при переходе от Zn к In. В случае комплексов с атомом палладия, который является очень сильным спин-орбитальным возмущающим фактором, наблюдается даже рост  $\phi_{\text{F}}$  при введении атомов брома. Впрочем, при этом уменьшается и синглет-триплетный интервал. Возможно, что изменяется также положение уровня  $\text{T}_2$ , переход на который вносит значительный вклад в интеркомбинационную конверсию; выход из "резонанса" этого уровня может полностью или частично отвечать за возгорание флуоресценции. В случае индиевых комплексов такое объяснение не проходит, поскольку спектры флуоресценции и фосфоресценции мало смещаются при бромировании.

Введение атомов брома слабо влияет на спектры люминесценции металлокомплексов. Более заметно изменяются энергетические характеристики (у индиевого комплекса). Величина  $k_{\text{P}}$  у  $\text{In}(\text{OH})\text{TfP}$  мала, а при введении атома брома она резко возрастает; полученные значения  $k_{\text{P}}$  сопоставимы с данными для свободного основания. У  $\text{PdTfP}$  величина  $k_{\text{P}}$  при введении атомов брома тоже возрастает, но значительно слабее. В противоположность этому у цинкового комплекса  $k_{\text{P}}$  увеличивается при бромировании только за счет усиления полосы 0–1 спектра фосфоресценции, и значение  $k_{\text{P}}$  у  $\text{ZnTfP}-(n\text{-Br})_4$  в 2 раза меньше, чем у  $\text{In}(\text{OH})\text{TfP}-(n\text{-Br})_4$ . По-видимому, влияние атомов брома ослабляется влиянием атомов цинка, т.е. и в этом случае имеет место деструктивная интерференция спин-орбитальных возмущений.

Вывод о возможности взаимной компенсации вкладов в дипольный момент 0–0-перехода  $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$  был недавно сделан в работе [117] на основании прямого расчета методом теории возмущений по [118] для хлорпроизводных дибензо-*пара*-диоксина. Установлено, что

для  $Y$ -компоненты оператора  $H_{\text{SO}}$  (ось  $Y$  — вдоль длинной оси молекулы) вклады атомов хлора в момент перехода разные для положений  $\alpha$  и  $\beta$ . Поэтому, например, момент перехода больше у  $\beta$ -тетрахлорпроизводного, чем у  $\alpha\beta$ -тетрахлорпроизводного и октахлорпроизводного. Работа продолжила серию ряда интересных публикаций той же группы авторов по квазилинейчатым спектрам фосфоресценции *пара*-диоксина и его производных (опасных экотоксикантов) [119–123]. Мы включили ее все же в данный раздел, а не в предыдущий, поскольку по вопросу о компенсационном эффекте она перекликается с нашими более ранними публикациями.

Необходимо отметить, что в работе [117] получен еще один существенный результат. В расчете учитывалось не только взаимодействие состояния  $\text{T}_1$  с возбужденными синглетными состояниями, но и взаимодействие состояния  $\text{S}_0$  с триплетными состояниями, которым часто пренебрегают. При этом найдено, что вклад второго механизма больше.

Необходимо подчеркнуть, что эффекты взаимной компенсации вкладов в спин-орбитальное взаимодействие по типу деструктивной интерференции могут иметь достаточно широкое распространение. Например, ими можно объяснять специфические особенности производных фенантрена, найденные в работе [43] (см. раздел 3.4).

В заключение данного раздела отметим, что влияние молекулярной структуры, в частности галогензамещения по различным положениям фенильной группы  $\text{H}_2\text{TfP}$ , на тушение триплетных состояний порфиринов молекулярным кислородом изучено в работе [124]. При увеличении атомного номера галогена, введенного в *пара*-положения фенила, повышается квантовый выход образования синглетного кислорода, что связано с ростом квантового выхода интерконверсии. Однако при этом атомный номер галогена в *пара*-положении фенила практически не влияет на константу тушения возбужденных состояний молекулярным кислородом ( $k$ ), что объяснено слабым взаимодействием атомов галогенов, находящихся в *пара*-положении фенилов, с  $\pi$ -электронной системой порфиринового макроцикла. Введение атомов галогенов в *орто*-положения фенила приводит к падению константы тушения  $k$ . В результате сделан вывод, что приближение атома галогена к сопряженной системе порфирина увеличивает потенциал окисления, т.е. константа  $k$  чувствительна не столько к атомному номеру галогена (изменению спин-орбитального взаимодействия), сколько к положению этого галогена в фенильном кольце относительно сопряженной системы молекулы порфирина.

#### 4.3. Эффект тяжелого атома у порфиринов с галогензамещением по пиррольным кольцам

В работе [125] исследованы спектрально-люминесцентные свойства галогенпроизводных дейтеропорфирина IX и их цинковых комплексов, у которых атомы галогенов непосредственно присоединены к сопряженной системе порфиринового макроцикла (в 3,8-положения пиррольных колец, по старой номенклатуре — это 2,4-положения).

Присоединение атомов галогенов к пиррольным кольцам увеличивает вероятности интеркомбинационных переходов значительно сильнее (в пересчете на один атом галогена), чем в случае *пара*-галогенпроизводных

$\text{H}_2\text{TФП}$ , и сравнимо с влиянием *орто*-галогензамещения в  $\text{H}_2\text{TФП}$ . Для цинковых комплексов обнаружена существенная трансформация спектров флуоресценции с увеличением атомного номера галогена, обусловленная усилением вибронных полос с частотами  $\sim 150$  и  $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ . Увеличение вероятности  $k_F$  объяснено, как и в случае *пара*-галогенпроизводных  $\text{H}_2\text{TФП}$ , эффектами второго порядка, связанными с электронно-колебательными взаимодействиями.

