

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе

В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова, Е.Н. Бодунов

Систематическое изложение индуктивно-резонансного механизма безызлучательных переходов между электронными уровнями в ионах лантаноидов, переходных металлов и молекулах в конденсированной фазе. Приведено квантовомеханическое обоснование такого подхода и дано сравнение закономерностей явления и количественных расчетов констант скоростей безызлучательных переходов, предсказываемых данной теорией, с экспериментальными данными.

PACS numbers: 33.90. + h, 34.30. + h

Содержание

1. Введение (279).
 2. Индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов между электронными уровнями в конденсированной фазе (281).
 - 2.1. Квантовомеханическое обоснование теории и границы ее применимости.
 - 2.2. Место индуктивно-резонансной теории среди других теорий безызлучательных переходов.
 3. Сравнение предсказаний индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов с экспериментом (285).
 - 3.1. Ионы трехвалентных лантаноидов в конденсированной фазе.
 - 3.2. Ионы переходных металлов в растворах, стеклах и кристаллах.
 - 3.3. Молекулы в конденсированной фазе.
 4. Заключение (300).
- Список литературы (301).

1. Введение

"Основная трудность встречается не столько при объяснении наличия свечения в конденсированной фазе, сколько, наоборот, при объяснении того, что очень многие молекулы совершенно не светятся".
Вавилов С.И. (Собр. соч. Т. 1. С. 222)

Механизм безызлучательных переходов между электронными уровнями ионов и молекул в конденсирован-

ной фазе — одна из основных проблем, волнующих в течение последних 70 лет ученых, занимающихся спектроскопией, люминесценцией, фотохимией и фотобиологией. Начиная с 60-х годов к ним присоединились также исследователи, занимающиеся поисками, изучением и разработкой сред для лазеров на основе активированных стекол, кристаллов и растворов. Однако несмотря на внимание, которое уделялось этому вопросу как со стороны теоретиков, так и экспериментаторов, до сих пор нет ясности в том, какой из различных подходов нужно использовать для оценки констант скоростей безызлучательных переходов (k_{nr}) в различных системах. Ниже мы приведем экспериментальные и теоретические доказательства целесообразности использования для объяснения закономерностей и количественных расчетов (k_{nr}) широкого круга возбужденных центров в конденсированной фазе индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов.

Безызлучательная дезактивация электронного возбуждения может осуществляться по двум механизмам: физическому и химическому. В случае физического механизма единственным результатом дезактивации электронного возбуждения иона или молекулы является их переход в электронное состояние меньшей энергии и превращение освободившейся энергии в колебательную, а затем в тепловую. При химическом механизме в процессе дезактивации появляются отличные от исходного химические соединения в качестве конечных или промежуточных продуктов. В частности, типичными примерами химических механизмов дезактивации являются реакции фотоизомеризации и переноса электрона.

В данном обзоре мы будем рассматривать только физический механизм безызлучательных переходов, исключив, однако, подробно изученный ранее многими авторами [1] случай дезактивации из-за пересечения потенциальных поверхностей электронных состояний.

В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова, Е.Н. Бодунов. Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", 199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия 12
Тел. (812) 213-90-33, доб. 22-91
Факс (812) 218-21-33
E-mail: ermol@soi.spb.su

Статья поступила 22 июня 1995 г., после доработки 27 ноября 1995 г.

Вопросам механизма безызлучательных переходов посвящено несколько монографий [2, 3], а также главы в ряде монографий по вопросам спектроскопии, люминесценции и фотохимии [4–7]. Более ранние оригинальные работы, обзоры и монографии в этой области достаточно подробно освещены в указанных монографиях. История вопроса начиная с первых работ этого направления подробно изложена в монографии Энглмана [2], более поздние работы с критическим их разбором — в монографии Медведева и Ошерова [3]. Большое количество экспериментальных данных по безызлучательным переходам в ионах и молекулах, в основном в растворах, собрано в главе 8 монографии авторов данного обзора [4]. Различные теоретические подходы и обсуждение экспериментальных данных о безызлучательных переходах в ионах редкоземельных элементов в активированных ими кристаллах и стеклах изложены в монографиях Каминского, Аминова, Ермолаева и др. [5], Каминского и Антипенко [7]. Все это позволяет нам, сославшись на указанные монографии, перейти непосредственно к изложению нашего подхода к механизму безызлучательных переходов с позиций индуктивно-резонансной теории данного явления.

Основой нашего подхода, впервые сформулированного в 1971 г. [8, 9], является идея о том, что безызлучательные переходы в возбужденных центрах типа ионов лантаноидов и ионов переходных металлов в конденсированной фазе (растворы, стекла, кристаллы), а также простых и органических молекул в растворах обусловлены резонансными взаимодействиями между электронными или вибронами осцилляторами, соответствующими излучательным переходам на электронные (вибранные) уровни с меньшей энергией, и изоэнергетическими с ними колебательными осцилляторами молекулярных групп, окружающих возбужденный центр. Квантовомеханическое обоснование этого подхода будет дано ниже; здесь же следует отметить, что такого типа взаимодействие между указанными осцилляторами существует всегда, если молекулярные группы, окружающие центр возбуждения, обладают чисто колебательным поглощением, перекрывающимся со спектром излучения центра. Вопрос сводится к тому, является ли этот процесс основным, вызывающим безызлучательные переходы в конденсированной фазе, или его вклад в процесс, определяющий скорость безызлучательных переходов, относительно невелик. В данной статье мы приведем экспериментальные доказательства того, что предложенный нами механизм безызлучательных переходов является определяющим для широкого круга возбужденных центров в конденсированной фазе.

Механизм безызлучательных переходов при этом подходе имеет большое сходство с процессом безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, предложенного и обоснованного Ферстером [10], с той разницей, что в качестве акцептора энергии в нашем случае выступает чисто колебательный переход, а не вибранный, как в теории Ферстера. Аналогично модели, заложенной в теорию Ферстера, принимается, что после переноса энергии на колебания осуществляется быстрый сброс избытка колебательной энергии как в возбужденном центре, так и в окружающих центр молекулярных группах. Имеющиеся в литературе данные о скоростях

колебательной релаксации в конденсированной фазе [11] говорят о том, что в большинстве случаев рассматриваемых ниже безызлучательных переходов для возбужденных центров в конденсированной фазе это условие выполняется с достаточной точностью. Схема уровней, поясняющая предложенный механизм, приведена на рис. 1.

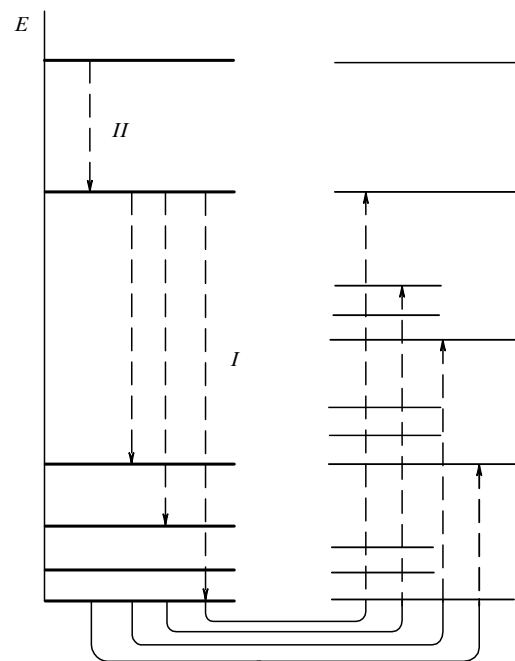


Рис. 1. Схема уровней энергии, поясняющая индуктивно-резонансную теорию безызлучательных переходов в случае слабой вибрионной связи (ионы Ln^{3+}): *I* — многофононный безызлучательный переход, *II* — однофононный безызлучательный переход. Слева утолщенными линиями обозначены электронные уровни, справа тонкими линиями — уровни протонирующе-акцептирующих колебаний. Штриховыми вертикальными линиями обозначен процесс электронно-колебательного переноса энергии, вызывающий безызлучательные переходы между электронными уровнями и возбуждение находящихся с ними в резонансе переходов между колебательными уровнями

Начиная с конца 60-х годов в литературе было опубликовано большое количество теоретических работ, посвященных проблемам необратимости безызлучательных переходов, связи электронной релаксации с колебательной релаксацией в конечном электронном состоянии, приговору начального возбужденного состояния в результате взаимодействия оптического центра или молекулы с возбужденным электромагнитным излучением. Эти вопросы подробно рассмотрены в указанных выше монографиях [2, 3], и мы отошлем читателя к ним. В нашем обзоре мы рассмотрим только случаи безызлучательных переходов в оптических центрах в конденсированной фазе. Эти системы, с одной стороны, более сложные, чем, например, изолированная молекула, с другой стороны, более простые, поскольку однозначно решается вопрос о необратимости процесса и соответствии случаю "статистического предела", по терминологии Йортнера [12].

2. Индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов между электронными уровнями в конденсированной фазе

2.1. Квантовомеханическое обоснование теории и границы ее применимости

Согласно развитой формальной теории безызлучательных переходов [2, 3] в процессе возбуждения образовывается нестационарное возбужденное состояние. Его природа зависит от свойств системы (многоатомной молекулы, примесного центра в кристалле, стекле или растворе) и от спектральных и временных характеристик процесса возбуждения. При достаточно малой длительности возбуждающего импульса и достаточно высокой плотности конечных состояний безызлучательный распад начально приготовленного нестационарного состояния осуществляется экспоненциально во времени, причем скорость этого распада (k_{nr}) вычисляется в первом порядке временной теории возмущений.

Следует отметить, что формальная теория не дает рецепта для расчета скоростей k_{nr} в конкретных системах. Однако из нее вытекают веские физические соображения, показывающие, что в качестве нулевого гамильтониана системы H_0 , собственной функцией которого является начально приготовленное состояние, следует выбирать адиабатический гамильтониан. Тогда возмущением V , вызывающим безызлучательные переходы, является разность между полным гамильтонианом системы H и нулевым H_0 ($V = H - H_0$), т.е. оператор неадиабатичности. Поэтому теория, позволяющая рассчитывать скорости k_{nr} в конкретных системах, основана на следующих предположениях.

1. Справедливо адиабатическое приближение. Волновая функция системы $\Psi_{mb}(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ записывается в виде произведения электронной волновой функции $\varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ на колебательную $\chi_b(\mathbf{Q})$:

$$\begin{aligned} H_0 \Psi_{mb}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) &= E_{mb} \Psi_{mb}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}), \\ \Psi_{mb}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) &= \varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \chi_b(\mathbf{Q}). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $m = 0, 1$ соответственно для основного и возбужденного состояний, b — совокупность колебательных квантовых чисел, $\mathbf{r}(r_1, r_2, \dots)$ — электронные координаты, $\mathbf{Q} = \{Q_1, Q_2, \dots\}$ — ядерные координаты, E_{mb} — энергия электронно-колебательного состояния.

2. Адиабатические волновые функции не являются собственными функциями полного гамильтониана системы H . Поэтому оператор неадиабатичности V будет ответствен за безызлучательные переходы между различными адиабатическими электронными состояниями. Этот оператор имеет отличные от нуля только недиагональные по электронным квантовым числам матричные элементы. Они имеют вид

$$\begin{aligned} V_{0a, 1b} &= \\ &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \int d\mathbf{Q} \chi_{0a}(\mathbf{Q}) \left\langle \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \right\rangle \frac{\partial}{\partial Q_i} \chi_{1b}(\mathbf{Q}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \int d\mathbf{Q} \chi_{0a}(\mathbf{Q}) \left\langle \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \left| \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right| \varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \right\rangle \chi_{1b}(\mathbf{Q}), \end{aligned} \quad (2)$$

где M_i — масса ядра i . Обычно в этом выражении отбрасывается малосущественное слагаемое, содержащее вторые производные электронных волновых функций по координатам ядер. После этого формулу (2) можно преобразовать к виду

$$\left\langle \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \right\rangle = \frac{\langle \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | \partial U / \partial Q_i | \varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \rangle}{E_0(\mathbf{Q}) - E_1(\mathbf{Q})}. \quad (3)$$

Здесь $U(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ — кулоновская энергия взаимодействия электронов и ядер, $E_0(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ и $E_1(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ — адиабатические потенциалы в основном и возбужденном состояниях соответственно.

Вычисляя (3) приближенно при равновесном значении ядерных координат (так называемое кондоновское приближение: $Q_i = 0$), получаем

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \right\rangle &= \\ &= \frac{\langle \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | \partial U / \partial Q_i | \varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \rangle \big|_{Q_i=0}}{E_0 - E_1}, \end{aligned} \quad (4)$$

где E_0 и E_1 — значения адиабатических потенциалов при равновесной конфигурации ядер.

3. Пренебрегается интерференционными эффектами между различными каналами безызлучательных переходов. Это позволяет полную скорость k_{nr} между состояниями 1 и 0 записать в виде суммы парциальных вероятностей переходов:

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{a,b} |V_{0a, 1b}|^2 p(1b) \delta(E_{0a} - E_{1b}). \quad (5)$$

Здесь $p(1b)$ — заселенность начального электронно-колебательного состояния, характеризуемого квантовыми числами 1 и b .

4. Предполагается, что в начальном (возбужденном) электронном состоянии существует равновесное распределение по колебательным подуровням в течение всего времени безызлучательного перехода, что возможно, если скорость колебательной релаксации значительно больше скорости безызлучательного перехода $1 \rightarrow 0$. Тогда можно записать

$$p(1b) = \exp \frac{E_{1b}}{kT} \left(\sum_b \exp \frac{E_{1b}}{kT} \right)^{-1}. \quad (6)$$

5. Колебательная волновая функция представляется в виде произведения волновых функций нормальных осцилляторов

$$\chi_{1b}(\mathbf{Q}) = \prod_i \Phi_i(Q_i, m_i), \quad (7)$$

где m_i — номер колебательного подуровня соответствующего нормального осциллятора i , $b = \{m_i\}$.

Обычно, чтобы оценить скорость k_{nr} , предполагается, что нормальные координаты и частоты нормальных колебаний одни и те же в основном и возбужденном электронных состояниях. При электронном переходе происходит лишь изменение положения равновесия ядер, т.е. наблюдается сдвиг положения равновесия нормальных колебаний. Нормальные колебания счи-

таются гармоническими. Анггармонизмом пренебрегают. При выводе выражения для k_{nr} в интересующих нас системах мы также исходим из общепринятой схемы (пункты 1–5) [5, 13, 14]. Однако делаем еще одно допущение, конкретизирующее исследуемые среды и часто реализуемое на практике.

Будем полагать, что по своим свойствам колебания в исследуемых системах можно разделить на два типа [14]. Мы их будем нумеровать значками k и j соответственно. Форма адиабатического потенциала колебаний 1-го типа (k) мало зависит от того, находится система в основном или возбужденном состояниях. Следовательно, для этих колебаний можно приближенно считать, что волновые функции в состояниях 0 и 1 совпадают:

$$\Phi_{1k}(Q_k, m_k) = \Phi_{0k}(Q_k, m_k). \quad (8)$$

Совпадают и энергии колебательных подуровней, отсчитываемые от дна соответствующего адиабатического потенциала:

$$E_{1k}(m_k) = E_{0k}(m_k). \quad (9)$$

Эти колебания проявляются в спектрах колебательного поглощения системы. Анггармонизм и частоты этих колебаний велики. Отсюда следует, что колебания 1-го типа будут в основном формировать спектр колебательного поглощения системы как в области основных частот, так и в оберточной области спектра. Такие колебания слабо проявляются в электронно-колебательных спектрах, так как близки нулю интегралы Франка–Кондона:

$$\langle \Phi_{1k}(Q_k, m_k) | \Phi_{0k}(Q_k, n_k) \rangle \approx 0, \quad m_k \neq n_k. \quad (10)$$

К колебаниям 1-го типа относятся, например, валентные колебания групп О–Н, О–D, С–Н, С–D, N–H, N–D. В стеклах и кристаллах к ним можно отнести колебания групп Si–O, Ge–O, P–O, Zr–F, Li–F и др.

Напротив, адиабатический потенциал колебаний 2-го типа (j) сильно меняется при переходе системы (молекулы, примесного центра) из основного состояния в возбужденное. Это может проявляться, например, в изменении частот и положений равновесия нормальных колебаний. Поэтому эти колебания формируют электронно-колебательный спектр системы в силу существенного отличия от нуля интегралов Франка–Кондона:

$$\langle \Phi_{1j}(Q_j, m_j) | \Phi_{0j}(Q_j, n_j) \rangle \neq 0, \quad m_j \neq n_j. \quad (11)$$

Эти колебания часто бывают полносимметричными и не проявляются в спектрах колебательного поглощения системы. Их частоты, анггармонизм и взаимодействие с колебаниями 1-го типа малы. Они не являются ответственными за колебательное поглощение системы в области излучательного перехода. Для ароматических молекул это будут полносимметричные С–С-колебания, для комплексов и сольватов переходных металлов и лантаноидов — колебания иона и ближайших к нему атомов окружения.

Использование оператора неадиабатичности в качестве возмущения, вызывающего безызлучательные переходы, и разделение колебаний на два типа позволило нам показать в работе [14], что точно так же, как и в теории безызлучательного переноса энергии [4, 15], скорость

безызлучательного перехода k_{nr} можно выразить через интеграл перекрытия нормированного электронно-колебательного спектра излучения $f(E)$ системы с сечением колебательного поглощения $\sigma(E)$ этой же системы:

$$k_{nr} \sim \left| \left\langle \varphi_0 \left| \frac{\partial U}{\partial Q_k} \right| \varphi_1 \right\rangle \right|^2 \int f(E) \sigma(E) E^{-(s+1)} dE, \quad (12)$$

где горизонтальная черта означает усреднение по колебаниям 1-го типа (k).

