1972 г. Сентябрь *Том 108, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.94

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ *)

Б. Генри, М. Каша

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение 113
2. Терминология и исторические аспекты проблемы безызлучательных переходов 114
3. Теории безызлучательных переходов 116
а) Зинер (116). б) Теллер (117). в) Гутерман (118). г) Коулсон и Залевский (119). д) Робинсон и Форш (120). е) Росс с сотрудниками (122). ж) Лин (124). з) Зибранд (125).
4. Сравнение и критическое рассмотрение теорий безызлучательных переходов 128
а) Природа возмущений (128). б) Роль среды (130). в) Эффект изотопного замещения (131). г) Некоторые критические замечания (133). д) Замечание о влиянии размера молекул (136).
5. Механизм стационарных состояний в теории безызлучательных переходов 138
Цитированная литература 141

1. ВВЕДЕНИЕ **)

При исследованиях спектров испускания многоатомных молекул излучательные переходы из состояний, более высоких, чем низшее возбужденное состояние данной мультиплетности, за редкими исключениями не наблюдаются. Необходимость интерпретировать отсутствие излучения из верхних состояний молекул привела к очевидному выводу о существовании явления, названного *безызлучательным переходом.*

В литературе безызлучательные переходы описываются в основном как нестационарное явление (рис. 1). Первоначально выбирается набор состояний нулевого приближения, не являющихся истинными стационарными состояниями системы и описываемых собственными функциями приближенного гамильтониана. Разница между точным и приближенным гамильтонианами определяет возмущение, которое приводит к безызлучательным переходам между состояниями, принадлежащими к указанному первоначальному набору. Таким образом, заселение излучающего состояния рассматривают как ступенчатый процесс. Сначала при поглощении возбуждается нестационарное состояние нулевого приближения, затем происходит безызлучательный переход из этого состояния в другое нестационарное состояние нулевого приближения, которое обычно предполагается вырожденным с первым за счет добавки колебательной энергии.

*) Brian R. Henry, Michael Kasha, Radiationless Molecular Electronic Transitions, Ann. Rev. Phys. Chem. 19, 161 (1968). Перевод С. И. Комаровой, Ю. Т. Мазуренко и В. А. Смирнова, под ред. Б. С. Непорента.

Авторы являются сотрудниками Института молекулярной биофизики и химического факультета университета во Флориде, США.

**) Изучение литературы к этому обзору было закончено в декабре 1967 г.

Наконец, в конденсированной фазе или при достаточно высоких давлениях в газовой фазе осуществляется колебательная дезактивация. В данном обзоре теорий этого типа для удобства мы будем пользоваться терминами нестационарного описания.

Об альтернативном подходе к безызлучательным переходам, оперирующем стационарными состояниями, в литературе имеются лишь упоминания. В этом варианте при переходе с поглощением возбуждается не

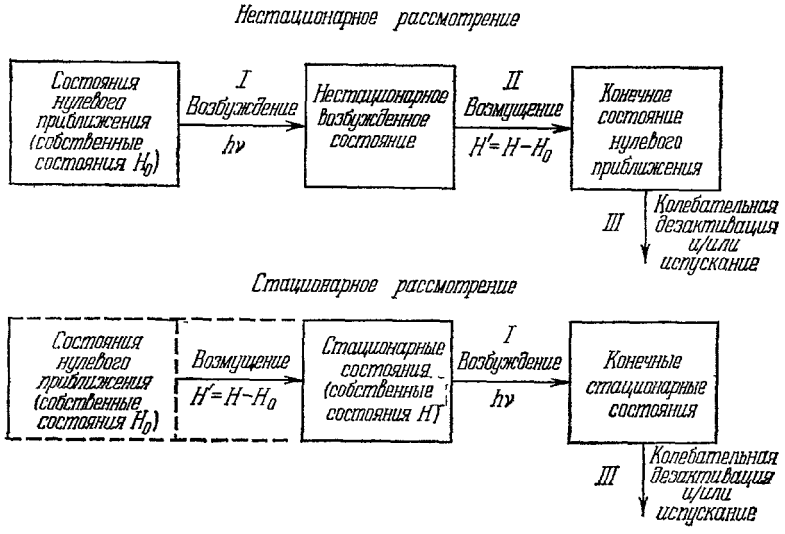

Рис. 1. Схематическое изображение механизмов безызлучательных молекулярных электронных переходов.

нестационарное, а стационарное состояние системы. Любое смешивание состояний вследствие внутримолекулярных возмущений должно вводиться до рассмотрения взаимодействия с внешним полем. В рамках такого приближения безызлучательных переходов в том смысле, в каком они понимаются при нестационарном рассмотрении, не существует.

В течение нескольких последних лет значительно возрос интерес к фундаментальному пересмотру явлений безызлучательного взаимодействия электронных состояний как характерного свойства многоатомных систем. Это обусловлено, в частности, смещением интересов квантовой химии и спектроскопии в область исследования электронных характеристик больших многоатомных молекул, что требует построения теорий, более точно и более полно описывающих поведение этих молекул. Однако интенсивная деятельность в этой области привела к появлению большого числа теорий, частично взаимно дополняющих, частично противоречивых, поэтому предлагаемый критический обзор, возможно, разъяснит некоторые разногласия и стимулирует дальнейший прогресс в рассматриваемой области исследования.

2. ТЕРМИНОЛОГИЯ И ИСТОРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Безызлучательные переходы в молекулах теоретически исследовал еще в 1932 г. Зинер [1] *). Однако существующая в настоящее время терминология для безызлучательных процессов в молекулах развивалась лишь начиная с 1941 г., когда Оппенгеймер [2] впервые предложил термин

*) Одновременно с Ландау [34] и Штюкельбергом [35]. (*Прим. ред.*)

«внутренняя конверсия» для описания эффективного переноса энергии от активирующей добавки красителя к хлорофиллу, обеспечивающего фотосинтез. С 1950 г. быстрый безызлучательный переход, названный *внутренней конверсией*, стали отличать от перехода, определяемого как *«интеркомбинационная конверсия»* [3]. Собственно внутренняя конверсия была определена как быстрое безызлучательное взаимодействие различных электронных состояний одинаковой мультиплетности, а интеркомбинационная конверсия — как внутренняя конверсия, зависящая от спин-орбитального взаимодействия. Эти термины являются общепринятыми для обозначения двух типов безызлучательных переходов в молекулах.

Первое экспериментальное исследование безызлучательных переходов связано с открытием в 1923 г. Генри *явления предиссоциации* [4]. Интерпретация этого явления в рамках представлений о потенциальных кривых привела к допущению *скрещивания* *) потенциальных кривых как единственного способа описания безызлучательных переходов. Так, в своем обзоре ранних работ по безызлучательным переходам Шпонер [5] утверждает, что скрещивание потенциальных поверхностей является необходимым условием предиссоциации и внутренней конверсии. Однако более поздние теории, развитые в течение последних шести лет, отказываются от скрещивания потенциальных поверхностей как необходимого условия безызлучательных процессов. В частности (см. подробнее ниже), даже при использовании модели потенциальной поверхности указанное скрещивание оказывается не там, где это требуется, и для описания безызлучательных переходов необходимо привлекать представления о туннельных переходах. Таким образом, подход к проблеме безызлучательных переходов настолько изменился, что в настоящее время даже язык ранних теорий неприменим. В конце предлагаемого обзора приведено сравнение терминологии, которую можно применить для описания безызлучательных взаимодействий электронных состояний в рамках концепции стационарных состояний, в сопоставлении с общепринятыми терминами нестационарного рассмотрения.

Происходящие в настоящее время изменения теоретических представлений отражаются также и на экспериментальном подходе к изучению безызлучательных процессов. Вплоть до 1960 г. в экспериментальных работах подтверждалась неизменность спектров и выходов флуоресценции при возбуждении верхних синглетных состояний, а также определялись соотношения выходов фосфоресценции и флуоресценции. Эти результаты дали возможность приблизительно вычислить скорости безызлучательных процессов. Так, в 1950 г. было показано [3], что, поскольку в условиях интенсивного возбуждения не наблюдается излучения из верхних возбужденных синглетных состояний, безызлучательные переходы из этих состояний должны происходить по крайней мере в 10^4 раз быстрее, чем излучение ненаблюдаемой флуоресценции. Если определить собственные времена жизни указанных верхних состояний по интегральным интенсивностям соответствующих полос поглощения, можно получить, что обратная скорость внутренней конверсии $1/k_{IC}$ ограничена величиной $\leqslant 10^{-13}$ *сек*. Поскольку отношение Φ_P/Φ_F наблюдаемых квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции для ароматических углеводородов обычно имеет порядок единицы, в работе [3] был выбран коэффициент запрета для

*) В нашей литературе существует некоторая неопределенность, связанная с употреблением термина *«пересечение»* в разных смыслах. В употребляемом здесь смысле пересечение со взаимодействием выражается английским crossing, а пересечение без взаимодействия — английским intersection. В русской терминологии, по-видимому, правильнее различать *скрещивание* (со взаимодействием) и *пересечение* (без взаимодействия). Мы будем пользоваться этими терминами. (*Прим. ред.*)

интеркомбинационной конверсии по сравнению с внутренней, равный примерно 10^6 (аналогично отношению матричных элементов излучательных электрических дипольных переходов синглет — синглет и триплет — синглет для электронных переходов в молекулах, содержащих тяжелый атом), откуда следовало, что обратная скорость интеркомбинационной конверсии $1/k_{IC}$ ограничена величиной $\leqslant 10^{-7}$ *сек*. Исследования спектров поглощения при низких температурах с высоким разрешением [6] обнаружили меньшее уширение линий, чем требует значение $1/k_{IC}$ по Каша [3]. Таким образом, принятые в настоящее время величины составляют $1/k_{IC} \approx 10^{-12}$ *сек* и $1/k_{IC} \approx 10^{-7}$ *сек*.

Последующие теории привели к ряду новых экспериментальных подходов. Например, необходимость уяснить роль среды возобновила интерес к исследованиям люминесценции в газовой фазе при низком давлении, а недавние предположения о влиянии факторов Франка — Кондона привели к экспериментальным исследованиям влияния изотопного замещения на безызлучательные переходы. Исчерпывающие обзоры экспериментальной стороны проблемы безызлучательных переходов даны Сейболдом и Гутерманом [7], а также Лоуэром и Эль-Сайедом [8].

3. ТЕОРИИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

а) Зинер. Случай пересечения потенциальных кривых и предиссоциации в двухатомных молекулах исследовал Зинер [1, 9], который рассмотрел две функции нулевого приближения φ_1 (ионную) и φ_2 (ковалентную). Потенциальные кривые этих состояний нулевого приближения физически пересекаются (т. е. скрещиваются. — *Ред.*), и их взаимодействие приводит к взаимному «отталкиванию». В результате образуются состояния ψ_1 и ψ_2, которые изменяют свой характер в «точке скрещивания» (рис. 2). Зинер представил окончательное состояние такой системы как линейную комбинацию состояний нулевого приближения, взятых с соответствующими зависящими от времени коэффициентами:

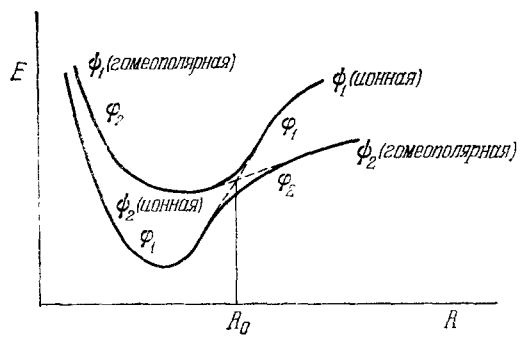

Рис. 2. Пересечение потенциальных кривых двухатомной молекулы согласно Зинеру (штриховые линии — нулевое приближение).

$$\psi = c_1(t) \exp\left(2\pi i h^{-1} \int \varepsilon_1\, dt\right) \varphi_1(r) + c_2(t) \exp\left(2\pi i h^{-1} \int \varepsilon_2\, dt\right) \varphi_2(r).$$

Вначале при большом R система помещается в состояние $\psi_2 = \varphi_2$. Затем ψ подставляется в нестационарное уравнение Шрёдингера, решение которого приводит к значению $|c_2|^2$ при $t = \infty$. При этом появляется некоторая вероятность того, что система «проскочит» промежуток между кривыми φ_1 и φ_2 и окажется в состоянии ψ_1, или, согласно терминологии Зинера, вероятность P неадиабатического перехода

$$P = e^{-2\pi\gamma}, \quad \gamma = (2\pi/hv)\, \varepsilon_{12}^2\, |s_1 - s_2|^{-1}. \tag{1}$$

В уравнении (1) v — скорость, с которой изображающая точка проходит область $R = R_0$, отвечающую скрещиванию потенциальных кривых нулевого приближения, $|s_1 - s_2|$ — разность наклонов этих кривых при

$R = R_0$, $\varepsilon_{12} = \langle \varphi \mid \mathscr{H} \mid \varphi_2 \rangle$ — энергия взаимодействия двух состояний нулевого приближения. При выводе уравнения (1) Зинер сделал следующие допущения: $\varepsilon_{12}(R_0)$ существенно меньше относительной кинетической энергии двух систем; $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ — разность энергий нулевого порядка — есть линейная функция времени; $\varepsilon_{12}(R)$, $\varphi_1(r \mid R)$, $\varphi_2(r \mid R)$ не зависят от времени.