При исследовании бромпроизводных октаэтилпорфина ( $\text{H}_2\text{ОЭП}$ ) — 2-бром-3,7,8,12,13,17,18-гептаэтилпорфина ( $\text{H}_2\text{-I}$ ) и 2,12-дибром-3,7,8,13,17,18-гексаэтилпорфина ( $\text{H}_2\text{-II}$ ), — в которых тяжелые атомы брома находятся в  $\beta$ -положениях пиррольных колец и непосредственно связаны с сопряженной системой порфиринового макроцикла [126], отмечена возможность конструктивной интерференции вкладов от двух атомов брома в спин-орбитальное взаимодействие. В исследованных молекулах имеет место достаточно сильный внутренний эффект тяжелого атома: при введении атомов брома резко сокращаются времена жизни возбужденных состояний  $S_1$  и  $T_1$ , падает выход флуоресценции; причем влияние одного атома брома в молекуле  $\text{H}_2\text{-I}$  на вероятности  $k_{TS}$  и  $k_{ST}$  сопоставимо с влиянием четырех атомов брома у  $\text{H}_2\text{TФП-(n-Br)}_4$ . Выход флуоресценции при введении одного атома брома в молекулу  $\text{H}_2\text{ОЭП}$  уменьшается приблизительно пропорционально сокращению  $\tau_T$ , а при введении второго атома брома несколько повышается. Данные для  $\text{H}_2\text{-II}$  хорошо соответствуют полученным в [125] для 3,8-дибромдейтеропорфирина IX. Для безызлучательных интеркомбинационных переходов  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  и  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  в [126] показана неаддитивность внутреннего эффекта тяжелого атома при введении второго атома брома, что и интерпретировано как конструктивная интерференция спин-орбитальных возмущений (все они входят в выражение для матричного элемента с одинаковым знаком).

Необходимо отметить, что некоторые фотофизические параметры  $\text{H}_2\text{-I}$  и  $\text{H}_2\text{-II}$  исследовались параллельно в работе [127] (только при комнатной температуре). В целом картина сильного внутреннего эффекта тяжелого атома получается одинаковой, но имеются количественные расхождения с данными работы [126], что, в основном, связано с использованными в [127] значениями  $\varphi_F$  и  $\varphi_T$  для эталона —  $\text{H}_2\text{ОЭП}$ .

#### 4.4. Влияние на фотофизику металлопорфиринов тяжелых атомов галогенов — ацидолигандов

Поскольку эффект тяжелого атома отчетливо проявляется при достаточном удалении тяжелых атомов галогенов от порфиринового макроцикла (у *пара*-галогенпроизводных  $\text{H}_2\text{TФП}$ ), можно было ожидать, что присоединение галогена к самому центру молекулы металлопорфирина в качестве так называемого ацидолиганда должно дать заметный эффект. Исследование люминесценции комплексов этиопорфирина I ("этио") с алюминием:  $\text{AlCl-этио}$ ,  $\text{AlBr-этио}$ ,  $\text{AlI-этио}$  дало, однако, отрицательный результат — фотофизические характеристики не зависели от природы атома галогена [128]. Этот результат, как теперь ясно, ошибочный. Причиной ошибки было использование хроматографии для очистки комплексов. В настоящее время установлено (см., например, [129]), что при хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ацидолиганды замещаются на группу  $\text{ОН}$ . Более того,

показано, что  $\text{Br-}$  и  $\text{I-}$ ацидолиганды особо лабильны (см. ниже).

Существенное влияние тяжелых атомов галогенов как ацидолигандов было показано Гоутерманом, Шварцем, Смитом и Долфином [130] для комплексов порфиринов с элементами IV группы. Для насыщения валентности 4 такие комплексы присоединяют два ацидолиганда с обеих сторон плоскости макроцикла, что приводит к расположению атома металла в этой плоскости [131]. В работе [130] исследовались комплексы:  $\text{SiCl}_2\text{-ОЭП}$ ,  $\text{GeCl}_2\text{-ОЭП}$ ,  $\text{SnCl}_2\text{-ОЭП}$ ,  $\text{SnF}_2\text{-этио}$ ,  $\text{SnCl}_2\text{-этио}$ ,  $\text{SnBr}_2\text{-этио}$ ,  $\text{SnI}_2\text{-этио}$  и некоторые другие, в том числе  $\text{SnCl}_2\text{-ТФП}$ . В спектроскопии порфиринов известно, что электронная структура и связанные с ней свойства металлокомплексов  $\text{H}_2\text{ОЭП}$  и этиопорфирина I очень близки, что подтверждается в [130] идентичностью результатов, полученных для  $\text{SnCl}_2\text{-ОЭП}$  и  $\text{SnCl}_2\text{-этио}$ . Это означает, что можно рассматривать указанные выше комплексы как комплексы одного и того же порфирина, а все различия связывать только с состоянием центральной части молекулы — атома металла и двух ацидолигандов. Следует подчеркнуть в связи со сказанным выше о комплексах алюминия, что в работе [130] специально отмечается исключительная лабильность  $\text{Br-}$  и  $\text{I-}$ ацидолигандов — в растворителях, содержащих спиртовые или эфирные группы, происходит их диссоциация, а прямой синтез из  $\text{SnBr}_2$  и  $\text{SnI}_2$  дал  $\text{Sn(OH)}_2$ -комплексы (для исследования  $\text{SnBr}_2\text{-этио}$  и  $\text{SnI}_2\text{-этио}$  получали встряхиванием хлороформового раствора  $\text{Sn(OH)}_2\text{-этио}$  с 6М  $\text{HBr}$  или 6М  $\text{HI}$  соответственно; хлороформовый слой отделяли и хранили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Измерение фотофизических параметров  $\varphi_F$ ,  $\varphi_P$ ,  $\varphi_F/\varphi_P$  и  $\tau_P \equiv \tau_T$  четко выявили внутренний эффект тяжелого атома в двух рядах:  $\text{SiCl}_2\text{-ОЭП}$  ( $Z_{\text{Si}} = 14$ ),  $\text{GeCl}_2\text{-ОЭП}$  ( $Z_{\text{Ge}} = 32$ ),  $\text{SnCl}_2\text{-ОЭП}$  ( $Z_{\text{Sn}} = 50$ ) (назовем этот ряд "ряд I") и  $\text{SnF}_2\text{-этио}$  ( $Z_{\text{F}} = 9$ ),  $\text{SnCl}_2\text{-этио}$  ( $Z_{\text{Cl}} = 17$ ),  $\text{SnBr}_2\text{-этио}$  ( $Z_{\text{Br}} = 35$ ),  $\text{SnI}_2\text{-этио}$  ( $Z_{\text{I}} = 53$ ) (ряд II). Изменения  $Z$  в этих двух рядах сопоставимы, и эксперимент показывает, что возмущение, вносимое ацидолигандом, сильнее, чем вносимое атомом металла.