Это оказалось возможным, так как при сделанных предположениях спектральный ход $f(E)$ определяется практически колебаниями 2-го типа (j) через интегралы Франка–Кондона

$$f(E) \sim E^s \left| \prod_j \langle \Phi_{0j}(m_j) | \Phi_{1j}(n_j) \rangle \right|^2 \quad (13)$$

($s = 3$ при дипольном характере излучения и $s = 5$ при квадрупольном), а $\sigma(E)$ определяется колебаниями 1-го типа через интегралы

$$\sigma(E) \sim E \left| \langle \Phi_{0k}(m_k) | Q_k | \Phi_{0k}(n_k) \rangle \right|^2. \quad (14)$$

Если при расчете электронного матричного элемента $\langle \varphi_0 | \partial U / \partial Q_k | \varphi_1 \rangle$ можно ограничиться дипольным приближением, т.е.

$$\left| \left\langle \varphi_0 \left| \frac{\partial U}{\partial Q_k} \right| \varphi_1 \right\rangle \right|^2 \sim \frac{|\langle \varphi_0 | e\mathbf{r} | \varphi_1 \rangle|^2}{R^6} \kappa^2$$

(κ — ориентационный множитель, $\overline{\kappa^2} \sim 2/3$, R — эффективное расстояние между местами локализации виброна и колебательного осциллятора 1-го типа), то из (12)–(14) при $s = 3$ следует

$$k_{nr} = \frac{9h^4 c^4 k_r \kappa^2}{8\pi n^4 R^6} \int f(E) \sigma(E) E^{-4} dE. \quad (15)$$

Здесь k_r — скорость излучательного перехода, n — показатель преломления среды.

Переходя к волновым числам ν вместо энергии E , молярному десятичному коэффициенту поглощения $\varepsilon_{vib}(\nu)$ (вместо $\sigma(E)$) и нормированному на единичную площадь спектру люминесценции $I_l^n(\nu)$ (вместо $f(E)$), из (15) получаем

$$k_{nr} = \frac{9000 \ln 10 \kappa^2 k_r}{128\pi^5 n^4 N_A R^6} \int I_l^n(\nu) \varepsilon_{vib}(\nu) \nu^{-4} d\nu. \quad (16)$$

Формула (16) совпадает с формулой Ферстера, описывающей перенос энергии электронного возбуждения по диполь-дипольному механизму [16, 17], и отличается от нее лишь тем, что акцептором энергии является не электронный, а колебательный осциллятор. Интеграл в формулах (12), (15) и (16) называется интегралом перекрытия спектров люминесценции и колебательного поглощения промотирующе-акцептирующих групп окружения и обозначается в дальнейшем \int_{ov} .

Существование эффективного расстояния в (15) и (16) оправдано следующими соображениями. Из колебательной спектроскопии известно [18], что высокочастотные

колебания типа СН, NH, OH являются характеристическими локальными колебаниями; в большой степени локальными являются колебания немостиковых групп атомов типа ВО, РО в стеклах [19]. Поэтому, рассматривая дезактивацию ионов Ln^{3+} и переходных металлов в растворах, стеклах и молекулах, можно говорить о расстоянии R между электронным осциллятором, локализованным на ионе, и колебательным осциллятором, локализованным на группе атомов, ответственных за поглощение.

Разложение электростатического взаимодействия электронов и ядер по мультиполям возможно, если выполняется условие $R \gg r$, где r — линейный размер мультиполей. Это условие заведомо выполняется для электронно-колебательного взаимодействия ионов металлов со средой, поскольку r для мультипольного момента внутриконфигурационного перехода в ионе меньше размеров f - и d -оболочек, т.е. меньше 0,05–0,06 нм; размер колеблющегося поглощающего диполя сопоставим с амплитудой колебаний атомов около их положений равновесия, т.е. $\sim 0,01$ нм, а R лежит обычно в пределах 0,2–1 нм. Таким образом, при выполнении перечисленных выше условий процесс безызлучательной дезактивации возбужденного состояния системы (молекулы, комплекса, сольвата и т.д.) можно рассматривать как безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения с вибронного осциллятора на резонансный с ним колебательный осциллятор и рассчитывать скорость процесса по формулам (12), (16). При этом одна часть электронной энергии расходуется на возбуждение колебаний 2-го типа (j), а другая — на возбуждение колебаний 1-го типа (k), мало затронутых электронным возбуждением. Какая из этих частей больше, зависит от величины ангармонизма колебаний 1-го типа и от величины сдвига положений равновесия и изменения частот колебаний 2-го типа при электронном переходе. Это автоматически учитывается при вычислении интеграла перекрытия спектров (\int_{ov}) в (12), (16).

Следует отметить, что: 1) условие $r \ll R$ может не выполняться в некоторых системах (примером могут служить кристаллы типа LaF_3 , Y_2O_3) и разложение электронного матричного элемента в ряд по параметру r/R провести нельзя; тем не менее согласно формулам (14)–(16) будет осуществляться прямая пропорциональность между $k_{\text{нг}}$ и интегралом перекрытия спектров, 2) условие $r \ll R$ выполняется, но в силу правил отбора в электронный матричный элемент (15) будут вносить вклад более высокие члены разложения электронного матричного элемента по r/R (например, квадрупольный член); пропорциональность $k_{\text{нг}}$ интегралу перекрытия спектров сохранится и в этом случае, хотя зависимость от R будет другая.

Отклонение от пропорциональности $k_{\text{нг}}$ и интеграла перекрытия спектров следует ожидать только в том случае, когда необходим учет квадрупольных (и выше) переходов между состояниями колебаний 1-го типа, как это было предложено в работе [20]. Однако, как это будет ясно из экспериментальной части статьи, такие случаи не обнаружены экспериментально.

Отметим также следующее обстоятельство. Хотя при выводе формулы (12) использовалось разделение колебаний на нормальные, для осуществления электронно-колебательного переноса энергии это несущественно. Достаточно лишь того, чтобы разделялись колебания

1-го и 2-го типов. Внутри этих групп колебания могут взаимодействовать друг с другом, так что в соответствующих спектрах могут наблюдаться составные частоты, так что при расчете $k_{\text{нг}}$ эти взаимодействия будут учтены.

2.2. Место индуктивно-резонансной теории среди других теорий безызлучательных переходов

Как уже отмечалось выше, начиная с ранних работ [21, 22] в качестве возмущения, вызывающего безызлучательные переходы, используется оператор неадиабатичности (1), причем первоначально в виде (4), в котором энергетический знаменатель не зависит от ядерных координат. Это приближение называют кондоновским. Коварский с сотрудниками [23] показали, что это приближение приводит к заниженным значениям вероятности перехода. Они предложили другое, так называемое некондоновское приближение, суть которого заключается в том, что оператор неадиабатичности используется в виде (3), в котором энергетический знаменатель зависит от ядерных координат. Скорость $k_{\text{нг}}$, вычисленная в некондоновском приближении, превосходит таковую, вычисленную в кондоновском, в N^2 раз, где N — число фононов, рождающихся при безызлучательном переходе. Этот результат позднее был подтвержден в [24].

Независимо развивалась модель статической связи [25, 26] для вычисления скоростей $k_{\text{нг}}$. В ней возмущением, вызывающим переходы, служит недиагональная часть электрон-фононного взаимодействия, причем только линейная часть по смещениям атомов из положения равновесия. Эта часть учитывается в первом порядке теории возмущений. Диагональная по электронным состояниям часть включается в электронный гамильтониан, т.е. учитывается точно. Расчеты показали, что скорость $k_{\text{нг}}$, вычисленная в модели статической связи, также имеет значение, в N^2 раз большее, чем значение $k_{\text{нг}}$, даваемое кондоновским приближением.

Наконец, в работе [27] было показано (и с этим согласились авторы [28]), что некондоновское приближение, в котором в операторе неадиабатичности следует учитывать оба слагаемых (2), полностью эквивалентно модели статической связи. Отметим, что эта эквивалентность в одном частном случае была продемонстрирована в [29].

Итак, пусть U — оператор электрон-фононного взаимодействия в исследуемой системе. Разложим это взаимодействие в ряд по малым смещениям атомов из положения равновесия (в ряд по нормальным координатам):

$$U = \sum_i \frac{\partial U}{\partial Q_i} Q_i + \sum_i \frac{\partial^2 U}{\partial Q_i \partial Q_s} Q_i Q_s + \dots \quad (17)$$

Диагональная по электронным состояниям часть этого взаимодействия приводит к сдвигу положения равновесия осцилляторов при электронном переходе (первое слагаемое в (17)) и к изменению частот колебаний и эффекту Душинского (второе слагаемое в (17)).

Если равновесное состояние обладает какой-либо симметрией, то колебания можно классифицировать на полносимметричные и неполносимметричные в зависимости от того, понижается симметрия системы при этих колебаниях или нет.

Из теории групп следует, что для неполносимметричных колебаний сдвиг положений равновесия отсутствует. Что же касается изменения частот и эффекта Душинского, то они всегда могут иметь место как для полносимметричных, так и для неполносимметричных колебаний.

Как уже отмечалось выше, в качестве возмущения, вызывающего безызлучательный переход, используется недиагональная часть электрон-фононного взаимодействия, причем только первое (линейное по Q_i) слагаемое в (17). Если основное и возбужденное состояния имеют разную четность, то недиагональный матричный элемент от этого слагаемого будет отличен от нуля только для неполносимметричных колебаний. Именно взаимодействие с этими колебаниями (их называют промотирующими) и берется в качестве возмущения для расчета $k_{\text{нр}}$ практически во всех работах. А так как колебания считаются гармоническими (взаимодействие линейно по нормальным координатам), то при безызлучательном переходе может возникнуть только один фонон неполносимметричного колебания. Остальная часть (основная) электронной энергии расходуется на возбуждение полносимметричных колебаний (называемых поэтому акцептирующими).