б) Теллер. Теллер заметил, что в многоатомных молекулах, даже при взаимодействии состояний, которое в двухатомных молекулах приводит к отталкиванию потенциальных поверхностей, возможно геометрическое соприкосновение поверхностей, принадлежащих состояниям одинаковой симметрии. Действительно, вырождение электронных состояний требует, согласно [10], вариации более чем одного параметра. Такая вариация невозможна в двухатомных молекулах, в которых единственным параметром является межъядерное расстояние. Рассматривая матричные элементы электронной энергии, Теллер показал, что если молекула содержит только легкие атомы и, следовательно, можно пренебречь магнитными силами, то для получения пересечения необходимо иметь лишь два параметра. При наличии магнитных сил требуются три параметра.

Используя упрощающие допущения для случая двух параметров и рассматривая два состояния, Теллер нашел, что в области пересечения две потенциальные поверхности образуют двуполый конус. Исследуя вероятность перехода движущейся изображающей точки с одной потенциальной поверхности на другую, т. е. из одной части двуполого конуса в другую, он показал, что вероятность такого перехода соответствует вероятности P для неадиабатического процесса, вычисленной Зинером [1] при условии, что ε_{12} означает разницу энергий при наибольшем сближении двух поверхностей.

В работе Теллера движению точки по потенциальной поверхности была приписана определенная траектория. Чтобы получить полную вероятность перехода для волновой функции, связанной с движением из некоторого направления в точку пересечения, вероятности переходов для всех траекторий, параллельных импульсу волновой функции, были проинтегрированы. При этом было получено окончательно

$$P = (hav/b^2)^{1/2},$$

где a и b — параметры поверхности потенциальной энергии, h — постоянная Планка. Эта вероятность имеет размерность длины и может быть интерпретирована как линейный размер эффективной области, пересекая которую точка может перейти из одной части конуса в другую. Следует отметить, что в классическом пределе ($h = 0$) полученная вероятность неадиабатического перехода равна нулю. В случае трех параметров вероятность перехода имеет размерность площади.

Вероятность, введенная Теллером, фундаментально отличается от вероятности, рассмотренной Зинером. По Зинеру, P есть вероятность остаться на кривой «нулевого порядка», описывающая неадиабатический процесс как «скачок» между реальными потенциальными кривыми, полученными с учетом взаимодействия. Поэтому Зинер [9], рассматривая вероятность предиссоциации (т. е. вероятность перехода с кривой, связывающей в нулевом приближении, на кривую, диссоциативную в нулевом приближении), идентифицировал эту вероятность с вероятностью адиабатического процесса $1 - P$, т. е. с вероятностью остаться на заданной реальной кривой.

В работе Теллера вычислена вероятность перехода с потенциальной поверхности одного типа на другую. Разность энергий наибольшего

сближения, при котором происходит «скачок», здесь описывается не взаимодействием состояний, а формой и расположением потенциальных поверхностей в пространстве. Действительно, одно из главных положений статьи Теллера заключается в том, что в многоатомных молекулах кривые одинаковой симметрии могут соприкасаться. Поэтому, если одна из поверхностей, рассмотренных Теллером, диссоциативна, то вероятность предиссоциации в соответствии с типом рассматриваемого процесса равна P.

в) Гутерман. Теория безызлучательных переходов для молекул в растворителе, моделируемом кристаллической матрицей, была развита Гутерманом [11]. Он рассматривает безызлучательные переходы по аналогии с излучательными, заменяя фотонное поле фононным полем растворителя. При этом гамильтониан записывается в виде

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}'',$$

где $\mathscr{H}_0$ — гамильтониан свободной молекулы, а $\mathscr{H}''$ представляет взаимодействие фонон — растворенное вещество. По аналогии со случаем излучательного перехода $\mathscr{H}''$ записывается как

$$\mathscr{H}'' = \sum_\alpha \eta_\alpha x_\alpha F_x \cos(\omega t + \mathbf{k}\mathbf{r}_\alpha),$$

где η_α — константа взаимодействия молекулы с фононным полем, определяемая эмпирически, x_α — координата x частицы α, F_x — силовое поле, создаваемое фононными волнами, $\mathbf{k}$ — волновой вектор фонона с частотой ω.

Используя прямую аналогию с полуклассической теорией излучательных переходов и применяя нестационарное уравнение Шрёдингера, Гутерман получил коэффициенты A и B Эйнштейна для безызлучательных переходов. Далее формула Планка для плотности энергии поля излучения была заменена формулой Дебая для плотности энергии поля фононов и таким образом было получено

$$B^s_{n\to m} = (4\pi^2/3\hbar^2)(2/3)\,|\,\boldsymbol{\mu}^s_{mn}\,|^2$$

для вероятности вынужденного безызлучательного перехода и

$$A^s_{n\to m} = (4\omega^3/3\hbar c_s^3)\,|\,\boldsymbol{\mu}^s_{mn}\,|^2 \quad \text{при } \omega \leqslant \omega_{\max},$$

$$A^s_{n\to m} = 0 \qquad\qquad \text{при } \omega > \omega_{\max}$$

для вероятности спонтанного безызлучательного перехода, где

$$\boldsymbol{\mu}^s_{mn} \equiv e \int \psi^*_m \Big(\sum_\alpha \eta_\alpha \mathbf{r}_\alpha e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\alpha}\Big)\psi_n\, dx,$$

c_s — скорость распространения звука, $\omega_{\max}$ — дебаевская частота (предельная частота фонона).

Отношение вероятности спонтанного безызлучательного перехода к вероятности спонтанного излучательного перехода

$$A^s/A = (c/c_s)^3\,|\,\mu^s\,|^2/|\,\mu\,|^2,$$

где c — скорость света; $\mu_{mn} = e\int \psi^*_m\Big(\sum_\alpha \zeta_\alpha \mathbf{r}_\alpha e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\alpha}\Big)\psi_n\, dx$ (это выражение точно соответствует выражению для $\boldsymbol{\mu}^s_{mns}$, за исключением того, что константа взаимодействия η_α заменена характеристическим зарядом ζ_α и волновой вектор относится не к фотонам, а к фононам).

В этом выражении соотношение $(c/c_s)^3 \sim 10^{15}$ указывает на большую вероятность безызлучательных переходов по сравнению с излучательными.

Безызлучательные переходы, как индуцированные термически, так и спонтанные, не могут происходить при величине энергетического промежутка между состояниями больше $\hbar\omega_{\max}$. Этого требует теория, в которой гамильтониан выбран таким образом, что возможны лишь однофононные процессы и, следовательно, переходы с энергией, превышающей наибольшую энергию фононного осциллятора, невозможны.

Другой результат теории заключается в том, что безызлучательные переходы не подчиняются правилам отбора для электрических дипольных переходов. Для фотонов $|\mathbf{k}| \sim (100 \text{ а. е.})^{-1}$ и $\mathbf{kr} \sim 10^{-3}$, поэтому разложение экспоненты в μ_{mn} может быть ограничено первым членом, что приводит к правилам отбора для электрических дипольных переходов. Для фононов $|\mathbf{k}| \sim (3 \text{ а. е.})^{-1}$, и поэтому могут быть существенными мультипольные моменты более высоких порядков.

г) Коулсон и Залевский. Коулсон и Залевский [12] рассмотрели скрещивание поверхностей потенциальной энергии молекулы и получили метод вычисления вероятности неадиабатического перехода P более общий, чем использованный Зинером [1]. Подход, примененный в этой работе, исключает различие между двухатомными и многоатомными молекулами.

Состояние системы записывается в виде линейной комбинации борн-оппенгеймеровских состояний с коэффициентами, зависящими от времени. Система помещается в начальное борн-оппенгеймеровское состояние, и из нестационарного уравнения Шрёдингера выводятся общие уравнения, описывающие изменения коэффициентов разложения во времени. Решения получены для трех случаев: 1) смешивание двух дискретных состояний, отвечающее внутренней конверсии, 2) смешивание дискретного состояния и континуума, отвечающее предиссоциации, и 3) смешивание двух континуумов, отвечающее рассеянию. Решения выражаются через матричные элементы вида

$$V = \int x_1^*(R)\,\varepsilon_{12}(R)\,x_2(R)\,dR, \tag{2}$$

где x_1, x_2 — колебательные волновые функции ядер в двух различных электронных состояниях 1 и 2, $\varepsilon_{12}(R) = \psi_1^*(r/R)\,V(r, R)\,\psi_2(r/R)\,dr$, $V(r, R)$ — не-борн-оппенгеймеровская часть гамильтониана, r — электронная координата, R — ядерная координата.

Коулсон и Залевский вычислили матричные элементы (2), используя приближение Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна (ВКБ) для x_1 и x_2 при трех различных совокупностях физических условий: а) область действия (ΔR) потенциала $\varepsilon_{12}(r)$ невелика ($\Delta R \ll 10^{-2}$ а. е.), кинетическая энергия ядер E мала ($E \ll [20/m]$ *эв*) (здесь m — приведенная масса ядер); б) ΔR не слишком велико, энергия E велика ($E \gg 1$ *эв*); в) $3\,(E/m)^{1/4} \ll \Delta R \ll 3$ а. е.

Если известно V, то можно определить коэффициенты разложения, а следовательно, и P. В случаях а) и б) выражение для P приобретает вид $\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_{12}(R)\,dR$, что затрудняет количественное определение P в конкретных случаях. Последнее условие (в) редко реализуется на практике, однако интересно тем, что приводит к формуле Зинера для P.

д) Робинсон и Фрош. Теория безызлучательных переходов в среде, рассматривающая растворитель как поглотитель энергии, была сформулирована Робинсоном и Фрошем [6, 13, 14]. Здесь изучены только медленные по сравнению с колебательной релаксацией безызлучательные переходы. Таким образом, теория ограничивается относительно медленными безызлучательными процессами типа $S_1 \to S_0$, $S_1 \to T_1$, $T_1 \to S_0$, которые описываются как переходы между почти вырожденными нестационарными состояниями всей системы (молекула + растворитель). Возмущение Π', которое определяет нестационарность состояний нулевого приближения и вызывает разрешенные по мультиплетности переходы между ними, является результатом кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами системы. За исключением случая сильного электростатического взаимодействия молекула — растворитель или влияния тяжелого атома растворителя, возмущения, вызывающие безызлучательные переходы, существуют в свободной молекуле, т. е. эти переходы не могут рассматриваться как наведенные растворителем.