О влиянии тяжелых атомов на фотофизические параметры для указанных рядов соединений можно судить по данным табл. 2. Следует отметить, что изменения спектров поглощения в этих рядах невелики: в ряду I небольшой батохромный сдвиг  $Q$ -полос отмечается для  $\text{SnCl}_2\text{-ОЭП}$ , причем интенсивность  $Q(0,0)$ -полосы в этом ряду убывает; в ряду II  $Q$ -полосы ведут себя аналогично, а для  $B$ -полосы (так называемой полосы  $\text{Core}$  — интенсивной полосы на границе видимой и УФ-областей) отмечается уширение с ростом  $Z_{\text{Hal}}$ , сопровождающееся уменьшением высоты в максимуме, т.е. сила

**Таблица 2.** Фотофизические параметры комплексов порфиринов с элементами IV группы при 77 К [130]

| Комплекс                    | $\varphi_F \times 10^2$ | $\varphi_P \times 10^2$ | $\varphi_P/\varphi_F$ | $\tau_P$ , мс |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------|
| $\text{SiCl}_2\text{-ОЭП}$  | 20                      | 1,8                     | 0,1                   | 95            |
| $\text{GeCl}_2\text{-ОЭП}$  | 7,4                     | 4,2                     | 0,6                   | 42            |
| $\text{SnCl}_2\text{-ОЭП}$  | 0,7                     | 6,8                     | 9,7                   | 30            |
| $\text{SnF}_2\text{-этио}$  | 0,9                     | 3,8                     | 4,3                   | 50            |
| $\text{SnCl}_2\text{-этио}$ | 0,7                     | 6,8                     | 9,7                   | 28            |
| $\text{SnBr}_2\text{-этио}$ | 0,3*                    | 3,5                     | 11,3                  | 6             |
| $\text{SnI}_2\text{-этио}$  | 0,02*                   | 0,4                     | 15,8                  | 1             |

\* Данные для 293 К.

осциллятора сохраняется (обозначение полос см. на рис. 36).

Из таблицы 2 хорошо видно отчетливое проявление внутреннего эффекта тяжелого атома, причем в ряду I величина  $\varphi_F$  более чувствительна, чем  $\tau_F$ , а в ряду II относительные изменения этих величин сопоставимы. Величина  $\varphi_F$  в ряду I возрастает, но не резко, а в ряду II сначала возрастает, затем убывает.

Для интерпретации наблюдаемых эффектов в [130] был выполнен расчет матричных элементов спин-орбитального взаимодействия с помощью расширенного метода Хюккеля (РМХ). Из теории спин-орбитального взаимодействия в молекулах металлопорфиринов [132] следует, что в смешивании нижних синглетных и триплетных ( $\pi, \pi^*$ )-состояний главную роль должны играть одноцентровые интегралы

$$\langle nd_{xz} | \zeta_M(r) I_z^M | nd_{yz} \rangle \equiv \frac{\zeta_M}{i}, \quad (38)$$

$$\langle np_x | \zeta_L(r) I_z^L | np_y \rangle \equiv \frac{\zeta_L}{i}, \quad (39)$$

вклад которых определяется взаимодействием нижней вакантной  $\pi$ -орбитали симметрии  $e_g$  с  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ -орбиталями атома металла и с  $p_x$ -,  $p_y$ -орбиталями атома лиганда, расположенного вблизи плоскости макроцикла. В формулах (38) и (39)  $\zeta_M(r) I_z^M$  — спин-орбитальное взаимодействие на атоме металла,  $\zeta_L(r) I_z^L$  — на атоме лиганда. Интеграл спин-орбитального взаимодействия, который авторы [130] обозначают  $Z$ , а мы, во избежание путаницы с зарядовым числом атома, будем обозначать  $\Omega$ , имеет вид

$$\Omega = -c_M^2 \zeta_M - 2c_L^2 \zeta_L, \quad (40)$$

где  $c_M$  и  $c_L$  — коэффициенты  $e_g$ -орбитали на металле и лиганде. Величины  $\zeta_M$  и  $\zeta_L$  определяются по атомным спектрам. Именно для расчета  $c_M$  и  $c_L$  использовался РМХ.

Для анализа экспериментальных данных известные соотношения фотофизики молекул были модифицированы с использованием предположения, что вероятности интеркомбинационных переходов пропорциональны  $\Omega^2$ :

$$k_F = B_F \Omega^2; \quad k_{ST} = A_{ST} \Omega^2; \quad k_{TS} = B_{TS} \Omega^2,$$

где  $A_{ST}$ ,  $B_F$  и  $B_{TS}$  — константы (вероятность  $k_F$  принимается постоянной на основании спектров поглощения, а  $k_{S_1S_0}$  (обозначается  $A_F$ ) — из общих соображений).

Получились следующие соотношения:

$$\varphi_F^{-1} - 1 = k_F^{-1} (A_F + \Omega^2 A_{ST}), \quad (41)$$

$$\tau_F^{-1} = \Omega^2 (B_F + B_{TS}), \quad (42)$$

$$\frac{\varphi_F}{\varphi_F} = \frac{\Omega^2 A_{ST} B_F}{k_F (B_F + B_{TS})}, \quad (43)$$

$$\frac{\varphi_F}{\varphi_F} \tau_F = \frac{A_{ST} B_F}{k_F (B_F + B_{TS})^2}. \quad (44)$$

Здесь необходимо отметить, что ко времени выполнения работы [130] в Институте физики АН БССР в нашей лаборатории [133–135] и лаборатории фотохимии [136, 137] для порфиринов и металлопорфиринов

было установлено, что  $\varphi_F + \varphi_T \approx 1$ , т.е. величиной  $k_{S_1S_0}$  можно пренебречь, что упрощает анализ фотофизических данных. Однако М. Гоутерман игнорировал эти результаты, опираясь на свои данные по определению  $\varphi_T$  методом импульсной калориметрии [138] (в частности, для  $\text{SnCl}_2$ -этио было получено значение  $\varphi_T = 0,57$ , т.е.  $\varphi_F + \varphi_T \approx 0,6$ ).