Таким образом, при традиционном подходе колебания делятся также на два типа:

1) промотирующие — гармонические неполносимметричные колебания; для них отсутствует сдвиг положения равновесия при электронном переходе;

2) акцептирующие — гармонические полносимметричные, испытывающие смещение положения равновесия при электронном переходе.

Позднее при расчетах скоростей $k_{\text{нр}}$ редких земель в кристаллах [5, 7] в качестве промотирующих брались низкочастотные колебания фононного спектра кристалла, а в качестве акцептирующих — полносимметричные (испытывающие сдвиг положения равновесия) и неполносимметричные (изменяющие частоту колебаний при электронном переходе) колебания. Было обнаружено, что такой подход дает значения $k_{\text{нр}}$, согласующиеся с экспериментом лишь при $E_1 - E_0 \leq 2000 \text{ см}^{-1}$ [5]. Поэтому для $E_1 - E_0 > 2000 \text{ см}^{-1}$ был рассмотрен механизм безызлучательных переходов, в котором N -фононный переход генерируется N -м членом разложения электронно-фононного взаимодействия (17) по смещениям ядер из положения равновесия [30–33]. В [5, 30, 31, 33] отмечается, что этот подход дает хорошие результаты при $N < 6$, но утрачивает точность при $N > 6$.

Сравнивая традиционный подход с индуктивно-резонансным, можно отметить следующее. В индуктивно-резонансной теории также имеется деление на два типа колебаний:

а) акцептирующие колебания — полносимметричные, испытывающие сдвиг положения равновесия при электронном переходе, и неполносимметричные, изменяющие частоту колебаний; они проявляются в электронно-колебательном спектре излучения или поглощения;

б) промотирующе-акцептирующие — ангармонические колебания, взаимодействие с которыми вызывает безызлучательный переход; у них отсутствует сдвиг положения равновесия и изменение частот при электронном переходе; в силу их ангармонизма при безызлучательном переходе может возникнуть несколько фононов

этих колебаний, а не только один, как в традиционном подходе.

Нетрудно заметить, что если не учитывать ангармонизм, промотирующе-акцептирующие колебания становятся просто промотирующими, и оба подхода совпадают. Принимая во внимание ангармонизм колебаний, индуктивно-резонансная теория учитывает (через интеграл перекрытия спектров) дополнительные каналы релаксации — с возбуждением двух и более фононов промотирующе-акцептирующих колебаний. Таким образом, индуктивно-резонансная теория является более общей.

Сравним теперь точность расчетов $k_{\text{нр}}$ в обоих подходах. В традиционном подходе при расчете $k_{\text{нр}}$ возникает ряд трудностей:

1. Нужно знать симметрию молекулы или симметрию ближайшего окружения иона в среде (координаты атомов и межатомные расстояния). Эти сведения нужны для построения гамильтониана системы и электрон-фононного взаимодействия. Эти данные не всегда известны.

2. Нужно знать волновые функции изучаемой системы и структуру электронных уровней. Эта задача часто решается полумпирическими методами.

3. Нужно знать фононный спектр системы (молекулы, кристалла). Основным источником информации здесь служит форма спектров люминесценции и поглощения (их фононные крылья). Однако благодаря правилам отбора для переходов в эти спектры может дать вклад другой набор колебаний, нежели в процесс безызлучательного перехода. Поэтому необходим детальный анализ исследуемого процесса.

4. При расчете скоростей $k_{\text{нр}}$ в ряде систем (например, ионы редкоземельных металлов в кристаллах) константы тепловыделения (сдвиги положений равновесия, изменение частот колебаний) невозможно определить из экспериментальных данных. Их приходится рассчитывать теоретически. Точность этих расчетов зависит от точности определения гамильтониана системы и электрон-фононного взаимодействия. Поскольку константы тепловыделения определяют экспоненциальную часть зависимости $k_{\text{нр}}$ от температуры и электрического зазора $E_1 - E_0$ (через интегралы Франка–Кондона (12)), то небольшая неточность в их значениях приводит к большой погрешности в значении $k_{\text{нр}}$.

Как видно, точность расчета $k_{\text{нр}}$ в традиционном подходе невелика в силу чрезвычайной чувствительности скорости безызлучательного перехода к параметрам исследуемой системы.

Необходимо также иметь в виду следующее обстоятельство, отмеченное в [34]. Адиабатическая теория не дает точного результата. Она способна дать лишь правильный показатель экспоненты, определяющий зависимость $k_{\text{нр}}$ от температуры и энергетического зазора, и правильный порядок величины предэкспоненциального множителя в выражении для $k_{\text{нр}}$. Это обусловлено, в частности, тем, что ограничиваться лишь первым порядком по недиагональным элементам электрон-фононного взаимодействия при расчетах $k_{\text{нр}}$ некорректно для определения предэкспоненты, поскольку следующие порядки также могут давать сравнимый вклад.

Обратимся теперь к индуктивно-резонансной теории. В этом подходе интеграл перекрытия спектров, опреде-

ляющий экспоненциальную зависимость k_{nr} от температуры и энергетического зазора, находится из экспериментально наблюдаемых спектров. Поэтому он вычисляется относительно точно. Недиagonalная по электронным состояниям часть электрон-фононного взаимодействия зависит от k_r , R и χ . Величина k_r находится из экспериментальных данных или рассчитывается по теории Джадда–Офельта [35] (для ионов Ln^{3+}). Как правило, имеются данные и о геометрической структуре исследуемых систем, а следовательно, известны и параметры R и χ . Точность определения этих параметров и ограничивает точность расчета k_{nr} по формуле (16), т.е. точность индуктивно-резонансной теории в диполь-дипольном приближении.

В заключение раздела 2 подведем некоторые итоги.

Показано, что индуктивно-резонансный подход органически вытекает из общей теории безызлучательных переходов, но является более общим по сравнению с традиционными подходами, так как дополнительно учитывает ангармонизм колебаний. Точность расчетов констант скоростей безызлучательных переходов при индуктивно-резонансном подходе достаточно высока, поскольку метод является полуэмпирическим и при расчетах используются экспериментально измеряемые данные.

Индуктивно-резонансная теория предсказывает (см. формулу (16)):

1) экспоненциальную зависимость k_{nr} от энергетического зазора ΔE_{el} в силу экспоненциального закона спада спектров $I_l^{\text{H}}(v)$ и $\varepsilon_{\text{vib}}(v)$ с увеличением v , 2) отступление от экспоненциальной зависимости k_{nr} от ΔE_{el} в областях, где спектры $I_l^{\text{H}}(v)$ и $\varepsilon_{\text{vib}}(v)$ структурированы, 3) пропорциональность k_{nr} и k_r (эта пропорциональность может нарушаться, если велик запрет по симметрии на электродипольный переход), 4) зависимость k_{nr} от ангармонизма колебаний через $\varepsilon_{\text{vib}}(v)$.

Сам факт существования электронно-колебательного переноса энергии в конденсированной фазе наглядно продемонстрирован в работе [36], где в кристалле CsBz наблюдалось излучение с четырех колебательных уровней аниона CN^- , возбужденных путем электронно-колебательного переноса энергии от F -центра, расположенного в непосредственной близости к группам CN^- .

Задача эксперимента — выяснить, является ли индуктивно-резонансный механизм (и в частности, формула (16)) основным, определяющим скорости безызлучательных переходов широкого круга объектов в конденсированной фазе. Ответу на этот вопрос посвящен раздел 3.

3. Сравнение предсказаний индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов с экспериментом

3.1. Ионы трехвалентных лантаноидов в конденсированной фазе

3.1.1. Растворы. В 1965 г. Кропп и Уиндзор [37] обнаружили для растворов ионов Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) и Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$) в воде сильное влияние дейтерирования растворителя на скорость затухания люминесценции. Время затухания люминесценции (τ_1) указанных ионов в дейтерированной воде соответственно в 32 и 8,4 раза превышало τ_1 в обычной воде [38]. Этот факт свидетельствует в пользу

"физического" механизма безызлучательных переходов в этом случае. Было установлено также [38–40], что k_{nr} в ионах Ln^{3+} линейно зависит от молекулярной доли H_2O в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$. Этот факт указывает на то, что размен электронной энергии осуществляется с возбуждением в промотирующе-акцептирующей группе одного высоко-возбужденного колебательного состояния, а не нескольких колебаний в окружающих ион молекулярных группах.

Первоначально индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов была предложена в 1971 г. авторами статьи именно для ионов Ln^{3+} в растворах [8, 9]. С точки зрения соответствия требованиям индуктивно-резонансной теории переноса энергии ионы Ln^{3+} являются особенно простым объектом, поскольку электронное и колебательное движения в них слабо связаны и могут рассматриваться как независимые, электронный переход локализован внутри $4f$ -оболочки размером около 0,05 нм, а расстояние до ближайшего высокочастотного колебания, например несимметричного валентного колебания групп $\text{O}-\text{H}$ воды, связанной с ионом, составляет 0,26–0,22 нм (первое значение для начала лантаноидной группы, второе для второй половины).