Если два нестационарных состояния изолированной молекулы (начальное ψ' и конечное ψ'') разделены энергетическим промежутком $\Gamma = E' - E''$, то собственные функции стационарного состояния молекулы можно записать в виде

$$\psi_1(x) = a\psi'(x) + b\psi''(x), \quad \psi_2(x) = b\psi'(x) - a\psi''(x);$$
$$E_1 = E + 0{,}5\varepsilon, \quad E_2 = E - 0{,}5\varepsilon,$$

где $a = [(\varepsilon + \Gamma)/2\varepsilon]^{1/2}$, $b = [(\varepsilon - \Gamma)/2\varepsilon]^{1/2}$,

$$E = E' - 0{,}5\Gamma, \quad \varepsilon = (4\beta^2 + \Gamma^2), \quad \beta = \langle \psi' \mid \mathscr{H}' \mid \psi'' \rangle.$$

Зависящие от времени функции $\psi'(x, t)$ и $\psi''(x, t)$ можно далее выразить через функции стационарных состояний с надлежащим образом выбранными временными множителями:

$$\psi'(x, t) = [a\psi_1(x) \exp(-i\varepsilon t/2\hbar) + b\psi_2(x) \exp(+i\varepsilon t/2\hbar)] \exp(-iEt/\hbar),$$
$$\psi''(x, t) = [b\psi_1(x) \exp(-i\varepsilon t/2\hbar) - a\psi_2(x) \exp(+i\varepsilon t/2\hbar)] \exp(-iEt/\hbar)$$

при $t = 0$ и $(\psi')^2(x, t) = (\psi')^2(x)$. При $t = h/2\varepsilon$ в системе достигается максимальная амплитуда $\psi''(x)$, равная $\psi'(x, t)$. Квадрат модуля коэффициента $\psi''(x)$ может быть представлен в виде

$$(c'')^* c'' = 4\beta^2 (4\beta^2 + \Gamma^2)^{-1} \sin^2 [{}^1/_2 (4\beta^2 + \Gamma^2)^{1/2} t/\hbar].$$

Если $\Gamma \approx \beta$ и $t \ll \hbar/\beta$, то вероятность перехода из состояния $\psi'(x)$ в состояние $\psi''(x)$ равна

$$\omega(t) = \beta^2 t^2/\hbar^2,$$

при $\Gamma \gg \beta$ эта вероятность оказывается равной

$$\omega(t) = (4\beta^2/\Gamma^2) \sin [{}^1/_2 (\Gamma t) \hbar)]. \tag{3}$$

Чтобы определить вероятность безызлучательного перехода для молекулы в растворителе, авторы строят набор конечных состояний системы следующим образом. Отправляясь от электронно-возбужденного начального состояния (нулевой колебательный уровень), они рассматривают связанное с ним непосредственно конечное состояние, которое вырождено с начальным за счет добавки энергии. Добавка энергии определяется в основном молекулярными колебаниями и в меньшей степени колебаниями решетки. Если ΔE — разность электронных энергий

начального и конечного состояний, то

$$\Delta E = h \sum_r v_r \nu_r,$$

где v_r — квантовое число для r-го нормального колебания с частотой ν_r.

Энергия взаимодействия между начальным состоянием и одним из непосредственно связанных с ним конечных равна β_n. Эти непосредственно связанные конечные состояния в свою очередь взаимодействуют с косвенно связанными конечными состояниями, отличающимися от первых по количеству и распределению колебательной энергии в колебательных модах растворителя. Если существует $N - 1$ косвенно связанных конечных состояний, то таковые взаимодействуют с непосредственно связанным конечным состоянием и между собой посредством матричного элемента α. Поскольку взаимодействие с колебательными модами решетки соответствует молекулярной колебательной релаксации, $\hbar/\alpha$ — величина порядка времени колебательной релаксации. Конечные состояния, взаимодействующие с одиночным непосредственно связанным конечным состоянием, образуют, таким образом, зону с приблизительной шириной α и плотностью N/α. Поскольку предполагается, что электронные релаксации происходят значительно реже, чем колебательные, следует положить $\alpha \gg \beta_n$.

Электронный матричный элемент β_n распространяется на N конечных состояний и, таким образом, уменьшается по отношению к любому из них в результате нормировки до $N^{-1/2}\beta_n$. Если число конечных состояний велико, то уравнение (3) можно использовать для оценки вероятности безызлучательного перехода, относящейся к единичному непосредственно связанному конечному состоянию n:

$$\omega_n(t) = \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} (4\beta_n^2/N\Gamma^2)\,\rho(\Gamma)\sin[\Gamma/2\hbar]\,d\Gamma.$$

Подставляя N/α вместо $\rho(\Gamma)$ и интегрируя после замены переменных, получим

$$\omega_n(t)/t = 2\pi\beta_n^2/\alpha\hbar \ \ сек^{-1}. \tag{4}$$

Этот результат далее суммируется по всем непосредственно связанным конечным состояниям, чтобы получить полную вероятность безызлучательного перехода:

$$\omega(t)/t = (2\pi/\alpha\hbar)\sum_n \beta_n^2 = (2\pi\beta_{el}^2/\alpha\hbar)\sum_n \langle\varphi_n'' \mid \varphi_0'\rangle^2. \tag{5}$$

В пределе при большом N на уравнение (5) налагается ограничение $\Delta E \gg \alpha$; следовательно, это уравнение справедливо, если $\Delta E \gg \alpha \gg \beta$. Если полная волновая функция системы может быть записана в виде

$$\psi(x, \eta) = \Theta(x, \eta)\,\varphi(\eta),$$

то β_n записывается как

$$\beta_n = \beta_{el}\langle\varphi_n'' \mid \varphi_0'\rangle, \tag{6}$$

где $\langle\varphi_n'' \mid \varphi_0'\rangle$ — коэффициент перекрытия колебательных волновых функций, который будет иметь вид

$$\langle\varphi_n'' \mid \varphi_0'\rangle = \prod_r \langle\varphi_{\nu_r}(q_r'') \mid \varphi_0(q_r')\rangle.$$

Произведение берется по всем колебаниям молекулы и решетки, которые вносят вклад в конечное состояние φ_n''. Заметим, что соотношение (6) предполагалось при выводе (5).

Авторы, кроме того, получили формулу, аналогичную (4), применяя более точный расчет возмущения для той же модели начального и конечных состояний. Здесь, вместо того чтобы интегрировать (3) по полосе конечных состояний, для которой плотность предполагается постоянной, авторы суммируют его по рассчитанному распределению конечных состояний, получая вместо (4) выражение

$$\omega_n(t)/t = 2\beta_n^2/\alpha\hbar \ (сек^{-1}), \tag{7}$$

которое отличается от (4) коэффициентом π.

Количественная оценка электронных матричных элементов и франк-кондоновских факторов показывает, что рассматриваемая теория может дать удовлетворительное согласие с экспериментом. Малая скорость безызлучательного перехода в случае большого расстояния между электронными уровнями энергии ΔE (например, $T_1 \rightarrow S_0$) здесь объясняется малыми значениями франк-кондоновских факторов. Подобным же образом франк-кондоновские факторы объясняют увеличение длительности триплетных состояний при дейтерировании, поскольку, чтобы получить необходимое электронно-колебательное вырождение в дейтерированных соединениях, требуется больше колебательных квантов CD, чем соответствующих квантов CH.

В последней работе рассматриваемого цикла [14] авторы показали, что нерезонансный перенос возбуждения ($A^*B \rightarrow AB^*$) и внутримолекулярные безызлучательные переходы (внутренняя и интеркомбинационная конверсии) являются эквивалентными разновидностями безызлучательных переходов.

е) Росс с сотрудниками. Росс с сотрудниками (см. [15]) разработали чисто внутримолекулярную теорию безызлучательных переходов. С их точки зрения, безызлучательные переходы происходят из зоны невозбужденных колебаний верхнего состояния в энергетически вырожденное колебательно возбужденное нижнее состояние с вероятностью, зависящей от кратчайшего расстояния между двумя многомерными потенциальными поверхностями («ширина барьера»). Авторы рассчитывают кратчайшие расстояния, учитывая для рассматриваемых электронных состояний только различие длин валентных связей, отвечающих колебанию 1400 $см^{-1}$ при сохранении силовой константы. Используя значения кратности связей, подсчитанные из волновых функций Паризера, авторы определили изменения длин связей, сопровождающие возбуждение, и, таким образом, смогли получить величину R, равную корню квадратному из суммы квадратов изменений длин связей C — C при возбуждении:

$$R = \left(\sum_j \Delta r_j^2\right)^{1/2}. \tag{8}$$

В предыдущей работе [16] значения R были, кроме того, получены из соотношения интенсивностей максимумов прогрессии 1400 $см^{-1}$ в спектрах ароматических углеводородов, причем оказалось, что они хорошо согласуются с теоретическими величинами.

Размеры барьеров, согласно Россу с сотрудниками, можно определить с помощью следующего простого построения. При безызлучательных переходах предполагается активным только колебание C — C 1400 $см^{-1}$, поэтому в основу расчетов положена зависимость потенциальной энергии E от R. Потенциальная кривая нижнего электронного состояния имеет минимум в точке $R = 0$, $E = 0$, кривые возбужденных состояний отличаются от нижней кривой только положением их минимумов в координатах E и R. Условно принимая эффективную нулевую энергию равной

1000 $см^{-1}$ и проводя горизонтальную прямую от соответствующей точки на верхней кривой до пересечения с нижней, получают отрезок, равный ширине барьера. Авторы указывают, что из-за пренебрежения изменениями формы потенциальных поверхностей абсолютные величины ширины барьеров оказываются, по-видимому, одинаково завышенными для всех рассматриваемых переходов.

Если предположить, что вероятности безызлучательных переходов зависят только от ширины барьеров, можно построить диаграммы, показывающие предпочтительные направления безызлучательного распада для ароматических углеводородов. Авторы получили экспериментальные значения скоростей безызлучательных переходов, используя времена жизни триплетных состояний в обычных и полностью дейтерированных углеводородах, вычислив длительности радиационных процессов по интегральным интенсивностям поглощения и квантовым выходам флуоресценции и фосфоресценции. Если принять коэффициент запрета равным 10^6 для запрещенных по спину переходов, можно показать, что зависимость логарифма скорости безызлучательного перехода от ширины барьера представляет собой приблизительно прямую линию. Из полученных соотношений также следует, что большинство ароматических молекул не должно излучать из высших возбужденных состояний.

В последней работе Бирн, Мак-Кой и Росс [17] продолжают свои ранние исследования в рамках общей теории Робинсона и Фроша [13], причем вместо расчетов ширин барьеров вычисляют франк-кондоновские факторы F. При этом рассматриваются только три типа нормальных координат: валентные колебания С — Н-связи, а также валентные и деформационные (изменение угла кольца) колебания скелета, что позволяет записать F в виде

$$F = \sum S^2 (n_{\text{CH}})\, S^2 (n_{\text{скел}})\, S^2 (n_{\text{угл}}),$$

где S — интеграл перекрытия колебательных функций. Суммирование производится по всем n, которые обеспечивают вырождение. Частоту ν_i авторы принимают для обоих состояний одинаковой и записывают $S^2 (n_i)$ в виде

$$S^2 (n_i) = x_i^{2n_i} (e^{-x_i^2})/n_i!, \tag{9}$$

где n_i — число возбуждаемых квантов частоты ν_i и $x_i = (k_i/2h\nu_i)^{1/2} R_i$, а k_i — силовая константа, R_i — обобщенное изменение длины связи i-го типа колебания, определяемое через (8). Значения ν и k получены на основе спектроскопических данных, значения x_{CH} — по отношению колебательных максимумов в спектре бензола. Для ароматических углеводородов величина $x_{\text{скел}}$ определена, как и в работе [15], из кратностей связей в возбужденных состояниях, а для предварительно рассмотренных N-гетероциклов значение $x_{\text{скел}}$ определялось по спектрам. Было показано, что деформационные колебания скелета в основном несущественны в ароматических углеводородах, но важны для $n \to \pi^*$-переходов в N-гетероциклах.

Для ароматических углеводородов зависимость $\ln S^2 (n_{\text{CH}}, n_{\text{скел}})$ от $n_{\text{скел}}$ для данной разности электронных энергий ΔE позволяет получить $S^2_{\max}$. Несмотря на то, что $S^2_{\max}$ меньше F и разница между ними увеличивается с возрастанием ΔE, авторы сознательно отождествляют $S_{\max}$ с F. Далее они находят, что при дейтерировании $S^2_{\max}$ уменьшается и сдвигается в направлении больших квантов скелетных колебаний. Авторы нашли также, что если ΔE мало, то G определяется главным образом скелетными колебаниями. Используя вычисленные в предыдущей работе значения вероятностей безызлучательных переходов, авторы строят

график зависимости $\ln S^2_{\max}$ от логарифма вероятности перехода и получают нелинейную корреляцию.