Сравнение теории с экспериментальными параметрами по (41)–(44) показывает следующее: 1) величина  $(\varphi_F/\varphi_F)\tau_F$  должна быть постоянной, но таковой не является. Заметим, что это неудивительно, поскольку для безызлучательных переходов, как показано выше, существенна роль ( $\sigma, \pi^*$ )- или ( $\pi, \sigma^*$ )-состояний, которая не связана с величиной  $\Omega$ ; 2) в ряду  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  предсказывается уменьшение  $\Omega$ , что явно противоречит результатам эксперимента; 3) для  $\text{SnBr}_2$  и  $\text{SnI}_2$ , наоборот, предсказываются слишком большие значения  $\Omega$ . Пункты 2 и 3 приводят авторов [138] к мягкой формулировке, что РМХ может недооценивать вклад металла и переоценивать вклад лиганда; этот вывод следовало бы, наверное, сформулировать более жестко. Для  $\text{SnCl}_2$ , например, вклад металла получается всего 5%, а если бы получалось около 50%, то возрастание  $\Omega$ , следующее из эксперимента, в ряду I:  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  стало бы понятным, по мнению авторов [130].

#### 4.5. Галогенпроизводные Zn-фталочианина

Близкородственными порфиринам являются фталочианины — синтетические красители, находящие важные и разнообразные применения в науке и технике. Галогензамещение широко применяется для модификации физико-химических свойств этих соединений. Тем не менее, насколько нам известно, имеется лишь одна публикация [139] по фотофизике молекул галогенфталочианинов.

В работе [139] для Zn-фталочианина (ZnФц) и его тетрагалогенпроизводных, содержащих по одному атому галогена в каждом изоиндолном кольце (рис. 16) определены фотофизические параметры дезактивации  $S_1$ -состояния, межмолекулярных ассоциативных процессов и взаимодействия с кислородом. Как и в случае галогенпорфиринов, здесь отчетливо проявляется внутренний эффект тяжелого атома — с ростом  $Z_{\text{Hal}}$  повышается вероятность интеркомбинационной конверсии, что проявляется в падении  $\varphi_F$  и сокращении  $\tau_F$ . Представляло интерес сравнить степень влияния тяжелых атомов на фотофизику у ZnФц и исследованных нами галогенпроизводных  $\text{H}_2\text{TФП}$ , молекулы которых также содержат по одному атому галогена в четырех

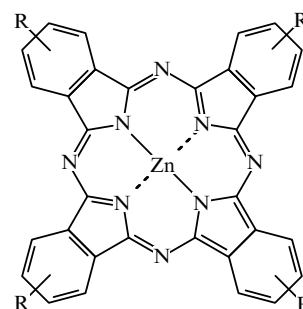


Рис. 16. Структура Zn-фталочианина и его галогенпроизводных ( $R = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

**Таблица 3.** Влияние атомов галогенов (Hal) на вероятность интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  ( $k_{ST}$ ) в молекулах ZnФц, ZnТФП и H<sub>2</sub>ТФП

| Hal | ZnФц [139]                             |     | ZnТФП [110]                            |       |         | H <sub>2</sub> ТФП [111]               |       |         |
|-----|----------------------------------------|-----|----------------------------------------|-------|---------|----------------------------------------|-------|---------|
|     | $\Delta k_{ST} \times 10^{-7}, c^{-1}$ | $r$ | $\Delta k_{ST} \times 10^{-7}, c^{-1}$ | $r_1$ | $r_1/r$ | $\Delta k_{ST} \times 10^{-7}, c^{-1}$ | $r_2$ | $r_2/r$ |
| H   | (11,6)                                 | —   | (44)                                   | —     | —       | (7)                                    | —     | —       |
| Cl  | 2,2                                    | 0,2 | 30,4                                   | 0,7   | 3,5     | 2,7                                    | 0,4   | 2,0     |
| Br  | 19                                     | 1,6 | 339                                    | 7,7   | 4,8     | 53                                     | 7,6   | 4,7     |
| I   | 54                                     | 4,6 | 774                                    | 17,6  | 3,8     | 238                                    | 34,0  | 7,4     |

Примечания. 1.  $r = \Delta k_{ST}^{Hal} / k_{ST}^H$  для ZnФц,  $r_1$  — то же для ZnТФП,  $r_2$  — то же для H<sub>2</sub>ТФП (опущен верхний индекс Hal при  $r, r_1, r_2$ ).  
2. Для H приведены значения  $k_{ST}^H$  (взяты в скобки). 3. Для ZnФц  $k_{ST}^H$  определен по данным работы [135].

фрагментах молекулы. С этой целью мы определили по данным [139] величины  $\Delta k_{ST}^{Hal} = k_{ST}^{Hal} - k_{ST}^H$  с помощью формулы

$$\Delta k_{ST}^{Hal} = \frac{1}{\tau_F^H} \left( \frac{\varphi_F^H}{\varphi_F^{Hal}} - 1 \right). \quad (45)$$

При этом мы полагали, что относительный выход флуоресценции соединений со сходными спектрами испускания определяется с высокой точностью, то же справедливо для  $\tau_F$  непотушенной флуоресценции. Аналогичным образом были обработаны экспериментальные данные для ZnТФП [110] и H<sub>2</sub>ТФП [111] (при этом возникли небольшие расхождения с величинами  $k_{ST}$ , приведенными в указанных работах). Результаты такого сравнительного анализа данных для трех объектов представлены в табл. 3.