Выясняя возможность через расчет интеграла перекрытия спектров люминесценции со спектрами колебательного поглощения окружения ($\int_{\text{ov}}^{\text{H}}$) предсказать влияние на k_{nr} дейтерирования растворителя, мы в работах [8, 9, 13, 41] рассчитали отношение $\int_{\text{ov}}^{\text{H}} / \int_{\text{ov}}^{\text{D}}$ для ионов Ln^{3+} в H - и D -содержащих растворителях. В табл. 1 приведены данные этого расчета и их сравнение с экспериментальными значениями отношения констант скоростей безызлучательных переходов в тех же системах ($k_{\text{nr}}^{\text{H}}/k_{\text{nr}}^{\text{D}}$). Из данных табл. 1 следует, что хорошее согласие расчетов и экспериментальных данных имеет место как для многофононных (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} и др.), так и для однофононных (Er^{3+}) переходов, что указывает на возможность использования индуктивно-резонансной теории для объяснения влияния дейтерирования на k_{nr} таких переходов в ионах Ln^{3+} .

Входящий в формулу (16) интеграл перекрытия хорошо объясняет как обратную экспоненциальную зависимость константы скорости безызлучательного перехода в ионах Ln^{3+} в растворах от величины минимального энергетического зазора между дезактивиру-

Таблица 1. Сравнение отношения интегралов перекрытия спектров люминесценции ионов Ln^{3+} и колебательного поглощения растворителей (протонированных и дейтерированных) с отношением экспериментально определенных констант скоростей безызлучательных переходов в тех же растворителях (по данным [8, 9, 13, 41])

Ln^{3+}	Переход	Область спектра люминесценции, см^{-1}	Растворитель	$\frac{\int_{\text{ov}}^{\text{H}}}{\int_{\text{ov}}^{\text{D}}}$	$\frac{k_{\text{nr}}^{\text{H}}}{k_{\text{nr}}^{\text{D}}}$
Eu^{3+}	$^5\text{D}_0 - \sum ^7\text{F}_i$	17250–12150	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	38	48
Yb^{3+}	$^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2}$	10300	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	29	25
Dy^{3+}	$^4\text{F}_{9/2} - \sum ^6\text{F}_i; ^6\text{H}_j$	20800–7400	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	18	20
Nd^{3+}	$^4\text{F}_{3/2} - \sum ^4\text{I}_i$	11400–5000	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	9	5
Er^{3+}	$^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{13/2}$	3600	$\text{H}_2\text{O}; \text{D}_2\text{O}$	80	100
Er^{3+}	$^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{13/2}$	3600	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	3	4,5
Pr^{3+}	$^3\text{P}_0 - ^1\text{D}_2$	3500	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	5	3
Eu^{3+}	$^5\text{D}_1 - ^5\text{D}_0$	1750	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	—	1

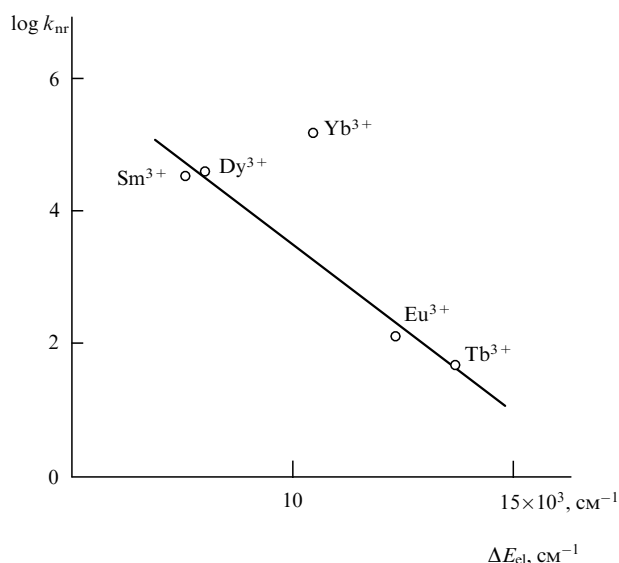


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости безызлучательных переходов с резонансных уровней ионов Ln^{3+} : $\text{Tb}^{3+} - {}^5\text{D}_4$, $\text{Eu}^{3+} - {}^5\text{D}_0$, $\text{Dy}^{3+} - {}^4\text{F}_{9/2}$, $\text{Sm}^{3+} - {}^4\text{G}_{5/2}$, $\text{Yb}^{3+} - {}^2\text{F}_{5/2}$ — все в метаноле- d_1 при 293 К, — от разности энергии излучающего и ближайшего к нему расположенного ниже уровня [41]

щимся и ближайшим нижерасположенным уровнем, так и отступления от этой зависимости. На рис. 2 приведена зависимость $\log k_{\text{nr}}$ с резонансных уровней для ряда ионов Ln^{3+} в метаноле- d_1 при 293 К от минимальной разности энергии между излучающим и ближе всего расположенным к нему снизу уровнем $\Delta E_{\text{el}}^{\text{min}}$. Из рис. 2 видно, что точки для Sm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} удовлетворительно ложатся на прямую, в то время как значение k_{nr} для Yb^{3+} располагается на два порядка выше. С точки зрения индуктивно-резонансной теории это выпадение представляется естественным по следующей причине. Спектр Yb^{3+} в растворе при комнатной температуре состоит из одной полосы, соответствующей переходу между двумя уровнями, расстояние между которыми соответствует $\Delta E_{\text{el}}^{\text{min}}$. В то же время для других четырех ионов длинноволновые полосы люминесценции, соответствующие минимальному энергетическому зазору, составляют малую долю ($\sim 0,01$) площади всей люминесценции. Учет того, что в формулу (16) входит спектр люминесценции, нормированный на единичную площадь, делает понятной разницу в величинах интегралов перекрытия и соответственно резкий выброс точки k_{nr} для Yb^{3+} .

В том случае, когда перекрытие спектра люминесценции иона Ln^{3+} с колебательным спектром поглощения промотирующе-акцептирующих групп, определяющее величину интеграла перекрытия в формуле (16), попадает в область поглощения обертонов, важнейшую роль начинает играть ангармоничность (механическая и электрооптическая) промотирующе-акцептирующих колебаний. Убедительные экспериментальные доказательства роли ангармоничности в размене энергии электронного возбуждения получены в работе [42], в которой исследован вклад в безызлучательные переходы с уровня ${}^4\text{F}_{9/2}$ иона Dy^{3+} , растворенного в осушенном дейтерированном ацетонитриле, двух молекулярных групп: $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}-\text{D}$, близких по частоте колебаний

(соответственно 2254 и 2257 cm^{-1}), но сильно различающихся по ангармоничности. В работе [42] показано, что несмотря на то, что в растворе $\text{N}\equiv\text{C}$ -группа непосредственно координирована с ионом Dy^{3+} , а CD_3 находится от него на расстоянии 0,5 нм, безызлучательный переход с ${}^4\text{F}_{9/2}$ инициируется не колебаниями $\text{C}\equiv\text{N}$ -группы, а колебаниями CD_3 -группы, обладающими высокой ангармоничностью, так как спектр колебательного поглощения в области перекрытия со спектром люминесценции Dy^{3+} практически полностью определяется поглощением группы CD_3 .

Индуктивно-резонансная теория, как и другие теории безызлучательных переходов, предсказывает, что если размен электронной энергии осуществляется на колебаниях с $h\nu > kT$, то зависимости k_{nr} от температуры не наблюдается, так как \int_{ov} не изменяется. Поэтому, если в растворах ионов Ln^{3+} появляется зависимость k_{nr} от температуры, то это означает, что при изменении T имеет место изменение ближайшего окружения ионов.

Поскольку для большинства переходов в ионах Ln^{3+} излучение носит характер вынужденного электрического диполя [43] и условия, необходимые для разложения электронно-колебательного взаимодействия по мультиполям выполняются, то можно ожидать, что наибольший вклад в величину k_{nr} будет вносить первый член ряда, который соответствует взаимодействию электрических диполей. В этом случае расчеты k_{nr} можно проводить по формуле, сходной с формулой Ферстера для диполь-дипольного переноса энергии между сложными органическими молекулами с той разницей, что в качестве спектра поглощения вместо электронно-колебательного спектра акцептора выступает колебательный спектр поглощения окружающих ион Ln^{3+} молекулярных групп. Для расчетов удобно использовать приведенную ниже формулу, являющуюся аналогом формулы (16), но учитывающую возможность взаимодействия электронного осциллятора с несколькими колебательными осцилляторами, находящимися на разных расстояниях от иона, и учитывающую число этих колебательных групп:

$$k_{\text{nr}} = 8,8 \times 10^{-25} n^{-4} \kappa^2 k_r \left(\sum_i N_i R_i^{-6} \int I_1^n(\nu) e_{\text{vib}}^i(\nu) \nu^{-4} d\nu + \sum_j N_j R_j^{-6} \int I_1^n(\nu) e_{\text{vib}}^j(\nu) \nu^{-4} d\nu \right), \quad (18)$$

где k_r — константа скорости излучательного перехода с данного уровня вниз (в s^{-1}), $I_1^n(\nu)$ — безразмерное распределение интенсивности в спектре излучения (спектр люминесценции, нормированный на единичную площадь в шкале волновых чисел), $e_{\text{vib}}^i(\nu)$ — молярный десятичный коэффициент колебательного поглощения (в $\text{cm}^2 \text{ ммоль}^{-1}$) i -х промотирующе-акцептирующих групп, находящихся на расстоянии R_i от центра локализации возбуждения, κ^2 — ориентационный фактор, обычно принимаемый как усредненный и равный $2/3$, n — показатель преломления среды, ν — волновое число (в cm^{-1}), $R = |\mathbf{R}|$ — расстояние (в см) от центра локализации электронного возбуждения до колебательных осцилляторов, взаимодействующих с ним, N_i и N_j — числа молекулярных групп соответствующего вида.