При помощи параметров, полученных полностью из спектров, было проведено предварительное рассмотрение N-гетероциклов. Возникающие здесь особенности, как предполагается, обусловлены более слабым запретом интеркомбинационных переходов $(n, \pi^*) \leftrightarrow (\pi, \pi^*)$ по сравнению с $(\pi, \pi^*) \leftrightarrow (\pi, \pi^*)$, а также участием в безызлучательных переходах деформационных колебаний скелета.

ж) Лин. Используя борн-оппенгеймеровские волновые функции для начального и конечного состояний, Лин [18] описал безызлучательные переходы как результат отклонения истинных функций стационарных состояний от борн-оппенгеймеровских. Возмущение, вызывающее безызлучательные переходы, было представлено в виде

$$\mathscr{H}'\Psi_{av} = T\Phi_a\Theta_{av} - \Phi_a T\Theta_{av}, \tag{10}$$

где T — оператор кинетической энергии всех ядер, $\Psi_{av} = \Phi_a\Theta_{av}$ — борн-оппенгеймеровская волновая функция, Φ_a — электронная волновая функция для фиксированного межъядерного расстояния и Θ_{av} — колебательная волновая функция. Принимались во внимание лишь те переходы, для которых колебательная релаксация осуществляется намного быстрее, чем электронная. Таким образом, безызлучательные переходы происходят из заселенных по Больцману колебательных уровней и рассматриваются как конверсия электронной энергии в колебательную.

Лин заимствует непосредственно из теории нестационарных возмущений окончательное выражение для вероятности перехода из состояния (bv') в конечное состояние (av''):

$$W(bv' \to av'') = 2\pi\hbar^{-1} \,|\langle av'' \,|\, \mathscr{H}' \,|\, bv'\rangle|^2\, \delta(E_{av''} - E_{bv'}). \tag{11}$$

Автор усредняет эту вероятность по больцмановскому распределению всех термически возбужденных начальных колебательных состояний и суммирует по всем возможным конечным колебательным состояниям в соответствии с законом сохранения энергии. Колебательные волновые функции записываются в виде произведения волновых функций гармонических осцилляторов с учетом возможных изменений частоты или равновесного расстояния при изменении электронного состояния. После приведения T к нормальным координатам матричные элементы уравнения (10) преобразуются к виду

$$\langle av'' \,|\, \mathscr{H}'_i \,|\, bv'\rangle = -\hbar^2 \left\langle \Phi_a\Theta_{av''} \middle| \frac{\partial\Phi_b}{\partial Q_i}\frac{\partial\Theta_{bv'}}{\partial Q_i}\right\rangle - \frac{\hbar^2}{2}\left\langle \Phi_a\Theta_{av'} \middle| \Theta_{bv'}\frac{\partial^2\Phi_b}{\partial Q_i^2}\right\rangle. \tag{12}$$

Лин развил свою теорию, пользуясь только первым членом и предполагая, что второй член мал. Окончательное выражение для вероятности безызлучательного перехода получается довольно сложным, в основном вследствие усреднения по больцмановскому распределению в исходном состоянии. При низких температурах выражение для вероятности перехода сводится к

$$W_b = \sum_i^N (\pi\omega'_i/\bar{\omega}'\hbar^3)\,|R_i(ab)|^2 \exp\Big[-\sum_j^N {}^1/_2(\beta'_j)^2(d''_j - d'_j)^2 \times$$
$$\times \operatorname{cth}(\hbar\omega'_j/2kT)\Big]\{[S^{p_i^+}/(p_i^+)!] + [S^{p_i^-}/(p_i^-)!]\exp(-\hbar\omega_i/kT)\}, \tag{13}$$

где ω'_i — частота i-го колебания в начальном состоянии, $\bar{\omega}'$ — средняя частота колебаний в начальном состоянии,

$$R_i(ab) = -\hbar^2\left\langle \Phi_a \middle| \frac{\partial}{\partial Q_i} \middle| \Phi_b\right\rangle; \quad \beta'_j = (\omega'_j/\hbar)^{1/2};$$

$d''_j - d'_j$ соответствует смещению минимума адиабатической потенциальной кривой в конфигурационном пространстве,

$$S = \sum_j^{N''} {}^1/_2 (\beta'_j)^2 (d''_j - d'_j)^2;$$

$$P_i^+ = (\bar{\omega}')^{-1} \left[-\omega_{ab} - \omega'_i + \sum_j^{N'''} {}^1/_2 \rho_j \omega'_j \operatorname{cth} (\hbar\omega'_j/2kT) \right],$$

$$P_i^- = (\bar{\omega})^{-1} \left[-\omega_{ab} + \omega'_i + \sum_j^{N'''} {}^1/_2 \rho_j \omega'_j \operatorname{cth} (\hbar\omega'_j/2kT) \right],$$

$\hbar\omega_{ab} = E_a - E_b$, ρ_i — изменение частоты колебаний по нормальной координате j, $\omega''_j = \omega_j^+ (1 - \rho_j)$, N' — число нормальных типов колебаний i, для которых $R_1 (ab)$ отлично от нуля, N'' — число нормальных типов колебаний, для которых нормальные координаты различны в двух электронных состояниях, и N''' — число типов нормальных колебаний, силовые константы которых различны в двух электронных состояниях.

Из выражения (13) следует, что если разность уровней чисто электронной энергии $\hbar\omega_{ab}$ превышает один колебательный квант, то безызлучательные переходы могут осуществляться только при различных значениях нормальных частот или нормальных координат двух состояний. Действительно, отсутствие смещения потенциальной поверхности (т. е. изменения нормальных координат) означало бы $S = 0$ и, следовательно, $W_b = 0$, если только P_i^+ или P_i^- не равны нулю. Однако условие P_i^+ или P_i^- требует изменения нормальных частот.

Вероятность безызлучательного перехода пропорциональна $| R_i (ab) |^2$, поэтому знание симметрии двух электронных состояний позволяет определить нормальные координаты, которые должны быть активными при безызлучательных переходах между ними.

Численные оценки вероятностей безызлучательных переходов, зависящих главным образом от $R_i (ab)$, ω'_i и P_i, позволяют предсказать, что вероятность интеркомбинационной конверсии лежит в пределах от 10^4 до 10^{-2} *сек*$^{-1}$, а вероятность внутренней конверсии — от 10^4 до 10^8 *сек*$^{-1}$. Эти относительно малые значения будут обсуждены ниже.

з) З и б р а н д. Обширное исследование франк-кондоновских факторов в связи с теорией безызлучательных переходов Робинсона и Фроша [13] было проведено Зибрандом [19-22]. Он получил эмпирическое соотношение между вероятностью безызлучательных переходов $T_1 \to S_0$ и разностью электронной энергии E между нижним триплетным и основным состояниями [19]. Зибранд вывел также теоретические выражения для франк-кондоновских факторов, используя приближение гармонического осциллятора [20]. Наконец, он исследовал и физически интерпретировал изменения, которые необходимо внести в теоретические выражения, чтобы описать экспериментальные результаты [21,22].

Предполагая, что радиационное время жизни для всех ароматических углеводородов равно 30 *сек*, Зибранд получил значения константы скорости безызлучательной конверсии β для перехода $T_1 \to S_0$. Оказалось, что зависимость $\ln \beta$ от $(E - E_0)/\eta$, где $\eta = N_H/(N_H + N'_C)$ — относительное число атомов водорода в молекуле, представляет собой прямую линию, причем лучшее соответствие получается, если для недейтерированных ароматических молекул принять E_0^H равным 4000 *см*$^{-1}$:

$$\ln \beta = \ln \beta_0 - f (E - E_0)/\eta, \qquad E \geqslant E_0. \tag{14}$$

Вероятность перехода в единицу времени W, полученная Зибрандом на основе теории безызлучательных переходов Робинсона и Фроша, равна

$$W = (2\pi\rho_E/\hbar)\, J^2 F, \tag{15}$$

где ρ_E — плотность конечных состояний, колебательная дезактивация которых осуществляется быстрее электронного перехода; J — используемый Зибрандом матричный элемент электронного перехода. Если предположить, что изменения β связаны прежде всего с изменением франк-кондоновского фактора F, т. е. что ρ и J — приблизительно постоянны, то уравнение (14) можно переписать в виде

$$\ln F(E) = \ln [F(E_0) - f(E - E_0)]/\eta, \quad E \geqslant E_0. \tag{16}$$

В области малых значений E можно получить $F(E)$ из отношения интенсивностей колебательных максимумов в спектрах фосфоресценции, как это было сделано Бирном, Мак-Коем и Россом [17]. Для удобства мы перепишем выражение (9) в обозначениях Зибранда

$$F(E) = e^{-\gamma}\gamma^v/v!, \tag{17}$$

где $\gamma = {}^1/_2\, k^0 (\Delta q)^2/\hbar\omega^0$ и Δq — изменение равновесного расстояния при электронном переходе. При использовании значения $h\omega^0 = 1400$ *см*$^{-1}$ и $\gamma = 1{,}5$ из работы Росса можно построить функцию $F(E)$ для малых значений E, при этом эмпирические прямые $F(E)$ для дейтерированных и недейтерированных углеводородов можно провести как касательные к построенной кривой. Таким образом, можно подтвердить значение $E_0^{\mathrm{H}} = 4000$ *см*$^{-1}$ и получить значение $E_0^{\mathrm{D}} = 5500$ *см*$^{-1}$.

В выражении (15) F можно представить в виде

$$F = \sum_P \Big[\prod_{n=1}^{N} |\langle \chi_n^0(v_n) | \chi_n(0)\rangle|^2\Big],$$

где χ_n, χ_n^0 — колебательные волновые функции колебаний n-го типа в начальном и конечном состояниях соответственно. При расчете F предполагается, что молекулы представляют собой набор гармонических осцилляторов, причем нормальные колебания молекулы можно разбить на группы квазивырожденных осцилляторов. Если при электронном переходе у одиночного осциллятора, имеющего в конечном состоянии силовую константу k^0 и частоту ω^0, равновесное расстояние изменяется на величину Δq, то $F(E)$ определяется выражением (17). Для N-кратно вырожденного смещенного осциллятора выражение (17) принимает вид

$$F(E) = \exp(-N\gamma_n)(N\gamma_n)^v (v!)^{-1}, \tag{18}$$

причем (18) переходит в (17), если $N\gamma_n = \gamma$. Аналогично, если при электронном переходе осциллятор испытывает не смещение, а деформацию, характеризуемую параметром ξ, то для четного v

$$F(E) = 2(\omega^0\omega)^{1/2}(\omega^0 + \omega)^{-1}\xi^v [1\cdot 3\cdot 5 \ldots (v-1)](2\cdot 4\cdot 6 \ldots v)^{-1}, \tag{19}$$

где $\xi = (\omega^0 - \omega)/(\omega^0 + \omega)$. Если v нечетное, то $F(E) = 0$. Для N-кратно вырожденного осциллятора, если предположить, что $N\xi_n = \xi$ постоянна, выражение (19) превратится в

$$F(E) = 2^N (\omega^0\omega)^{N/2}(\omega^0 + \omega)^{-N}(\xi/N)^v [N(N+2)\ldots(N+v-2)] \times \\ \times (2\cdot 4 \ldots v)^{-1}. \tag{20}$$

Если одиночный осциллятор испытывает как смещение, так и деформацию, то

$$F(E) = 2(\omega^0\omega)^{1/2}(\omega^0 + \omega)^{-1}(\xi/2)^v [|H_v(ix)|^2/v!]\, e^{-\gamma}, \tag{21}$$

где

$$x = [\gamma (1 - \xi)/2\xi]^{1/2},$$

$H_v (ix)$ — полином Эрмита от мнимого аргумента. Выражение (21) можно записать в виде

$$F (E) = F (0) (z\xi)^v. \tag{22}$$

Для $x < 1$ и $v > 2z$ медленно изменяется при изменении v, и выражение (22) также можно обобщить на группу N вырожденных осцилляторов:

$$F (E) = F (0) (z\xi/N)^v (N + v - 1)! [(N - 1)! v!]^{-1}. \tag{23}$$

Эффективность захвата осцилляторами электронной энергии определяется величиной

$$F' (E) \equiv \left[\frac{\partial \ln F (E')}{\partial E'}\right]_E.$$

Приведенные выше выражения показывают, что при малых энергетических промежутках E значение $F' (E)$ максимально для смещенных осцилляторов, а при больших E доминируют деформированные осцилляторы. Таким образом, электронная энергия прежде всего переходит в квазивырожденную группу α с наибольшей вероятностью $F'_\alpha (0)$, которая, по-видимому, является группой смещенного осциллятора. При определенной энергии E_0

$$F'_\alpha (E_0) = \left(\frac{\partial \ln F_\alpha (E)}{\partial E}\right)_{E_0} = \left(\frac{\partial \ln F_\beta (E - E_0)}{\partial E}\right)_{E_0}.$$

Для $E > E_0$ основной вклад в F определяется группой β. Выражения (18) и (20) показывают, что при энергиях, характерных для безызлучательных переходов типа $T_1 \to S_0$, приобретает существенное значение деформированный осциллятор.