Из таблицы 3 видно, что значения  $\Delta k_{ST}^{Hal}$  у производных ZnФц значительно меньше, чем у производных ZnТФП, а для Br и I — также и у H<sub>2</sub>ТФП. Однако следует учесть различие в величинах  $k_{ST}^H$ , т.е. главным образом франк-кондоновский фактор (для цинковых комплексов). Поэтому мы определили величины  $r^{Hal} = \Delta k_{ST}^{Hal} / k_{ST}^H$  (для ZnФц) и аналогично  $r_1^{Hal}$  — для ZnТФП и  $r_2^{Hal}$  — для H<sub>2</sub>ТФП. В таблице приведены также значения  $r_1/r$  и  $r_2/r$ , которые и характеризуют различия между объектами. Видно, что внутренний эффект тяжелых атомов галогенов у ZnТФП примерно в 4 раза сильнее, чем у ZnФц, причем для Br  $r_1/r$  наибольшее. Сравнение со свободным основанием показывает, что для I различие еще больше, тогда как для Cl меньше.

Таким образом, присоединение тяжелых атомов галогенов к бензольным фрагментам изоиндольных групп, формирующих плоский фталоцианиновый макроцикл, слабее влияет на фотофизику молекул, чем галогенирование *para*-положений бензольных колец, некомпланарных с макроциклом. По-видимому, это обусловлено тем, что непланарность снимает нестрогий запрет на смешивание  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний типа ( $\pi, \pi^*$ ) для плоских систем, о чем говорилось выше.

## 5. Применение внутреннего эффекта тяжелого атома в молекулярной фотонике

Из предшествующего материала видно, что при внутреннем эффекте тяжелого атома вероятности переходов в разных каналах дезактивации возбужденных электронных состояний специфически зависят от молекулярного строения. Это позволяет управлять параметрами хромофоров и люминофоров в оптических устройствах и системах.

Так, в работе [140] предложено использовать комплексы фталоцианина с тяжелыми металлами (индием и свинцом) для улучшения параметров оптического ограничения на основе обратимого насыщаемого поглощения (reverse saturable absorption — RSA). Эффект RSA обусловлен возникновением под действием светового (лазерного) импульса наведенного нестационарного поглощения в каналах  $S_i \leftarrow S_1$  и  $T_i \leftarrow T_1$ . Оптические ограничители разрабатываются для защиты глаз и фотоприемников от мощного излучения. Усиление интеркомбинационных переходов под действием тяжелого атома увеличивает быстродействие и степень защиты. Другой пример вещества, дающего эффективное RSA, — Zn-октабром-ТФП, в котором действие тяжелых атомов брома сочетается с влиянием непланарности макроцикла на фотопроцессы [141].

Как отмечалось в разделе 4.1, специфической особенностью внутреннего эффекта тяжелого атома в молекулах Pd- и Pt-порфиринов является высокий квантовый выход фосфоресценции. Это обусловлено преимущественным возрастанием  $k_P$  по сравнению с  $k_{TS}$  при 100%-ном заселении  $T_1$ -состояния; последнее показано в [142] для Pd-порфиринов. Эта фосфоресценция нашла ряд полезных применений, поскольку наблюдается и при комнатной температуре.

Интересна физика применения Pt-ОЭП в электролюминесцентных устройствах на основе органических соединений. При возбуждении молекул органического люминофора электронами 75% энергии теряется из-за образования триплетных экситонов, которые практически не излучают. Введение малой добавки хорошо светящегося Pt-ОЭП, имеющего уровень  $T_1$  ниже  $T$ -уровней основы, приводит к улавливанию триплетных экситонов с последующим переизлучением (в красной области спектра) [143, 144].

Фосфоресценция Pd- и Pt-порфиринов тушится молекулярным кислородом ( $O_2$ ) и, соответственно, воздухом. Тушение имеет диффузионный характер и потому значительно сильнее для жидких растворов (почти полное тушение для неаэрированных растворов), чем для твердотельных систем. Этот эффект используется для создания разного рода сенсоров на  $O_2$ . Измеряемой величиной может быть как интенсивность фосфоресценции, так и ее длительность  $\tau_P \equiv \tau_T$ .

При исследовании производного H<sub>2</sub>ТФП с полностью фторированными фенильными кольцами — тетраakis-(пентафторфенил)порфина (H<sub>2</sub>ТФФП) и его металлокомплексов была обнаружена их высокая фотостойкость. На этом основании был предложен волоконно-оптический сенсор на  $O_2$  [145] и разработана краска, чувствительная к давлению воздуха (pressure

sensitive paint — PSP). Эта краска наносится в составе полимерной пленки на крыло самолета, которое затем испытывается в аэродинамической трубе. Интенсивность фосфоресценции РтТФФП в данной точке поверхности крыла определяется давлением воздуха (см. [146] и ссылки там). В работе [146] предложен новый пигмент — лактон РтТФФП, спектр испускания которого сдвинут в красную сторону. Как оказалось, на интенсивность фосфоресценции PSP влияет также температура. В качестве датчика температуры может быть использована люминесценция комплекса европия, но этому мешало перекрытие спектров испускания  $\text{Eu}^{3+}$  и РтТФФП. Переход к лактону позволяет "разнести" эти два спектра.

В работах нашей лаборатории предложено использовать тушение кислородом фосфоресценции водорастворимого Рд-порфирина для определения надежности герметизации медицинских флаконов и других емкостей [147] и для изучения гипоксии (понижения содержания  $\text{O}_2$ ) в растворах и клетках [148, 149]. Аналитические применения Рт-ОЭП описаны в работе [150], имеющей частично обзорный характер. В частности, особое внимание обращено на применение фосфоресцентных покрытий на основе пленок Ленгмюра–Блоджетт как сенсоров на  $\text{SO}_2$  и оксиды азота в присутствии большого избытка кислорода. Пути повышения чувствительности полимерных сенсоров на  $\text{O}_2$ , содержащих Рд- и Рт-ОЭП, предложены в [151].