Предположение о возможности использования формулы (18) для расчета k_{nr} в ионах Ln^{3+} можно проверить

следующими способами: а) исследовать зависимость экспериментально наблюдаемой константы скорости безызлучательного перехода в каких-либо ионах от расстояния до промотирующе-акцептирующих молекулярных групп, б) сравнить теоретически рассчитанные значения k_{nr}^{calc} по формуле (18) с экспериментальными значениями k_{nr}^{exp} .

Экспериментально осуществить такую модельную систему, в которой отдельная молекулярная промотирующе-акцептирующая группа располагалась бы на варьируемом расстоянии от возбужденного иона, практически невозможно, однако в растворах солей ионов Ln^{3+} можно реализовать системы, в которых вокруг возбужденного иона в изменяющейся сфере радиуса a будут отсутствовать промотирующе-акцептирующие колебания. Если расположенные вне сферы радиуса a молекулярные группы обладают практически одинаковым колебательным спектром в области перекрытия со спектром люминесценции и количество промотирующе-акцептирующих групп в единице объема растворителя приблизительно одинаково, то можно использовать выведенную в работе Галанина и Франка [44] формулу для электрического диполя, излучающего в непрерывной поглощающей среде:

$$k_{nr} = k_r (16\pi^4 n^4 a^3)^{-1} \int I_l^n(v) \alpha_{vib}(v) v^{-4} dv, \quad (19)$$

где a — радиус сферы вокруг иона (в см), в котором отсутствуют молекулярные группы, ответственные за промотирующе-акцептирующие колебания, $\alpha_{vib}(v)$ — линейный коэффициент поглощения (в cm^{-1}) промотирующе-акцептирующих колебаний, расположенных вне сферы радиуса a , причем среда вне сферы a считается непрерывной. Остальные обозначения аналогичны обозначениям в формуле (18).

В соответствии с индуктивно-резонансной теорией следует ожидать для различных переходов в ионах Ln^{3+} в одинаковом окружении пропорциональной зависимости k_{nr} от произведения $k_r a^3$ в том случае, если все люминесцентные переходы носят электродипольный характер.

Экспериментально мы реализовали [13, 45, 46] близкий к рассмотренной модели случай, помещая ионы Yb^{3+} и Dy^{3+} в следующие растворители CH_3OD , $(CH_3)_2SO$, $(C_4H_9O)_3PO$. Из химии координационных соединений известно [47, 48], что ионы Ln^{3+} в этих растворителях связаны с указанными молекулами растворителя через атом кислорода. В качестве промотирующе-акцептирующих колебаний в данном случае выступают валентные колебания групп C–H, обладающие наибольшей частотой ($\sim 3000\text{ см}^{-1}$) и ангармоничностью. Колебания других групп в указанных молекулах обладают значительно меньшими частотами и ангармоничностью и не вносят заметный вклад в дезактивацию указанных ионов, для которых $\Delta E_{el}^{min} > 7800\text{ см}^{-1}$. Подтверждением этого является резкое уменьшение k_{nr}^{exp} Yb^{3+} и Dy^{3+} в полностью дейтерированных аналогах указанных растворителей.

Если исходить из формулы (19), предполагая постоянство $\alpha_{vib}(v)$, $I_l^n(v)$ и k_r , величины k_{nr}^{exp} будут обратно пропорциональны величине a^3 . В табл. 2 приведены экспериментальные значения k_{nr}^{exp} и произведение $k_{nr}^{exp} a^3$ (в условных единицах). Из табл. 2 видно, что

произведение $k_{nr}^{exp} a^3$ сохраняется постоянным в пределах точности ($\sim 25\text{--}30\%$), что подтверждает электрический диполь-дипольный характер взаимодействий, вызывающих безызлучательные переходы, и возможность рассчитывать их величину по формулам (18), (19).

Таблица 2. Зависимость k_{nr} от расстояния от Yb^{3+} до промотирующе-акцептирующих колебательных осцилляторов [46]

Фрагмент структуры комплекса (расстояние $Yb-CH_n$, нм)	$Yb^{3+} (^5F_{5/2})$		
	$k_{nr} \times 10^4$, c^{-1}	$k_{nr} a^3$, усл. ед.	$k_{nr} a^5$, усл. ед.
(0,36)	22	1,0	1,0
(0,5)	5,5	0,67	1,29
(0,6)	4,5	0,95	2,6

До сих пор мы рассматривали случаи, когда основной вклад в дезактивацию возбужденного иона Ln^{3+} вносили колебания молекул, непосредственно связанных с ионом Ln^{3+} . Однако с точки зрения индуктивно-резонансной теории наличие или отсутствие химической связи между ионом и окружающими молекулами не должно сказываться на величине k_{nr} , если не изменяются частоты, ангармоничность и расстояние от иона до молекулярных групп. Более того, довольно медленный закон спада силы взаимодействия между электрическими диполями (R^{-6}) позволяет надеяться обнаружить влияние на k_{nr} молекулярных групп, расположенных на достаточно большом расстоянии от дезактивирующегося иона и не связанных с ним химически. В качестве примера мы приведем влияние на τ_1 комплексов ионов Ln^{3+} с обычным и дейтерированным трибутилфосфатом, растворителя, находящегося от иона на расстоянии более 1,0 нм. В табл. 3 приведены данные о времени затухания комплексов Sm^{3+} и Nd^{3+} с обычным (TBP- h_{27}) и полностью дейтерированным трибутилфосфатом (TBP- d_{27}) в толуоле- h_8 и CCl_4 . Из сравнения τ_1 и k_{nr} в растворителе без молекулярных групп, способных промотировать безызлучательный переход в Sm^{3+} и Nd^{3+} (CCl_4) и в толуоле- h_8 , молекулы которого обладают высокочастотными промотирующе-акцептирующими

Таблица 3. Влияние на величину k_{nr} в ионах Ln^{3+} промотирующе-акцептирующих колебаний молекулярных групп, удаленных от ионов на 10 Å, 293 К (по данным [45])

Комплекс	τ_1 , мкс		k_{nr} , c^{-1}		Вклад в k_{nr} от растворителя, c^{-1}
	толуол- h_8	CCl_4	толуол- h_8	CCl_4	
$Sm(NO_3)_3(TBP-d_{27})_3$	350	1100	2500	600	1900
$Sm(NO_3)_3(TBP-h_{27})_3$	—	130	—	7700	—
$Nd(NO_3)_3(TBP-h_{27})_3$	2,1	3,0	480000	330000	150000

Таблица 4. Сравнение рассчитанных по индуктивно-резонансной теории констант скоростей безызлучательных переходов ($k_{\text{nr}}^{\text{calc}}$ и τ_1^{calc}) ионов Ln^{3+} в растворах с их экспериментальными значениями в тех же условиях. Расчет производился в приближении взаимодействия электрических диполей ($T = 293 \text{ K}$, по данным [8, 9, 13, 49])

Ln^{3+}	Переход $\Delta E_{\text{el}}, \text{см}^{-1}$	Растворитель	$k_{\text{r}}, \text{с}^{-1}$	$\tau_1^{\text{calc}}, \text{с}$	$k_{\text{nr}}^{\text{calc}}, \text{с}^{-1}$	$\tau_1^{\text{exp}}, \text{с}$	$k_{\text{nr}}^{\text{exp}}, \text{с}^{-1}$
Er^{3+}	$^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{F}_{9/2}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	13	$5,6 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^8$	$1,3 \times 10^{-8}$	8×10^8
	3100	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	13	$4,5 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^7$	9×10^{-8}	$1,1 \times 10^7$
"	$^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{13/2}$	H_2O	13	4×10^{-11}	$2,5 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$8,3 \times 10^9$
	3590	D_2O	13	$3,2 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^8$	$1,2 \times 10^{-8}$	$8,3 \times 10^7$
"	$^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{13/2}$	CD_3OH	16	6×10^{-10}	$1,8 \times 10^9$	$7,7 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^9$
	3710	CD_3OD	16	$1,1 \times 10^{-8}$	$9,1 \times 10^7$	$3,3 \times 10^{-8}$	3×10^7
Pr^{3+}	$^1\text{D}_2 - ^1\text{G}_4$	"	870	9×10^{-6}	$1,1 \times 10^5$	$1,5 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^5$
	7000						
Nd^{3+}	$^4\text{F}_{3/2} - \sum ^4\text{I}_i$	D_2O	2500	$1,2 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^5$	4×10^{-8}	$2,5 \times 10^7$
Sm^{3+}	$^4\text{G}_{5/2} - \sum ^6\text{F}_i \sum ^6\text{H}_j$	H_2O	370	$6,7 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^5$	3×10^{-6}	$3,3 \times 10^5$
	18000–8000						
Yb^{3+}	$^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2}$	H_2O	1500	2×10^{-7}	5×10^6	$1,7 \times 10^{-7}$	$5,9 \times 10^6$
	10300	D_2O	1500	6×10^{-6}	$1,7 \times 10^5$	$4,2 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^5$
Dy^{3+}	$^4\text{F}_{9/2} - \sum ^6\text{F}_i \sum ^6\text{H}_j$	CH_3OH	300	$2,4 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^4$	9×10^{-6}	$1,1 \times 10^5$
	20800–7000	CD_3OD	300	$3,6 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^3$	$1,5 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^3$

колебаниями групп C–H, мы видим, что растворитель, далеко по молекулярным масштабам отстоящий от иона, вносит заметный вклад в константу скорости безызлучательного перехода.