Теоретическое рассмотрение позволяет расширить физическое значение найденной ранее эмпирической зависимости. Значение E_0 представляет энергию, при которой две группы квазивырожденных осцилляторов одинаково эффективно отбирают электронную энергию. При энергиях, меньших E_0, валентные колебания С — С-связей, которые проявляются в фосфоресценции, доминируют, в то время как при энергиях больше E_0 преобладающую роль играют колебания С — Н. На важность колебаний С — Н-связи для таких переходов, кроме того, указывает существование зависимости от η и эффект дейтерирования. Для последнего автором получено правило изотопного замещения

$$\left(\frac{\partial \ln F_i (E)}{\partial E}\right)_{E'} = \sigma \left(\frac{\partial \ln F (E)}{\partial E}\right)_{E'}, \tag{24}$$

где i обозначает более тяжелый изотоп и σ^2 — отношение приведенных масс μ_i/μ. Это правило можно проверить, если использовать эмпирические кривые для нормальных и дейтерированных углеводородов. Зибранд и Уильямс [23] нашли, что $\mu_i/\mu = 1{,}8$ в согласии с $\mu_{CD}/\mu_{CH} = 1{,}855$, и, таким образом, подтвердили участие колебаний С — Н в безызлучательных переходах.

Объяснение экспериментальной кривой с помощью уравнения (16) внушает доверие к основной идее теории. Однако если попытаться подобрать для экспериментальной кривой теоретическое выражение F, то возникает ряд трудностей. Существуют лишь две возможности описания экспоненциального поведения $F (E)$: группа двух деформированных не

смещенных осцилляторов (выражение (20)) или одиночный осциллятор, смещенный и деформированный так, что $x \approx 0{,}6$ (выражение (22)).

Можно показать, что обе формулы не согласуются с экспериментальными данными. Например, вторая из этих альтернативных возможностей при сравнении с (16) требует значительно большего изменения частоты, чем то, которое обычно наблюдается в эксперименте. Кроме того, остается необъясненной зависимость $F(E)$ от η.

Чтобы исправить указанные недостатки, автор рассматривает выражение (23) для $F(E)$ — наиболее общее из всех приведенных ранее. В (23) ξ было заменено на $N\xi_n$. Так как электронный переход $T_1 \to S_0$ в ароматических углеводородах приводит к возбуждению π-электронов, деформация в основном зависит от числа атомов углерода и, таким образом, нужно положить $\xi = N_C\xi_n$, где N_C — число атомов углерода. Если же колебания C — H являются основными осцилляторами, определяющими $F(E)$, то число осцилляторов принимается равным числу атомов водорода N_H. После этих преобразований (23) принимает вид

$$F(E) = F(E_0)\,(\bar{z}\xi/N_C)^v\,(N_H + v - 1)!\,[(N_H - 1)!\,v!\,]^{-1}. \qquad (25)$$

Для большинства ароматических молекул, в которых $N_H \gg v \gg 1$, выражение (25) сводится к выражению

$$F(E) = F(E_0)\,[\bar{z}\xi e N_H/v N_C]^v, \qquad (26)$$

которое удовлетворительно описывает зависимость от η, однако приводит к зависимости от E, не согласующейся с экспериментальной кривой.

Если учесть ангармоничность колебаний, разложив ξ по степеням v:

$$\xi = \xi_0 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial v}\right) v + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial v^2}\right) v^2 + \ldots,$$

то, ограничиваясь линейным членом, можно преобразовать (26) к виду

$$F(E) = F(E_0)\left(\frac{eN_H\bar{z}}{N_C}\,\frac{\partial\xi}{\partial v}\right)^v.$$

Сравнение с (16) приводит к разумному значению $\bar{z}\,\partial\xi/\partial v$ и значению 3000 $см^{-1}$ для рассмотренного колебания. Таким образом, при учете ангармонических возмущений валентных колебаний связей C — H можно получить последовательную интерпретацию наблюдаемых констант колебательной дезактивации нижнего триплетного состояния.

4. СРАВНЕНИЕ И КРИТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ТЕОРИЙ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

После ознакомления с существующими теориями безызлучательных переходов представляет интерес критически сравнить различные подходы к проблеме, пределы применимости теорий и их взаимосвязь. В данной главе мы попытаемся это выполнить, противопоставив в разнообразных аспектах существо различных теорий. В конце рассмотрена взаимосвязь различных теорий, а также высказаны некоторые критические замечания.

а) Природа возмущений. Для сравнения теорий безызлучательных переходов следует прежде всего выяснить происхождение возмущений, рассматриваемых в этих теориях. Безызлучательные переходы, как следует из их определения, происходят между двумя электронными состояниями молекулы. Оставляя временно природу этих состояний, зададим вопрос: что вызывает переход между ними? Иными словами, какова природа взаимодействия этих состояний?

По этому признаку различные теории отчетливо распадаются на две группы: те, в которых взаимодействие является по существу внутримолекулярным, и в сущности единственная теория, согласно которой взаимодействие вызывается межмолекулярными возмущениями. Эта последняя теория принадлежит Гутерману [11], согласно которому безызлучательные переходы происходят вследствие взаимодействия молекулярной системы с фононным полем растворителя *).

Остальные теории можно классифицировать как внутримолекулярные, причем подробное выяснение природы рассматриваемых в них взаимодействий приводит к общим исходным предпосылкам. Явным или неявным образом все указанные теории начинают рассмотрение с набора состояний нулевого приближения, которые не являются истинными стационарными состояниями системы. Переходы осуществляются между этими нестационарными состояниями; следовательно, можно считать, что происхождение возмущения, вызывающего переходы, непосредственно связано с причиной нестационарности исходных состояний. Поиски этой причины неизменно приводят к нарушению борн-оппенгеймеровского приближения. Таким образом, внутримолекулярное возмущение, вызывающее безызлучательные переходы, есть не что иное, как зависимость электронного состояния от положения ядер.

Наиболее ясно природа взаимодействия просматривается в теории Лина [18], где после постулирования набора борн-оппенгеймеровских состояний нулевого приближения возмущение записывается явным образом в терминах, представляющих отклонение от борн-оппенгеймеровского приближения (уравнение (10)). Определив матричные элементы этого возмущения и пренебрегая, как описано выше, одним членом, Лин преобразует возмущение, действующее на электронные функции, в производную по нормальной координате (см. R_i (ab) в выражении (13)).

Коулсон и Залевский [12] в своем рассмотрении также устанавливают набор борн-оппенгеймеровских состояний нулевого приближения и определяют оператор возмущения как не-борн-оппенгеймеровскую часть гамильтониана. Матричные элементы этого оператора не приводятся в явном виде. Подход Зинера [1], хотя и менее строг, но подобен методу Коулсона и Залевского. Состояния нулевого приближения, т. е. состояния данной физической природы, не являются собственными состояниями в области «пересечения». Другими словами, матричный элемент $\langle \varphi_1 | \mathscr{H} | \varphi_2 \rangle$ не равен нулю в этой области. Можно считать, что это и есть та зависимость электронного состояния от ядерной координаты, которая вызывает безызлучательные переходы. Но именно такого рода зависимость и подразумевается под отклонением системы от борн-оппенгеймеровского разделения переменных. Представления Теллера [10] о пересечении потенциальных кривых как о результате изменения ядерной конфигурации молекул в конечном счете можно интерпретировать на той же основе.

В теории Робинсона и Фроша [13, 14] возмущение отождествляется с той частью гамильтониана, которая приводит к нестационарности состояний нулевого приближения. Для переходов, разрешенных по мультиплетности, это возмущение является существенно электростатическим. Авторы отмечают, что чисто электронные члены в выражении для возмущения, по-видимому, могут быть ответственными за безызлучатель-

*) В двухатомных молекулах, в отличие от многоатомных, если взаимодействующие состояния имеют разную симметрию, для возникновения безызлучательных переходов требуется, вообще говоря, внешнее возмущение. Такие возмущения были исследованы Зинером [9], но теория Зинера [1], которая рассматривалась выше, является типично внутримолекулярной и поэтому принадлежит к первой большой группе теорий.

ные переходы между состояниями одинаковой симметрии. Кроме того, рассматриваются электронно-колебательные взаимодействия, возникающие при нарушении борн-оппенгеймеровского приближения. В конкретных выражениях для матричных элементов авторы используют гамильтониан из теории разрешенных колебаниями электронно-запрещенных переходов. Однако выражение для чисто электронного возмущения нигде не записывается, и остается неясным, чтó именно авторы понимают под этим термином. Происхождение этого возмущения ясно из выражений, применяемых в других внутримолекулярных теориях: оно возникает при нарушении борн-оппенгеймеровского разделения.

Хант, Мак-Кой и Росс в своей первой ранней работе [15] рассматривают безызлучательные переходы между потенциальными поверхностями как следствие туннельного эффекта, вероятность которого, т. е. вероятность безызлучательного перехода, зависит от ширины барьера. Таким образом, первооснову возмущения следует искать в причинах туннельного эффекта. В случае молекулярных систем под туннельным эффектом обычно подразумеваются явления, не имеющие классического аналога, поэтому можно сказать, что туннельные переходы являются следствием неадекватности представления о потенциальных поверхностях свойствам реальной системы. Само построение потенциальных поверхностей подразумевает разделение электронного и колебательного движений, что и приводит к рассматриваемой неадекватности. Таким образом, мы снова приходим к заключению, что возмущение возникает вследствие отклонения системы от борн-оппенгеймеровского разделения переменных.

В своей последней работе Росс с сотрудниками принимают теорию Робинсона и Фроша, но электронный матричный элемент β считают постоянным и изменения в скоростях безызлучательных переходов связывают только с изменениями франк-кондоновского фактора. Такое же допущение было сделано Зибрандом [19-22]. Так как возмущение содержится в β, в этих двух последних теориях возмущение можно считать идентичным с используемым в теории Робинсона и Фроша.

Принципиальная эквивалентность разновидностей взаимодействий, принятых во внутримолекулярных теориях, до сих пор недостаточно ясно понята в литературе. Например, Лин [18], сравнивая свои исследования с исследованиями Робинсона и Фроша, утверждает, что его теория «основана скорее на отклонении от борн-оппенгеймеровского приближения, чем на пренебрежимо слабых внутримолекулярных взаимодействиях». В действительности оказывается, что именно эти слабые внутримолекулярные взаимодействия и являются причиной отклонения от борн-оппенгеймеровского приближения.

Решение вопроса о внутри- или межмолекулярной природе взаимодействия можно получить из эксперимента. Исследования спектров флуоресценции антрацена [24], нафтацена [25] и нафталина [26] при давлениях настолько низких, что за время жизни возбужденной молекулы не происходит столкновений, показали, что флуоресценция наблюдается только из первого возбужденного состояния, хотя отдельно возбуждались и первое, и второе возбужденные состояния. Этот результат показывает, что безызлучательные переходы из второго возбужденного состояния в первое осуществляются при отсутствии столкновений. Таким образом, наличие межмолекулярных возмущений не является, по крайней мере для сложных молекул, необходимым условием безызлучательных переходов, т. е. механизм Гутермана не обязателен для многоатомных соединений.