Фосфоресценция Рд-порфиринов может быть использована в люминесцентном иммуноанализе с временным разрешением [152, 153]. Временное разрешение при использовании в качестве люминесцентной метки люминофоров с длительностью в миллисекундном диапазоне позволяет практически полностью избавиться от фона. В настоящее время для этой цели успешно применяются комплексы редкоземельных элементов (см., например, обзор [154]). Рд-порфирины могут иметь некоторые преимущества, но они пока не реализованы.

## 6. Заключение

Материал данного обзора показывает, что внутренний эффект тяжелого атома представляет собой определенный круг явлений, имеющих специфические особенности, обусловленные структурными факторами. Применение новых и развивающихся экспериментальных методов к данной проблематике приводит к получению информации, находящей теоретическое объяснение. Вместе с тем, несмотря на значительные успехи в понимании механизма внутреннего эффекта тяжелого атома, современное состояние теории не позволяет количественно предсказывать фотофизические параметры многоатомных молекул. Более того, имеются разногласия относительно вида оператора, ответственного за вибронные переходы в спектрах фосфоресценции и безызлучательные переходы. Актуальной задачей остается накопление экспериментального материала по спектрально-люминесцентным свойствам разнообразных молекулярных систем, содержащих тяжелые атомы.

### Дополнение к корректуре

Работы НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Москва) по спин-орбитальному взаимодействию в молекулах и эффекту тяжелого атома [119 – 123] успешно развиваются. Резуль-

таты расчетов для гетероциклических аналогов флуорена представлены в новых публикациях [155, 156].

## Список литературы

- Мак-Глини С, Адзуми Т, Киносита М *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния* (М.: Мир, 1972)
- Теренин А Н *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений* (Л.: Наука, 1967)
- Маррел Дж, Кеттл С, Теддер Дж *Теория валентности* (М.: Мир, 1968)
- Мак-Вини Р, Сатклиф Б *Квантовая механика молекул* (М.: Мир, 1972)
- Майер Г В, Данилова В И *Квантовая химия, строение и фотоника молекул* (Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984)
- Nickel B *EPA Newsletter* (58) 9 (1996)
- Nickel B *EPA Newsletter* (61) 27 (1997)
- Perrin F *Ann. Phys. (Paris)* **12** 169 (1929)
- Jabloński A *Nature* **131** 839 (1933)
- Pringsheim P, Wawilow S J Z. *Phys.* **37** 705 (1926)
- Terenin A N *Acta Physicochim. URSS* **18** 210 (1943)
- Соловьев К Н и др. *Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния* (Минск: Наука и техника, 1985) с. 288
- Ermolaev V L, Lubimtsev V A *Acta Phys. Pol. A* **71** 731 (1987)
- Ермолаев В Л *Успехи химии* **70** 539 (2001)
- Ermolaev V L, Sveshnikova E B *Acta Phys. Pol.* **34** 771 (1968)
- Григорьев В И "Спин-орбитальное взаимодействие", в кн. *Физическая энциклопедия* Т. 4 (Гл. ред. А М Прохоров) (М.: Большая Российская энциклопедия, 1994) с. 645
- Ельяшевич М А *Атомная и молекулярная спектроскопия* (М.: Физматгиз, 1962)
- Kramers H A *Quantum Mechanics* (Amsterdam: North-Holland, 1957) p. 226
- El-Sayed M A J. *Chem. Phys.* **43** 2864 (1965)
- McClure D S J. *Chem. Phys.* **20** 682 (1952)
- Медведев Э С, Ошеров В И *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах* (М.: Наука, 1983)
- McClure D S J. *Chem. Phys.* **17** 905 (1949)
- Ермолаев В Л *Оптика и спектроск.* **13** 90 (1962)
- Ермолаев В Л *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **27** 617 (1963)
- Gilmore E H, Gibson G E, McClure D S J. *Chem. Phys.* **20** 829 (1952)
- Gilmore E H, Gibson G E, McClure D S J. *Chem. Phys.* **23** 399 (1955)
- Ермолаев В Л, Свитащев К К *Оптика и спектроск.* **7** 664 (1959)
- Kasha M J. *Chem. Phys.* **20** 71 (1952)
- McGlynn S P, Sunseri R, Christodouleas N J. *Chem. Phys.* **37** 1818 (1962)
- McGlynn S P et al. *J. Phys. Chem.* **66** 2499 (1962)
- Nag-Chaudhuri J, Stoessell L, McGlynn S P J. *Chem. Phys.* **38** 2027 (1963)
- McGlynn S P, Daigre J, Smith F J J. *Chem. Phys.* **39** 675 (1963)
- McGlynn S P, Azumi T, Kasha M J. *Chem. Phys.* **40** 507 (1964)
- El-Sayed M A, Pavlopoulos T J. *Chem. Phys.* **39** 1899 (1963)
- Pavlopoulos T, El-Sayed M A J. *Chem. Phys.* **41** 1082 (1964)
- Albrecht A C J. *Chem. Phys.* **38** 354 (1963)
- Murata S et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76** 1176 (1972)
- Eber G, Schneider S, Dörr F *Chem. Phys. Lett.* **52** 59 (1977)
- Abou-Zied O K, Sinha H K, Steer R P J. *Phys. Chem. A* **101** 7989 (1997)
- Tetreault N et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 2524 (1999)
- Roy J K, Goodman L J. *Mol. Spectrosc.* **19** 389 (1966)
- Ginsburg J L, Goodman L J. *Chem. Phys.* **52** 2369 (1970)
- Miller J C, Meek J S, Strickler S J J. *Am. Chem. Soc.* **99** 8175 (1977)
- Frosch R P, Goncalves A M P, Hutchison C A (Jr) *J. Chem. Phys.* **58** 5209 (1973)
- Hirota N, Hutchison C A (Jr), Palmer P J. *Chem. Phys.* **40** 3717 (1964)