В работах [8, 9, 13, 49] нами были проведены расчеты $k_{\text{nr}}^{\text{calc}}$ по формулам (18), (19). Поскольку расчет взаимодействия по формуле (18) с учетом каждой из окружающих ион молекул практически невозможен, да и положение их в растворе точно не известно, то первая окружающая ион Ln^{3+} сфера, для которой в большинстве случаев известно расположение и количество молекул, учитывалась по формуле (18), а остальные молекулы растворителя по формуле (19). В табл. 4 приведены полученные с помощью такого расчета значения $k_{\text{nr}}^{\text{calc}}$ в различных растворителях и их сравнение с экспериментальными значениями $k_{\text{nr}}^{\text{exp}}$.

Учитывая полное отсутствие при расчете подгоночных параметров, следует признать согласие между теорией и экспериментом вполне удовлетворительным. Возможные погрешности расчета $k_{\text{nr}}^{\text{calc}}$ по формулам (18) и (19) мы обсудим ниже.

Еще одним веским подтверждением справедливости нашей трактовки механизма безызлучательных переходов является логичное объяснение с этих позиций аномально низкой вероятности безызлучательных переходов между уровнями $^5\text{D}_1 - ^5\text{D}_0$ в Eu^{3+} [50] и $^3\text{P}_1 - ^3\text{P}_0$ в Pr^{3+} [51], при переходе между которыми излучение осуществляется по типу магнитного диполя. Примером такого перехода, для которого в растворах можно достаточно надежно измерить $k_{\text{nr}}^{\text{exp}}$, является переход $^5\text{D}_1 - ^5\text{D}_0$ в Eu^{3+} . Энергетический зазор для этого перехода составляет около 1750 см^{-1} , поэтому, если бы механизм безызлучательного перехода в этом случае был бы идентичен другим переходам в ионах Ln^{3+} (см. табл. 4), то k_{nr} должен был бы превышать 10^{10} с^{-1} . В действительности $k_{\text{nr}} = \tau^{-1} (^5\text{D}_1)$ в различных средах составляет $10^5 - 10^6 \text{ с}^{-1}$ [50]. Из теории известно [17, 44], что константа скорости безызлучательного переноса энергии по механизму взаимодействия магнитного диполя с электрическим диполем на много порядков меньше, чем при взаимодействии двух электрических диполей, и описывается формулой

$$k_{\text{nr}}(\text{md}) = k_{\text{r}}(4\pi^2 a n)^{-1} \int I_1^n(v) \alpha_{\text{vib}}(v) v^{-2} dv, \quad (20)$$

где k_{r} — излучательная константа магнитно-дипольного перехода (в с^{-1}). Все прочие обозначения величин в формуле (20) — те же, что и в формулах (18) и (19).

Проведенный в работах [50, 52] расчет $k_{\text{nr}}^{\text{calc}}$ для перехода $^5\text{D}_1 - ^5\text{D}_0$ в ионе Eu^{3+} в растворе ацетона по формуле для затухания магнитного диполя, помещенного в непрерывную поглощающую среду (ацетон), дал значение $k_{\text{nr}}^{\text{calc}} = 1,1 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. При расчете был использован спектр колебательного поглощения ацетона, частота валентного колебания группы C=O которого близка к энергетическому зазору перехода $^5\text{D}_1 - ^5\text{D}_0$ и $k_{\text{r}} = \tau_1^{-1} (^5\text{D}_1)$ уровня Eu^{3+} в галоидных кристаллах, что может только завышать истинное значение k_{r} . Рассчитанное таким образом значение k_{nr} на полтора порядка меньше экспериментального. В качестве радиуса сферы, не содержащей промотирующие-акцептирующие колебаний, использовано расстояние от иона Eu^{3+} до кислорода группы C=O. В работах [53] и [54] показано, что предельные значения вероятностей однофононных безызлучательных переходов в ионах Ln^{3+} в любых основах варьируются в области $10^{11} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и уменьшаются до 10^{10} при расстройке резонанса излучательного электронного и колебательного переходов.

Если игнорировать магнитно-дипольную природу $^5\text{D}_1 - ^5\text{D}_0$, то расчет по формуле (19) для взаимодействия электрических диполей дает значение $k_{\text{nr}}^{\text{calc}} \geq 10^{11} \text{ с}^{-1}$, что на шесть порядков превышает экспериментальное значение. В работе [50] было сделано разумное предположение о том, что наблюдаемая величина k_{nr} обусловлена взаимодействием малой примеси электрического дипольного перехода в магнитно-дипольный и его взаимодействием с колебаниями окружения. Подтверждением этой гипотезы является факт увеличения k_{nr} для $^5\text{D}_1 - ^5\text{D}_0$ -перехода по мере понижения симметрии окружения иона Eu^{3+} , что способствует снятию запрета на электрические дипольные переходы [50, 52]. Таким образом, можно сделать следующий вывод: если излучательный переход между уровнями является магнитно-дипольным, то в соответствии с предсказаниями индуктивно-резонансной теории константа скорости безызлучательного перехода между этими уровнями будет аномально малой, что и наблюдается на опыте [55, 56].

Следует также сказать о погрешностях при расчетах k_{nr} в ионах Ln^{3+} в растворах по индуктивно-резонансному механизму. Прежде всего в жидких растворах из-за

быстрого лигандного обмена у ионов лантаноидов с молекулами растворителя наблюдается усредненная картина и τ_1 и, следовательно, k_{nr} будут складываться из быстро меняющихся различных конформаций окружения иона. До тех пор, пока время обмена меньше τ_1 , затухание люминесценции будет экспоненциальным. Если время обмена лигандами станет больше или равно τ_1 и в растворе будут сосуществовать несколько видов комплексов с различным τ_1 , то затухание люминесценции будет неэкспоненциальным. Время обмена молекул воды у ионов Ln^{3+} при комнатной температуре составляет величину порядка 10^{-7} с [57].

Следующий источник погрешности расчетов k_{nr} — неточное знание взаимного расположения лигандов и молекул растворителя относительно иона. Погрешность вносит также то, что в качестве спектра колебательного поглощения в большинстве случаев берется спектр чистого растворителя, а не молекул, непосредственно координированных с ионом. Спектры поглощения последних, особенно для ОН-групп воды или спиртов, а также NH-групп аминов, у которых атом кислорода (азота) непосредственно связан с ионом, отличаются по частоте и ангармонизму колебаний от групп в молекулах, не находящихся в первой координационной сфере иона [58]. Тем не менее сравнение рассчитанных по индуктивно-резонансной теории k_{nr} с экспериментальными значениями в воде и гидратированных кристаллах указывает на то, что даже для воды изменения частот и ангармонизма колебаний при координации воды с ионом не играет определяющей роли при расчетах k_{nr} .

В большинстве случаев не учитывается взаимная ориентация дипольных моментов электронного перехода в ионе и колебательного поглощения в окружении, так как в формуле (18) используется усредненное значение $\kappa^2 = 2/3$. Заметную погрешность в расчеты k_{nr} вносит величина k_r , входящая в формулы (18), (19), особенно, когда ее экспериментальное определение затруднительно и приходится использовать значение, рассчитанное по методу Джада–Оффельта.

3.1.2. Стекла и кристаллы. Механизму безызлучательных переходов в ионах Ln^{3+} в стеклах и кристаллах посвящено большое количество работ [5, 53], в которых предлагались различные механизмы безызлучательных переходов от сдвигового [5, с. 125] до нелинейного [59] и [5, с. 150]. Большой интерес к выяснению механизма безызлучательных переходов в этих системах в значительной степени обусловлен важной, часто определяющей ролью этих процессов в эффективности генерации лазеров на основе стекол и кристаллов, активированных различными ионами лантаноидов.

Посмотрим, как объясняются экспериментальные факты в применении к активированным ионам Ln^{3+} стеклам и кристаллам с точки зрения индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов. Из кристаллохимии известно, что в кристаллогидратах Ln^{3+} типа $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ ближайшее окружение иона Ln^{3+} состоит из молекул воды и тем самым имеет большое сходство с ближайшим окружением иона в водном растворе. В работе [60] нами была исследована люминесценция ионов Dy^{3+} , включенных в виде 1 %-ной добавки в кристаллы $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$. Были также исследованы спектры колебательного поглощения

кристаллов $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, для чего был специально выращен кристалл длиной 2,5 см.