б) Роль среды. Роль среды представляет собой еще один признак, по которому можно классифицировать теории безызлучательных

переходов. По этому признаку можно разделить теории на три основные группы. В первой группе, к которой относятся работы Зинера [1], Теллера [10], Коулсона и Залевского [12], а также Росса и др. [15], теория сформулирована для *изолированной* молекулы, а влияние среды не рассматривается и не подразумевается.

Во вторую группу входят теории Робинсона и Фроша [13, 14], Лина [18], а также теории, развитые на основе представлений Робинсона и Фроша, такие, как приведенная в последней работе Бирна, Мак-Коя и Росса [17] и в работах Зибранда [19–22]. В этих теориях среда действует главным образом как *резервуар для диссипации избытка колебательной энергии*. Согласно теории Лина в этом заключается единственная функция растворителя, который не оказывает никакого влияния на первичную стадию безызлучательного процесса. В теории Робинсона и Фроша растворитель играет такую же роль, но так как колебательные моды среды накладываются на нормальные колебания растворенного вещества, растворитель, кроме того, повышает вырождение конечных состояний. Эта последняя функция растворителя приобретает особое значение для небольших молекул, у которых имеется слишком мало внутренних типов колебаний, чтобы обеспечить большое число конечных состояний, необходимых для необратимости процесса. Определенный интерес представляло бы изучение вероятностей безызлучательных переходов для достаточно малой молекулы в различных средах: богатый колебаниями углеводород, твердый H_2 или D_2 с малым числом колебаний, твердые матрицы инертных газов и, наконец, при отсутствии взаимодействий в разреженном газе. Теория Робинсона и Фроша предсказывает последовательное уменьшение вероятности для этого набора сред. Вообще говоря, эта теория предсказывает слабое влияние среды для молекул, сравнимых по размеру с молекулой бензола или более крупных. Исключение из этого правила составляют очевидные случаи, в которых существуют специфические взаимодействия растворенного вещества и растворителя, подобные влиянию тяжелого атома в случае спин-орбитального взаимодействия.

Поскольку теория Росса с сотрудниками, а также теория Зибранда основаны на изменении франк-кондоновского фактора F в рамках формализма Робинсона и Фроша и поскольку предполагается, что растворитель может оказывать влияние только на электронный матричный элемент β, эти теории предсказывают зависимость от среды, одинаковую с зависимостью, вытекающей из теории Робинсона и Фроша. Необходимо уточнить, однако, что эти, как и другие теории, ограничиваются рассмотрением разбавленных растворов. В случае чистых жидкостей и кристаллов обмен электронной и колебательной энергиями, вытекающий из теории молекулярных экситонов для области сильных и промежуточных взаимодействий, будет влиять как на β, так и на F.

Теория Гутермана стоит в стороне от рассмотренных двух групп. Здесь, как было показано выше, растворитель выполняет основную функцию, действуя как совокупность фононных осцилляторов, обеспечивающих первичное возмущение для безызлучательных переходов. Существующие экспериментальные данные, по-видимому, противоречат этому основному требованию теории Гутермана.

в) Эффект изотопного замещения. Некоторые из обсужденных теорий предсказывают влияние изотопного замещения на вероятность безызлучательных переходов. Робинсон и Фрош объяснили увеличение длительности триплетного состояния дейтерированных ароматических соединений по сравнению с протонированным уменьшением вероятности безызлучательных переходов $T_1 \rightarrow S_0$. Как указывалось

выше, чтобы заполнить энергетическую зону между нижним триплетным и основным состояниями, требуется меньше квантов колебаний C — H, чем квантов колебаний C — D, так что франк-кондоновский фактор для дейтерированной молекулы уменьшается. Теория Гутермана, хотя это и не отмечено в его работе, должна приводить к такому же эффекту изотопного замещения, поскольку она предсказывает подобную зависимость от франк-кондоновских интегралов.

В своей последней работе Бирн, Мак-Кой и Росс [17] количественно объяснили влияние дейтерирования с помощью уравнения (9). Уменьшение частоты, происходящее при дейтерировании, вызывает небольшое возрастание x_i (от 0,13 до 0,15) и увеличение n_i, что приводит к уменьшению S^2 (n_i). Теория Лина также предсказывает эффект дейтерирования, поскольку W_b должно быть прямо пропорционально частоте ω_i и, кроме того, уменьшение ω_i вызывает увеличение P_i^+ и P_i^- (ср. выражение (13) и следующие).

В работе Зибранда показано, что изотопное замещение должно проявляться как для смещенных (ср. [17]), так и для деформированных осцилляторов, что позволило вывести приведенное выше правило изотопного замещения (выражение (24)). Эффект дейтерирования может проявляться только в тех случаях, когда ΔE достаточно велико, чтобы колебания C — H с частотой 3000 $см^{-1}$ могли быть включены в процесс безызлучательного перехода. В работе Зибранда, посвященной безызлучательным переходам $T_1 \rightarrow S_0$, указывается, что основную роль в таких переходах играют колебания C — H ароматических молекул. Появление η в эмпирической зависимости ν от $(E - 4000\ см^{-1})/\eta$, приводящее к тому, что при $\eta \rightarrow 0$ $\tau \rightarrow \infty$, означает, что вся энергия триплетного состояния, превышающая 4000 $см^{-1}$, преобразуется в колебательную энергию связей C — H. Подобным образом соответствие μ_i/μ и μ_{CD}/μ_{CH} при применении соотношения (24) к экспериментальному графику подтверждает участие колебаний C — H. Наконец, успешность теоретического подхода при объяснении безызлучательных переходов $T_1 \rightarrow S_0$ в терминах ангармоничных искажений колебаний связи C — H также свидетельствует в пользу доминирующей роли этих колебаний.

Из теории Зибранда достаточно очевидно, что безызлучательные переходы $T_1 \rightarrow S_0$ были бы сильно затруднены при отсутствии колебаний C — H или C — D. Однако последние экспериментальные результаты заставляют усомниться в этом предсказании. Ермолаев и Свешникова [27] измерили длительности и выходы флуоресценции и фосфоресценции перфторированного и перхлорированного нафталина, а также других галогенпроизводных нафталина. С помощью полученных данных авторы рассчитали константы скоростей для всех излучательных и безызлучательных процессов, происходящих в этих молекулах. При этом было обнаружено повышение скорости излучательного и безызлучательного распадов при переходе $T_1 \rightarrow S_0$ для перфторированного нафталина. Полученный результат можно пытаться объяснить увеличением спин-орбитального взаимодействия в галогенерированной производной. Однако если предположить, что спин-орбитальное взаимодействие оказывает влияние на вероятности переходов обоих типов, излучательных и безызлучательных, то отношение скоростей этих переходов не должно зависеть от спин-орбитального взаимодействия. Для перфторированного и перхлорированного нафталина авторы наблюдали значительное увеличение этого отношения, которое, будучи пропорционально франк-кондоновскому фактору, должно быть, согласно Зибранду, гораздо меньшим для исследованных соединений. Таким образом, эксперименты в значительной степени не согласуются с той ролью франк-кондоновского фактора, которую предпола-

гают Робинсон и Фрош, Росс и др., и особенно Зибранд, эксперименты не подтверждают также эффект, связанный с уменьшением частоты колебаний, который предсказывает теория Лина. В дальнейших экспериментальных и теоретических исследованиях следует выяснить, не существуют ли какие-либо дополнительные эффекты галогенерирования.

г) Некоторые критические замечания. Как видно из приведенного обсуждения, рассмотренные теории перекрываются во многих аспектах. Заканчивая эту главу, рассмотрим более детально противоречия между теориями и некоторые частные недостатки отдельных теорий.

Применимость теории Коулсона и Залевского оказывается весьма ограниченной. Их модель основана на скрещивании потенциальных поверхностей, однако, согласно концепции Робинсона и Фроша и др., такого скрещивания может не оказаться там, где это требуется,— в области нулевой энергии верхнего электронного состояния и изоэнергетической области колебательно-возбужденного нижнего. Поэтому Робинсон [6] подчеркивал необходимость рассмотрения квантовомеханического туннельного перехода между потенциальными поверхностями. Но теория Коулсона и Залевского неприменима в случае туннельного эффекта, так как авторы пользовались приближением для колебательных волновых функций. Они использовали это приближение при исследовании матричного элемента V в уравнении (2) и при определении условий применимости различных формул. Таким образом, если принимать основную идею последних моделей безызлучательных переходов, то теорию Коулсона и Залевского невозможно применять для описания внутренней конверсии без нарушения области применимости приближения ВКБ.

Коулсон и Залевский справедливо критиковали выражение (1), введенное Зинером, поскольку последнее было получено при редко реализующемся наборе условий, обозначенных в приведенном выше обсуждении через в). Этот недостаток вытекает из предположения Зинера, что матричный элемент ε_{12} не зависит от межъядерного расстояния R. Таким образом, подход Зинера, по крайней мере в количественном смысле, для большинства случаев некорректен. Следовательно, и теория Теллера, построенная на основе формулы Зинера, имеет подобным же образом ограниченную область применения.

В первой теории Ханта, Мак-Коя и Росса [15] сделан ряд допущений при построении потенциальных поверхностей и при расчете ширины барьеров. Авторы предполагают, что размеры барьеров определяются только валентными колебаниями связей C — C, что потенциальные поверхности имеют одинаковую форму, что высота над минимумом потенциальной поверхности, при которой должна определяться ширина всех барьеров, равна 1000 $см^{-1}$ и что влиянием ангармоничности можно пренебречь. В последней работе Бирн, Мак-Кой и Росс [17] получили факторы перекрытия в предположении, что они определяются только смещениями положений равновесия, при равенстве частот нормальных колебаний в рассматриваемых электронных состояниях. Предполагается также, что для колебаний некоторых типов фактор перекрытия S можно определить из отношения колебательных максимумов в оптическом спектре. Авторы работы [17] полагают, что общий франк-кондоновский фактор можно отождествить с максимальным значением фактора перекрытия. Как и в более ранней работе, авторы не рассматривают влияния ангармоничности. В обеих теориях были сделаны, кроме того, и другие предположения, но именно указанные выше допущения противоречат результатам других теорий и особенно уязвимы для критики.

В первой цитированной работе Ханта, Мак-Коя и Росса [15] выбор величины 1000 $см^{-1}$ в качестве эффективной энергии нулевых колебаний необоснован. Более того, следует ожидать, что эта энергия изменяется в зависимости от свойств связанных состояний. Например, в следующей работе [17] авторы подчеркивают, что тип нормальных колебаний, поглощающих энергию при безызлучательном переходе, определяется электронной энергией ΔE. Предположение, что только валентные колебания связей C — C вовлекаются в безызлучательные переходы, не согласуется с теорией Робинсона и Фроша, с теорией Зибранда и с экспериментальными данными, например с эффектом дейтерирования. В последующей работе авторы [15] отказываются от указанного допущения.

Зибранд указывает, что оптический спектр соответствует зависимости $F(E)$ в области $0 \leqslant E \leqslant E'$ (E' — полная наблюдаемая ширина спектра). Однако для безызлучательных переходов актуальна величина $F(\Delta E)$, где ΔE — разность электронных энергий рассматриваемых состояний. Обычно $\Delta E \gg E'$, и, таким образом, чтобы получить $F(\Delta E)$ из $F(E)$ для оптических спектров, как это было сделано Россом и др. в их последней работе, требуется далекая и неопределенная экстраполяция.

Именно на основе этой экстраполяции Росс и др. в обеих цитированных работах [15,17] исключили эффект изменения частоты колебания при возбуждении. Но в работе Зибранда было показано, что влияние деформаций на $F(E)$ может стать доминирующим, в особенности когда ΔE относительно велико, и, таким образом, эта работа противоречит предположению Росса и др.

В последней работе Зибранда [23] также указывается, что при определении франк-кондоновских факторов для безызлучательных переходов существенную роль может играть ангармоничность. Все остальные рассмотренные здесь теории безызлучательных переходов, в том числе обе теории Росса и сотрудников, ангармоничность не учитывают.