46. Watts R J, Strickler S J *J. Chem. Phys.* **49** 3867 (1968)
47. Gierke T D, Watts R J, Strickler S J *J. Chem. Phys.* **50** 5425 (1969)
48. Miller J C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **99** 1142 (1977)
49. Flatscher G, Friedrich J *Chem. Phys.* **49** 311 (1980)
50. Friedrich J, Metz F, Dörr F *Mol. Phys.* **30** 289 (1975)
51. Friedrich J et al. *Z. Naturforsch. A* **31** 61 (1976)
52. Iwasaki N, Nishi N, Kinoshita M *Chem. Lett.* **7** 1105 (1983)
53. Najbar J, Jarzeba W, Urbanek Z H *Chem. Phys.* **79** 245 (1983)
54. Najbar J, Jarzeba W, Hochstrasser R M *Chem. Phys.* **95** 1 (1985)
55. Jarzeba W, Najbar J, Cioslowski J J. *Mol. Struct.* **141** 469 (1986)
56. Freed K F, in *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases* (Topics in Applied Physics, Vol. 15, Ed. F K Fong) (Berlin: Springer-Verlag, 1976) p. 23
57. Giachino G G, Georger J H *J. Luminescence* **27** 293 (1982)
58. Márquez F, Zabala I, Tomás F J. *Luminescence* **54** 13 (1992)
59. Lewanowicz A et al. *J. Luminescence* **43** 85 (1989)
60. Tinti D S, El-Sayed M A J. *Chem. Phys.* **54** 2529 (1971)
61. Yamauchi S, Azumi T *J. Chem. Phys.* **68** 4138 (1978)
62. Suga K, Kinoshita M *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** 1695 (1982)
63. Michaelian K H, Ziegler S M *Appl. Spectrosc.* **27** 13 (1973)
64. Черкасов А С и др. *ДАН СССР* **109** 292 (1956)
65. Вембер Т М, Киянская Л А, Черкасов А С *Журн. общ. химии* **33** 2342 (1963)
66. Черкасов А С, в сб. *Молекулярная фотоника* (Отв. ред. А А Красновский) (Л.: Наука, 1970) с. 244
67. Amirav A, Jortner J *Chem. Phys. Lett.* **132** 335 (1986)
68. Ferguson J J. *Mol. Spectrosc.* **3** 177 (1959)
69. Kearvell A, Wilkinson F *Mol. Cryst.* **4** 69 (1968)
70. DeToma R P, Cowan D O J. *Am. Chem. Soc.* **97** 3291 (1975)
71. Wu K-C, Ware W R J. *Am. Chem. Soc.* **101** 5906 (1979)
72. Tanaka M et al. *J. Phys. Chem.* **87** 813 (1983)
73. Gillispie G D, Lim E C *Chem. Phys. Lett.* **63** 355 (1979)
74. Kobayashi S, Kikuchi K, Kokubun H *Chem. Phys.* **27** 399 (1978)
75. Fukumura H et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **42** 283 (1988)
76. Kobayashi S, Kikuchi K, Kokubun H *Chem. Phys. Lett.* **42** 494 (1976)
77. Hamaoué K et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **74** 147 (1993)
78. Ushida K et al. *Rev. Sci. Instrum.* **60** (4) 75 (1989)
79. Павлович В С *ДАН БССР* **33** 404 (1989)
80. Павлович В С *Журн. прикл. спектроскоп.* **62** 240 (1995)
81. Павлович В С, Кожич Д Т, Павич Т А *Журн. прикл. спектроскоп.* **66** 197 (1999)
82. Pineault R L, Morgante C G, Struve W S J. *Photochem.* **17** 435 (1981)
83. Maeda M et al. *Chem. Phys. Lett.* **257** 175 (1996)
84. Hamaoué K et al. *J. Phys. Chem.* **99** 5802 (1995)
85. Zander M, Kirsch G Z. *Naturforsch. A* **44** 205 (1989)
86. Zander M Z. *Naturforsch. A* **44** 1116 (1989)
87. Gallivan J B *J. Phys. Chem.* **73** 3070 (1969)
88. Борисевич Н А и др. *Журн. прикл. спектроскоп.* **69** 421 (2002)
89. Борисевич Н А и др. *Журн. прикл. спектроскоп.* **71** 626 (2004)
90. Calvin M, Dorough G D *Science* **105** 433 (1947)
91. Calvin M, Dorough G D *J. Am. Chem. Soc.* **70** 699 (1948)
92. Becker R S, Kasha M J. *Am. Chem. Soc.* **77** 3669 (1955)
93. Allison J B, Becker R S *J. Chem. Phys.* **32** 1410 (1960)
94. Becker R S, Allison J B *J. Phys. Chem.* **67** 2662 (1963)
95. Becker R S, Allison J B *J. Phys. Chem.* **67** 2669 (1963)
96. Eastwood D, Gouterman M *J. Mol. Spectrosc.* **30** 437 (1969)
97. Градюшко А Т, Цвирко М П *Оптика и спектроскоп.* **31** 548 (1971)
98. Гуринович Г П, Севченко А Н, Соловьев К Н *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений* (Минск: Наука и техника, 1968)
99. Gouterman M, in *The Porphyrins* Vol. III (Ed. D Dolphin) (New York: Academic Press, 1978) p. 1
100. Кузьмицкий В А, Соловьев К Н, Цвирко М П, в сб. *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* (Отв. ред. Н С Ениколопан) (М.: Наука, 1987) с. 7
101. Цвирко М П и др. *Журн. прикл. спектроскоп.* **20** 528 (1974)
102. Цвирко М П и др. *Оптика и спектроскоп.* **38** 705 (1975)
103. Красновский А А (мл.), Романюк В А, Литвин Ф Ф *ДАН СССР* **209** 965 (1973)
104. Красновский А А (мл.), Литвин Ф Ф, Лебедев Н Н *ДАН СССР* **216** 1406 (1974)
105. Дворников С С и др. *Оптика и спектроскоп.* **46** 689 (1979)
106. Гуринович Г П и др. *Оптика и спектроскоп.* **19** 239 (1965)
107. Градюшко А Т и др. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **42** 511 (1978)
108. Градюшко А Т, Соловьев К Н, Цвирко М П *Оптика и спектроскоп.* **44** 1123 (1978)
109. Градюшко А Т и др. *Журн. прикл. спектроскоп.* **12** 1121 (1970)
110. Соловьев К Н и др. *Оптика и спектроскоп.* **33** 871 (1972)
111. Борисевич Е А и др. *Оптика и спектроскоп.* **63** 61 (1987)
112. Борисевич Е А и др. *Оптика и спектроскоп.* **56** 414 (1984)
113. Борисевич Е А и др. *Оптика и спектроскоп.* **60** 742 (1986)
114. Quimby D J, Longo F R J. *Am. Chem. Soc.* **97** 5111 (1975)
115. Егорова Г Д и др. *Оптика и спектроскоп.* **48** 1101 (1980)
116. Борисевич Е А и др. *Оптика и спектроскоп.* **70** 801 (1991)
117. Клименко В Г и др. *Оптика и спектроскоп.* **89** 49 (2000)
118. Després A et al. *Chem. Phys.* **88** 229 (1984)
119. Клименко В Г, Нурмухаметов Р Н, Стехин А А *Докл. РАН* **336** 489 (1994)
120. Клименко В Г, Нурмухаметов Р Н, Гасилов Е А *Оптика и спектроскоп.* **83** 92 (1997)
121. Клименко В Г, Нурмухаметов Р Н, Гасилов Е А *Оптика и спектроскоп.* **86** 239 (1999)
122. Нурмухаметов Р Н и др. *Журн. физ. хим.* **71** 148 (1997)
123. Klímenko V G, Nurmukhametov R N *J. Fluorescence* **8** 230 (1998)
124. Ганжа В А и др. *Журн. прикл. спектроскоп.* **50** 618 (1989)
125. Градюшко А Т и др. *Оптика и спектроскоп.* **37** 892 (1974)
126. Борисевич Е А и др. *Оптика и спектроскоп.* **74** 210 (1993)
127. Bonnett R, Harriman A, Kozyrev A N *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** 763 (1992)
128. Соловьев К Н, Градюшко А Т, Цвирко М П *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **36** 1107 (1972)
129. Buchler J W, in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Ed. K M Smith) (Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Co., 1975) p. 157
130. Gouterman M et al. *J. Chem. Phys.* **59** 676 (1973)
131. Collins D M, Scheidt W R, Hoard J L *J. Am. Chem. Soc.* **94** 6689 (1972)
132. Ake R L, Gouterman M *Theor. Chim. Acta* **15** 20 (1969)
133. Градюшко А Т и др. *Журн. прикл. спектроскоп.* **9** 514 (1968)
134. Градюшко А Т и др. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **34** 636 (1970)
135. Gradyushko A T et al. *Photochem. Photobiol.* **11** 387 (1970)
136. Джагаров Б М *Оптика и спектроскоп.* **28** 66 (1970)
137. Джагаров Б М *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **36** 1093 (1972)
138. Callis J B, Gouterman M, Danielson J D *Rev. Sci. Instrum.* **40** 1599 (1969)
139. Xian-Fu Z, Hui-Jun X *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** 3347 (1993)
140. Perry J W et al. *Opt. Lett.* **19** 625 (1994)
141. Su W, Cooper T M, Brant M C *Chem. Mater.* **10** 1212 (1998)
142. Соловьев К Н, Цвирко М П, Сапунов В В *Журн. прикл. спектроскоп.* **18** 733 (1973)
143. Baldo M A et al. *Nature* **395** 151 (1998)
144. O'Brien D F et al. *Synth. Met.* **116** 379 (2001)
145. Khalil G E, Gouterman M P, Green E, US Patent 5 043 286 (1991)
146. Khalil G et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **6** 135 (2002)
147. Лосев А П и др., Авт. свид. СССР № 1807352 (1992); *Бюлл. изобрет.* (13) 130 (1993)
148. Лосев А П, Кнюкшто В Н, Гюльханданян Г В *Журн. прикл. спектроскоп.* **58** 114 (1993)
149. Лосев А П, Кнюкшто В Н, Журавкин И Н *Журн. прикл. спектроскоп.* **60** 87 (1994)
150. Parkovsky D B *Sens. Actuators B* **29** 213 (1995)
151. Mills A, Lepre A *Anal. Chem.* **69** 4653 (1997)
152. Савицкий А П и др. *ДАН СССР* **304** 1005 (1989)