Наконец, при оценочных расчетах Росс и др. считают достаточным отождествить общий франк-кондоновский фактор F с максимальным значением квадрата фактора перекрытия S^2. Даже для оценок по порядку величины это допущение, вероятно, не согласуется с общими идеями теории Робинсона и Фроша. Оно соответствует предположению, что существует только одно непосредственно связанное конечное состояние. Вместе с тем это приближение не является столь грубым, как может показаться с первого взгляда, поскольку Росс и др. объединяют все валентные колебания связей C — H в одну, а все валентные колебания связей C — C в другую группу вырожденных собственных колебаний, и, таким образом, рассматриваемое допущение соответствует предположению, что только отношение числа типов колебаний C — H к числу типов колебаний C — C является существенным. Однако убедительного обоснования этого предположения не сделано. По-видимому, степень применимости такого подразделения может быть различной в зависимости от конкретных условий. Несмотря на указанные недостатки, в целом работы Росса и др. сыграли очень важную роль, стимулируя серию новых исследований по безызлучательным переходам.

Теория Лина основана на упрощенной математической модели, которая получена с помощью ряда приближений. Уравнение (11) для вероятности перехода, которое автор заимствует непосредственно из нестационарной теории возмущений, выводится в работе [28] при условии, что одно из состояний должно лежать в континууме. Однако Лин рассматривает переходы только между дискретными колебательными состояниями и на протяжении всей теории проводит не интегрирование, а суммирование по этим состояниям. Автор не пытается обосновать использование уравне-

ния (11), и остается не ясным, насколько оно применимо в данном случае. Возможно, что этот недостаток свойствен и другим теориям безызлучательных переходов, хотя не в столь явной форме.

Чтобы облегчить интерпретацию результатов, Лин рассматривает только первый член возмущения в уравнении (12), но не приводит обоснований этого предположения. В конечном счете его могли бы подтвердить вытекающие из теории оценки. Однако значения, полученные Лином для вероятностей безызлучаельных переходов, очень малы. Например, чтобы конкурировать с флуоресценцией, внутренняя конверсия $S_1 \rightarrow T_1$ должна происходить с вероятностью больше [3] 10^4 *сек*$^{-1}$. Указанное несоответствие опыту может быть следствием одной из трех причин: две из них только что отмечались, а третья, по-видимому, заключается в том, что невозможно с помощью в значительной степени замкнутой математической модели описать весьма сложное физическое явление.

В связи с последним замечанием следует отметить, что все рассмотренные теории, и в особенности теории Коулсона и Залевского, Робинсона и Фроша, а также Лина, весьма критичны к выбору функций начальных состояний, в качестве которых используют молекулярные борн-оппенгеймеровские состояния. Однако такой выбор начальных состояний, по существу, некорректен (см. последнюю главу).

Основное достижение теории Робинсона и Фроша состоит в том, что в ней выявлена роль, которую играют франк-кондоновские факторы в безизлучательных переходах. Эти авторы получили выражения (4), (5) и (7), применяя нестационарную теорию возмущений к своей модели начальных а также непосредственно и косвенно связанных конечных состояний. Этот вывод занимает бóльшую часть их работ, а собственно расчет вероятностей безызлучательных переходов в сущности не выполнен. Отметим, что именно эта заключительная часть теории безызлучательных переходов наиболее уязвима для критики (что можно было видеть на примерах теорий Росса с сотрудниками и Лина).

Как и некоторые другие авторы, Робинсон и Фрош не учитывают ангармоничности; кроме того, их теория может быть объектом приведенной выше критики выбора функций начальных состояний. Следует отметить еще одно ограничение применимости общего теоретического вывода этих авторов. Вывод выражений (5) и (7) требует неравенства $\Gamma \gg \beta$ (разность энергий начальных состояний по отношению к взаимодействию), которое, как чувствуют авторы, выполняется, если число конечных состояний велико, поскольку в этом случае электронный матричный элемент уменьшается вследствие нормирующего множителя $N^{-1/2}\beta$. Но если на молекулу не действует окружение, то указанный критерий, в особенности для относительно небольших молекул, может не соблюдаться.

Авторы построили полулогарифмический график зависимости электронной энергии нижнего триплетного и основного состояния ΔE от полного франк-кондоновского фактора. Значение последнего было рассчитано в предположении, что постоянная $\beta_{el} = 0{,}01$ *см*$^{-1}$ и что измеренное время жизни соответствует безызлучательному времени жизни. По восьми экспериментальным точкам авторы получили кривую, из которой, как они предполагают, путем экстраполяции можно получить порядок величины неизвестных характеристик колебаний. Более поздние графики Зибранда, построенные на основе полного набора незамещенных ароматических углеводородов, для которых известны как триплетная энергия, так и триплетное время жизни, показывают, что корреляция Робинсона и Фроша весьма неточна. Эмпирическая зависимость Зибранда (ср. (14)), включающая относительное число атомов углерода, дает гораздо лучшее согласие с экспериментальными данными.

В статьях Зибранда обсуждается только поведение франк-кондоновского фактора, и поэтому, строго говоря, нельзя считать, что в них излагается теория безызлучательных переходов как таковая. Однако мы рассматриваем работы Зибранда как отдельную теорию, поскольку в них отчетливо показана необходимость учета влияния факторов, не рассматриваемых в других теориях, например изменения колебательной частоты при возбуждении и ангармоничность.

Как указано выше, Зибранд приписывает большую часть изменений вероятности безызлучательных переходов изменениям франк-кондоновского фактора. В своей ранней основной работе [20], исходя из выражений (18), (20) и (23), Зибранд показал, что франк-кондоновский фактор $F(E)$ уменьшается при увеличении числа осцилляторов в вырожденной группе. На этом основании была предсказана меньшая скорость безызлучательных переходов для больших молекул. С другой стороны, теория Робинсона и Фроша предсказывает совершенно противоположный эффект: при увеличении размера молекулы плотность конечных состояний увеличивается и, таким образом, вероятность безызлучательного перехода должна возрастать. Совершенно очевидно, что каждый из этих выводов основан на параметре, который не учитывает другая теория. Тщательное экспериментальное изучение влияния размера молекул на вероятность безызлучательных переходов должно установить, при каких условиях каждый из указанных эффектов может стать преобладающим. Этот вопрос рассмотрен подробно в следующей главе.

В последней работе [22] Зибранд критически пересмотрел применимость своих прежних теоретических расчетов франк-кондоновских факторов. Он показал, что формула для $F(E)$, полученная для молекул, собственные колебания которых можно разделить на группы квазивырожденных гармонических осцилляторов, испытывающих при возбуждении смещения и деформации, не дает возможности описать форму экспериментальной кривой для зависимости вероятности безызлучательного перехода от расстояния между электронными уровнями, что и приводит к необходимости выведения ангармоничности.

Заметим, что последняя работа Зибранда имеет ограниченную область применения. Использованные при выводе уравнения (25) соображения о том, что число осцилляторов равно числу атомов водорода N_H и что $\xi = N_C \xi_n$, действительны только для ароматических углеводородов, и, таким образом, теория Зибранда неприменима для общего случая многоатомной молекулы.

Следует отметить еще одно общее ограничение, распространяющееся на теории Росса с сотрудниками, Робинсона и Фроша, Лина и Зибранда. Во всех этих теориях предполагается, что колебательная дезактивация идет быстрее, чем безызлучательная конверсия. Это справедливо только для относительно медленных безызлучательных процессов типа $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ и $T_1 \rightarrow S_0$. Безызлучательные переходы между верхними электронными состояниями осуществляются со скоростью примерно 10^{12} *сек*$^{-1}$ (ср. [3,11]) и поэтому конкурируют с колебательной дезактивацией, которая по оценке Робинсона и Фроша происходит за времена порядка 10^{-11} *сек*$^{-1}$. До сих пор не существует теории, которая описывала бы столь быстрые безызлучательные процессы, хотя внутреннюю конверсию верхних состояний типа $S_3 \rightarrow S_1$, $S_2 \rightarrow S_1$, $T_2 \rightarrow T_1$ и т. д. можно рассматривать как процесс, характерным образом отличающий многоатомные молекулы от двухатомных.

д) Замечание о влиянии размера молекул. До настоящего времени влиянию размера молекул на вероятность безызлуча-

тельных переходов в многоатомных системах уделялось относительно мало внимания. Лишь Робинсон [29] в недавней статье об электронной релаксации классифицирует молекулы по группам, в которых механизм безызлучательного перехода определяется их размерами. Робинсон описывает безызлучательную релаксацию молекулы как переходы с узкого энергетического уровня в квазиконтинуум колебательных уровней. Если существует окружение, то образование квазиконтинуума связано с уширением этих колебательных уровней под воздействием среды. В газовой фазе даже при отсутствии ударного уширения колебательные уровни достаточно большой молекулы могут располагаться настолько тесно, что может существовать собственный квазиконтинуум молекулы, не зависящий от окружающей среды. Безызлучательные переходы в состояния такого рода отнесены к предельному случаю ω. Противоположный предельный случай, обозначенный как случай α, характерен для достаточно малых молекул, энергетические уровни которых расположены, по сравнению с их шириной, настолько редко, что квазиконтинуума вообще не существует. Промежуточным между этими двумя случаями является случай μ, когда квазиконтинуум и, следовательно, электронная релаксация могут осуществляться при воздействии слабого возмущения.

Случаи, описанные Робинсоном, можно дифференцировать экспериментально, изучая люминесценцию в газовой фазе при весьма низких давлениях, т. е. в отсутствие внешних возмущений, что должно исключать электронную релаксацию для случаев μ и α. В случае ω электронная релаксация должна была бы происходить при этом существенно так же, как и в среде, поскольку, как было указано выше, безызлучательный процесс определяется только фактом наличия квазиконтинуума, а не механизмом его образования.

С помощью приблизительных оценок Робинсон показал, что ван-дер-ваальсовы взаимодействия двух молекул бензола на расстоянии 50 Å сдвигают энергию перехода $^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ на величину, сравнимую с естественной шириной нижнего синглетного состояния молекулы. Отсюда следует, что при интерпретации опытов по люминесценции при низком давлении простую модель столкновения жестких шаров нельзя использовать для оценки отсутствия заметного ударного уширения.

Концепция, принятая в рассматриваемой работе, по-видимому, полностью игнорирует роль франк-кондоновского фактора. Качественно при уменьшении разности энергий двух электронных состояний франк-конденовский фактор безызлучательного перехода из начального электронно-возбужденного состояния в совокупность конечных колебательно-возбужденных состояний увеличивается, в то время как плотность конечных колебательных состояний уменьшается. Таким образом, эти два фактора действуют на вероятность безызлучательного перехода в противоположных направлениях и рассмотрение одного из них без учета другого дает неполную картину явления.

Требование существования континуума, по-видимому, необходимое для математической строгости большинства работ по нестационарной теории электронных релаксаций, отнюдь не может быть обосновано как физическая предпосылка явлений, связанных с безызлучательными переходами (таких, например, как испускание из электронного состояния ниже возбуждаемого). Для необратимости требуется только, чтобы число конечных состояний значительно превышало число нормальных. Только дополнительные обоснования могут, по нашему мнению, решить вопрос о необходимости экстраполяции этого условия к требованию существования континуума конечных состояний.

Другого рода исходные положения при изучении роли размера молекулы в безызлучательных переходах связаны с разделением многоатомных молекул на два класса в зависимости от полноты набора собственных типов колебаний. Каша [30] определяет малые многоатомные молекулы как «*колебательно неполные*», если симметричных типов собственных колебаний недостаточно, чтобы охватить все неприводимые представления точечной группы, к которой принадлежит молекула. Гарднер и Каша [31] выполнили теоретико-групповое исследование, показывающее, что в таких молекулах правила отбора по симметрии могут, вообще говоря, накладывать ограничения на электронный матричный элемент безызлучательного перехода. Это исследование также сконцентрировано на электронном аспекте проблемы, и франк-кондоновский фактор по-прежнему игнорируется. Заметим далее, что экспериментальные указания на то, что симметрия вообще играет какую-то роль в безызлучательных переходах, немногочисленны, возможно, за исключением случая [31] небольшого числа малых многоатомных молекул, таких, как SO_2.

5. МЕХАНИЗМ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ В ТЕОРИИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ [32]

Во всех рассмотренных выше теориях, за исключением ранней работы Ханта, Мак-Коя и Росса [15], для определения вероятности безызлучательного перехода используется нестационарная теория возмущений. Система первоначально помещается в некоторое состояние нулевого приближения. Затем на основе нестационарного уравнения Шрёдингера с использованием набора других состояний нулевого приближения предсказывается развитие системы во времени. Вероятность безызлучательного перехода в одно из выбранных состояний нулевого приближения равна квадрату зависящего от времени коэффициента, относящегося к этому конкретному состоянию.

Мы уже кратко отмечали, что такие теории существенно зависят от выбора состояний нулевого приближения. В более острой форме можно задать вопрос, поставленный Харрисом [33]: имеет ли вообще выбор этих состояний физический смысл? Действительно, поле монохроматического излучения не может возбуждать молекулу в нестационарное состояние, которое под влиянием уже существующего в молекуле стационарного возмущения затем переходит в другое нестационарное состояние. Возбуждение должно приводить систему как целое в некоторое стационарное состояние. Кроме того, система физически не может существовать в тех начальных условиях, которые мы ей задаем, если в качестве исходного некорректно выбрано борн-оппенгеймеровское состояние нулевого приближения.

Рассмотрим, например, два возбужденных борн-оппенгеймеровских состояния нулевого приближения ψ_A и ψ_B. Обсужденные выше теории безызлучательных переходов описывают переход при возбуждении из основного состояния в ψ_A и последующий безызлучательный переход в ψ_B под действием возмущения, являющегося не-борн-оппенгеймеровской частью гамильтониана. В методе стационарных состояний рассматривается переход из основного состояния в стационарное состояние $\psi = a\psi_A + b\psi_B$. Эти составляющие стационарного состояния взаимодействуют за счет не-борн-оппенгеймеровской части гамильтониана. Возникает, однако, вопрос: почему мы видим излучение, относящееся только к составляющей ψ_B, а не ψ_A?

Мы уже описывали эксперименты, показывающие, что если при явном отсутствии соударений возбуждается второе возбужденное синглетное состояние S_2 ароматической молекулы, то испускание наблюдается из

колебательно-возбужденного состояния S_1 в колебательно-возбужденное состояние S_0 *). Теперь нам хотелось бы обсудить альтернативное описание этих экспериментов с учетом специфики механизма стационарных состояний для безызлучательных переходов.

Рассмотрим рис. 3, иллюстрирующий различия между нестационарными (*а*) и стационарными (*б*) подходами к безызлучательным переходам. В нестационарной картине поглощение происходит в состояние S_2 и далее

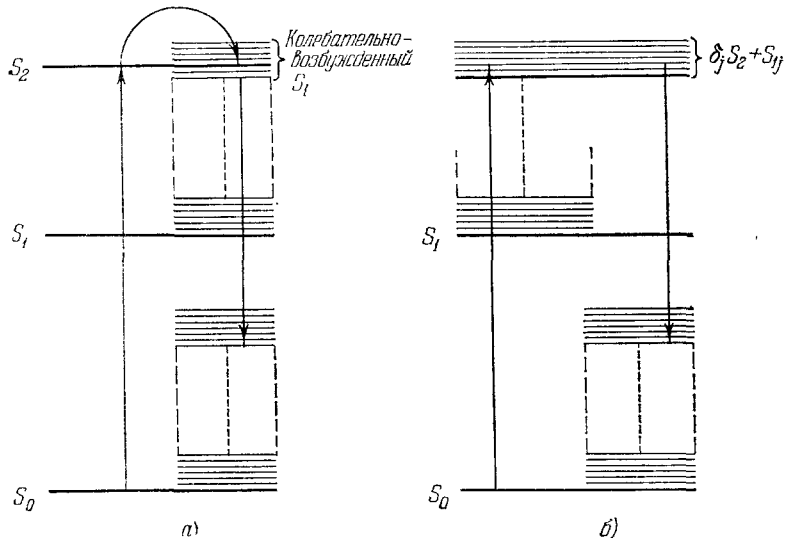

Рис. 3. Сопоставление двух подходов (нестационарного (*а*) и стационарного (*б*)) в трактовке безызлучательных электронных переходов.

следует безызлучательный переход в колебательно-возбужденное состояние S_1 с последующим испусканием в колебательно-возбужденное состояние S_0 (см. рис. 1 и гл. 1). В рамках подхода, оперирующего стационарными состояниями, при поглощении осуществляется переход в некоторое множество состояний. Каждое индивидуальное состояние этого множества состоит в основном из колебательно-возбужденного состояния S_1 и небольшой примеси S_2:

$$\psi_j = S_{1j} + \delta_j S_2$$

(j нумерует конкретные распределения энергии между нормальными типами колебаний, удовлетворяющие условию вырождения). Такая композиция состояний является результатом того, что относительно высокая колебательная энергия S_1 допускает существование большого числа вырожденных состояний. Плотность состояний при этом может быть очень высокой, например порядка 10^4 состояний на 1 $см^{-1}$ для относительно медленных разновидностей безызлучательной конверсии, рассмотренных в настоящем обзоре (см. [29]). Состояние S_2 смешивается с каждым из состояний S_1 таким образом, что примесь S_2 в каждом из них мала ($\delta_j S_2$).

Поглощение происходит почти так же, как и в нестационарном случае, поскольку можно считать, что оно связано только с той частью смешанного состояния, которая относится к S_2. Матричный элемент для

*) Повышение чувствительности аппаратуры и применение лазерного возбуждения позволили в последнее время наблюдать излучение, соответствующее переходам $S_2 \rightarrow S_0$ [36]. (*Прим. перев.*).

поглощения равен

$$\langle S_0 | \sum_k er_k | S_{1j} + \delta_j S_2 \rangle.$$

Поглощение из равновесного основного состояния в колебательно-возбужденное S_1^* запрещено, т. е.

$$\langle S_0 | \sum_k er_k | S_{1j} \rangle = 0,$$

вследствие малости франк-кондоновского фактора. Однако квадрат полного матричного элемента при суммировании по j не равен нулю:

$$\sum_j | \langle S_0 | \sum_k er_k | S_{1j} + \delta_j S_2 \rangle |^2 \neq 0.$$

Смешивание состояний должно вызывать некоторое уширение уровней, которое, по-видимому, вносит вклад в хорошо известную из опыта диффузность высших возбужденных состояний.

Вероятность поглощения в каждое из состояний множества мала вследствие относительно малой примеси S_2,

$$| \langle S_0 | \sum_k er_k | \delta S_2 \rangle |^2 \ll 1.$$

Подобным же образом вероятность испускания с переходом из S_2 в основное состояние также мала. Однако вероятность излучения для переходов из колебательно-возбужденных состояний S_1 в колебательно-возбужденное основное состояние будет незначительно отличаться от вероятности излучения из состояния S_1 при тепловом возбуждении колебательных уровней,

$$| \langle S_{1j} | \sum_k er_k | S_{0j'} \rangle |^2,$$

где j' обозначает колебательное возбуждение в S_0-состояние, аналогичное возбуждению, обозначенному j для S_1. Таким образом, мы наблюдаем испускание, соответствующее колебательно-возбужденным состояниям S_1 и S_0. Заметим еще раз, что описание в рамках стационарных состояний полностью исключает явление безызлучательных переходов.

Приведенное здесь краткое изложение стационарного рассмотрения взаимодействия возбужденных состояний, разработанного Роудсом, Генри и Кашей [32], относится только к предельному случаю действия на молекулы монохроматического поля радиации. Полное исследование связано с рассмотрением соотношения между шириной спектра возбуждающего света и плотностью борн-оппенгеймеровских состояний и с учетом влияния этого соотношения на физическое содержание безызлучательных переходов. Так, в другом пределе, при ширине полосы возбуждающего света большой сравнительно с плотностью борн-оппенгеймеровских состояний, приобретает смысл постановка вопроса о безызлучательных переходах, сопровождающих возбуждение отдельного борн-оппенгеймеровского состояния.

Целесообразно иметь терминологию для метода стационарных состояний в теории безызлучательных переходов. По аналогии с методом нестационарного рассмотрения можно ввести термины «внутреннее смешивание» и «интеркомбинационное смешивание» взамен «внутренняя конверсия» и «интеркомбинационная конверсия».

Замечание при корректуре. В серии трех работ Джортнера с сотрудниками *), появившихся в виде препринтов в то время, когда читалась

*) См. [37]. (*Прим. перев.*)

корректура настоящего обзора, использован метод стационарных состояний, аналогичный описанному Роудсом, Генри и Кашей. Существуют некоторые различия рассмотренных моделей энергетических уровней и предельных случаев, так что два независимых исследования очевидным образом дополняют друг друга.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. Zener, Proc. Roy. Soc. **A137**, 696 (1932).
2. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **60**, 158 (1941).
3. M. Kasha, Disc. Farad. Soc. **9**, 14 (1950).
4. V. Henri, C. R. Ac. Sci. **177**, 1037 (1923).
5. H. Sponer, Radiation Res., Suppl. **1**, 558 (1959).
6. G. W. Robinson, J. Mol. Spectr. **6**, 58 (1961).
7. P. Seybold, M. Gouterman, Chem. Rev. **65**, 413 (1965).
8. S. K. Lover, M. A. El-Sayed, ibid. **66**, 199 (1966) (см. перевод.: УФН **94**, 289 (1968)).
9. C. Zener, Proc. Roy. Soc. **A140**, 660 (1933).
10. E. Teller, J. Phys. Chem. **41**, 109 (1937).
11. M. Gouterman, J. Chem. Phys. **36**, 2846 (1962).
12. C. A. Coulson, K. Zalewskii, Proc. Roy. Soc. **A268**, 437 (1962).
13. G. W. Robinson, R. P. Frosch J. Chem. Phys. **37**, 1962 (1962).
14. G. W. Robinson, R. P. Frosch, ibid. **38**, 1187 (1963).
15. C. R. Hunt, E. F. Mc Coy, I. G. Ross, Austr. J. Chem. **15**, 591 (1962).
16. E. F. McCoy I. G. Ross, ibid., p. 573.
17. J. P. Burne, E. F. McCoy, I. G. Ross, ibid. **18**, 1589 (1965).
18. S. H. Lin, J. Chem. Phys. **44**, 3759 (1966).
19. W. Siebrand, ibid., p. 4055.
20. W. Siebrand, ibid, **46**, 440 (1967).
21. W. Siebrand. Proc. of the Intern. Symposium on Triplet States, Beirut, 1967.
22. W. Siebrand. J. Chem. Phys. **47**, 2411 (1967).
23. W. Siebrand, D. F. Williams, ibid. **46**, 403.
24. P. Pringsheim. Ann. Acad. Sci. Techn. Varsovie **5**, 29 (1938).
25. R. Williams, G. J. Goldsmith. J. Chem. Phys. **39**, 2008 (1963).
26. R. J. Watts, S. J. Strickler, ibid. **44**, 2423 (1966).
27. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Опт. и спектр. **21**, 78 (1966).
28. W. Heitler, Quantum Theory of Radiation, N. Y., Oxford Univ. Press., 1954, p. 139.
29. G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **47**, 1967 (1967).
30. M. Kasha, Intern. Conference on Luminescence, Budapest, Intern. Union Pure and Appl. Phys.— Hung. Acad. Sci., 1968, p. 166; Annual Science Conference Proceedings, v. 2, ed. by A. Gelbart, N. Y., Yeshiva University 1967.
31. P. J. Gardner, M. Kasha, J. Chem. Phys. **50**, 1543 (1969).
32. W. C. Rhodes, B. R. Henry, M. Kasha, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **63**, 1, 31 (1969).
33. R. C. Harris, J. Chem. Phys. **39**, 978 (1963).

ЛИТЕРАТУРА, ДОБАВЛЕННАЯ ПРИ ПЕРЕВОДЕ

34. L. Landau, Sov. Phys. **1**, 89 (1932); Zs. Phys. Sowjet. **2**, 1932 (см. перевод: Л. Д. Ландау, Собрание трудов, т. 1, М., «Наука», 1969).
35. E. G. C. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta **5**, 369 (1932).
36. C. E. Easterly et al., Chem. Phys. Lett. **6**, 579 (1970); P. A. Geldof, ibid. **4**, 59 (1969).
37. M. Bixon, J. Jortner, J. Chem. Phys. **48**, 715 (1968); см. также: J. Jortner et al., ibid. **7**, 189 (1969); J. Jortner, J. de Chim. Phys. **66** (10), Suppl., 9 (1969).