153. Савицкий А П и др., Авт. свид. СССР № 1464089 (1989); *Бюлл. изобрет.* (89) 194 (1989)
154. Савицкий А П, Соловьев К Н, Папковский Д Б *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **54** 518 (1990)
155. Гастилович Е А и др. *Оптика и спектроск.* **97** 201 (2004)
156. Гастилович Е А и др. *Оптика и спектроск.* **97** 580 (2004)

### Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules

**K.N. Solov'ev, E.A. Borisevich**

*Laboratory of Luminescence, Institute of Molecular and Atomic Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,  
prosp. F. Skaryny 70, 220072 Minsk, Belarus  
Tel. (375-17) 287-36 10. Fax (375-17) 284-00 30  
E-mail: solovyov@imaph.bas-net.by*

Data on the intramolecular, or 'internal' heavy-atom effect — i.e., on how intramolecular spin-orbit perturbations due to heavy atoms affect the photophysics of organic molecules — are systematized, with emphasis on two classes of compounds: (1) haloderivatives of aromatic and heteroaromatic compounds, and (2) porphin derivatives (halogenated porphyrins and metalloporphyrins). Heavy-atom enhanced radiative and nonradiative intercombination transitions result in fluorescence quenching as well as shortening the phosphorescence lifetime. Photophysical studies show that for different de-excitation channels of excited electronic states, transition probabilities depend in a channel-specific way on the structure of heavy-atoms molecules, thus providing insight into the spin-orbit interaction in and electronic structure of molecules and enabling control over the chromophore and luminophore parameters in optical systems.

PACS numbers: 07.07.Df, **33.50.**–j, 71.70.Ej

Bibliography — 156 references

*Received 24 September 2003, revised 15 July 2004*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **175** (3) 247–270 (2005)

*Physics – Uspekhi* **48** (3) (2005)