Известная структура кристаллогидратов Ln^{3+} , спектры колебательного поглощения воды в них и спектры люминесценции Dy^{3+} в кристаллах позволили с достаточной точностью рассчитать k_{nr} для Dy^{3+} в кристалле. В табл. 5 проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных значений k_{nr} для переходов вниз с $^4F_{9/2}$ уровня Dy^{3+} . Из сравнения столбцов таблицы видно, что рассчитанные и экспериментальные значения k_{nr} различаются не более чем на 25 %. В табл. 5 приведена также величина τ_1 Dy^{3+} в воде при комнатной температуре, которая лишь немного меньше, чем τ_1 в кристалле. Таким образом, τ_1 , на 99 % определяемое скоростью безызлучательного перехода, мало изменяется при переходе от раствора к кристаллу, поскольку ближайшее окружение иона Dy^{3+} в воде и кристалле различается только разной фиксированностью молекул воды около иона и мало различается расстоянием между ионом и молекулами воды и числом последних во внутренней сфере иона.

Таблица 5. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений k_{nr} с $^4F_{9/2}$ -уровня Dy^{3+} в кристаллах $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ и в растворе в воде (при 293 К). По данным [60]

Матрица	Расчет		Эксперимент	
	$k_{nr}, \text{с}^{-1}$	$\tau_1, \text{мкс}$	$k_{nr}, \text{с}^{-1}$	$\tau_1, \text{мкс}$
$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2×10^5	5	$2,5 \times 10^5$	4
$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$	—	—	$1,5 \times 10^4$	67
H_2O	$1,2 \times 10^5$	8,3	$3,3 \times 10^5$	3
D_2O	$6,5 \times 10^3$	210	$1,6 \times 10^4$	60

В работе Мея и Ричардсона [61] было доказано, что молекулы воды, находящиеся во второй сфере иона Eu^{3+} в кристалле $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3] \cdot 2\text{NaClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вносят заметный вклад в дезактивацию 5D_0 -уровня Eu^{3+} . Полученное экспериментальное значение вклада шести молекул воды, находящихся на расстоянии 0,505 нм от Eu^{3+} в k_{nr} уровня 5D_0 , равно 264 с^{-1} . Как показано в работе [61], эта величина неплохо согласуется с вкладами в k_{nr} молекул воды из первой координационной сферы в кристаллах $\text{Eu}(\text{OH}_2)_9(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$ и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при предположении о зависимости от R^{-6} вклада одной молекулы H_2O в k_{nr} 5D_0 -уровня Eu^{3+} в соответствии с формулой (18), в которой за R принято расстояние между ионом и молекулой воды. В работе Бласе и Дирксена [62] также было показано, что в кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{YCl}_6$, активированных Eu^{3+} , безызлучательные переходы в последнем инициируются группами NH_4^+ , расположенными во второй координационной сфере Eu^{3+} .

Экспериментальные подтверждения применимости индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов были получены также в активированных Er^{3+} , Tm^{3+} и Nd^{3+} германатных, фосфатных и боратных стеклах. Изучались безызлучательные переходы с $\Delta E_{el}^{min} < 5000 \text{ см}^{-1}$. В качестве прототирующе-акцептирующих колебаний в данном случае выступают валентные колебания групп В–О ($\nu_{vib} = 1335 \text{ см}^{-1}$), Р–О ($\nu_{vib} = 1250 \text{ см}^{-1}$) или Ge–О ($\nu_{vib} = 820 \text{ см}^{-1}$). Расчет производился по формуле (19), где радиус сферы a , т.е. расстояние между ионом Ln^{3+} и атомом кислорода было принято равным 0,25 нм для всех ионов Ln^{3+} .

Таблица 6. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по индуктивно-резонансной теории величин k_{nr} для ионов Ln^{3+} в стеклах. В скобках — данные для закристаллизованных стекол (при 293 К). По данным [63, 64]

Ln^{3+}	Переход	$\Delta E_{el}, \text{см}^{-1}$	Стекло	$h\nu_{vib}, \text{см}^{-1}$	$k_r^{ed}, \text{с}^{-1}$	$k_{nr}^{exp}, \text{с}^{-1}$	$k_{nr}^{calc}, \text{с}^{-1}$
Er^{3+}	$^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$	4800	Боратное	1335	—	$1,6 \times 10^4$	$5,6 \times 10^3$
Er^{3+}	$^4I_{11/2} - ^4I_{13/2}$	3870	Фосфатное	1250	18	$9 \times 10^5 (2 \times 10^5)$	$4,1 \times 10^5$
Pr^{3+}	$^3P_0 - ^1D_2$	3850	Фосфатное	1250	10	$3,5 \times 10^6$	2×10^5
Tm^{3+}	$^3F_4 - ^3H_5$	3750	Германатное	820	—	5	—
Er^{3+}	$^4S_{3/2} - ^4F_{9/2}$	3030	Фосфатное	1250	8,7	$1,5 \times 10^6 (1,3 \times 10^6)$	2×10^6
Ho^{3+}	$^5S_2, ^5F_4 - ^5F_5$	2960	Фосфатное	1250	9	10^7	$4,5 \times 10^6$
Ho^{3+}	$^5F_5 - ^5I_4$	2500	Фосфатное	1250	0,1	5×10^6	10^6

В табл. 6 приведены экспериментальные и рассчитанные значения k_{nr} для ряда переходов в ионах Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} . Рассчитанные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными, как это видно из табл. 6. Для расчетов использовались измеренные значения $\alpha(\nu)$ фосфатного, боратного и германатного стекол (рис. 3) [63]. Из рис. 3 видно, что первые обертоны валентных колебаний P—O, B—O, Ge—O на два порядка менее интенсивны, чем основной тон, а второй еще приблизительно на два порядка менее интенсивен, чем первый обертоны. Этим поглощение валентных колебаний в стеклах отличается от поглощения, соответствующего поглощению валентных колебаний X—H(D) (X=O, C, N), где первый обертоны основной частоты валентного колебания отличается по интенсивности от основного колебания приблизительно на порядок и также отличаются все последующие обертоны от предыдущих. Таким образом, ангармоничность валентных колебаний групп, включающих бор, кислород, фосфор и германий, заметно меньше, чем групп с водородом или

дейтерием, что приводит к более крутой экспоненциальной зависимости k_{nr} от энергетической щели, выраженной в числе промотирующе-акцептирующих колебательных квантов, по сравнению с H- и D-содержащими растворителями, в которых промотирующе-акцептирующими колебаниями являются валентные колебания X—H(D) с большой ангармоничностью.

Из табл. 6 видно, что рассчитанные и экспериментальные значения в большинстве случаев различаются не более чем на порядок.

Большая частота и ангармоничность ОН-колебаний приводит к тому, что примесь ОН-групп в стеклах [65–68] оказывает влияние на кинетику затухания люминесценции ионов Ln^{3+} в этих средах. Анализ характера отклонения от экспоненциальности кинетики затухания люминесценции ионов Ln^{3+} в этих системах и сравнение экспериментальных данных с предсказаниями диполь-дипольного механизма безызлучательных переходов позволили авторам [66–68] доказать диполь-дипольный механизм электронно-колебательного переноса энергии на ОН-колебания в стеклах.

Подтверждения d-d-механизма дезактивации возбуждения ионов Ln^{3+} на колебаниях групп ВО были получены также из анализа кинетики затухания люминесценции ионов Ln^{3+} в германатном и фосфатном стеклах, в которых в качестве примеси присутствовали более высокочастотные колебания групп ВО [66]. В этом случае также расчет неэкспоненциальной кривой распада возбужденного состояния иона Ln^{3+} в d-d-приближении дал хорошее согласие с экспериментом.

Возможность применения индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов к более низкочастотным основам была исследована для переходов в ионе Nd^{3+} во фторцирконатных стеклах и кристаллах $YLiF_4$ [69, 70], наибольшая частота колебаний основы в которых принадлежит колебаниям атомов F, окружающим Zr и Li соответственно ($h\nu_{Zr-F} = 550\text{--}580 \text{ см}^{-1}$) и ($h\nu_{Li-F} = 490 \text{ см}^{-1}$). Было показано, что ход зависимости линейного коэффициента поглощения основы $\alpha(\nu, T)$ от температуры и энергии (рис. 4) близок к экспериментально наблюдаемой зависимости k_{nr} от этих параметров.

Аналогичный параллелизм зависимостей $k_{nr}(\Delta E)$ и $k_r\alpha(\Delta E)\nu^{-4}$ для кристаллов $YAlO_3$ и $YAlO_3$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, LaP_5O_{14} , $NaLa(MoO_4)_2$ обнаружен в [66]. Благодаря высокой экспериментальной технике в работе [53] параллелизм изменения $\alpha(\nu)$ основы и k_{nr} ионов редкоземельных элементов был прослежен вплоть до однофоновых переходов. При переходе к низкочастотным основам надежность любого теоретического предсказания величин k_{nr} и их температурной зависимости усложняется из-за соизмеримости ΔE исследуемых переходов и величин штарковского расщепления

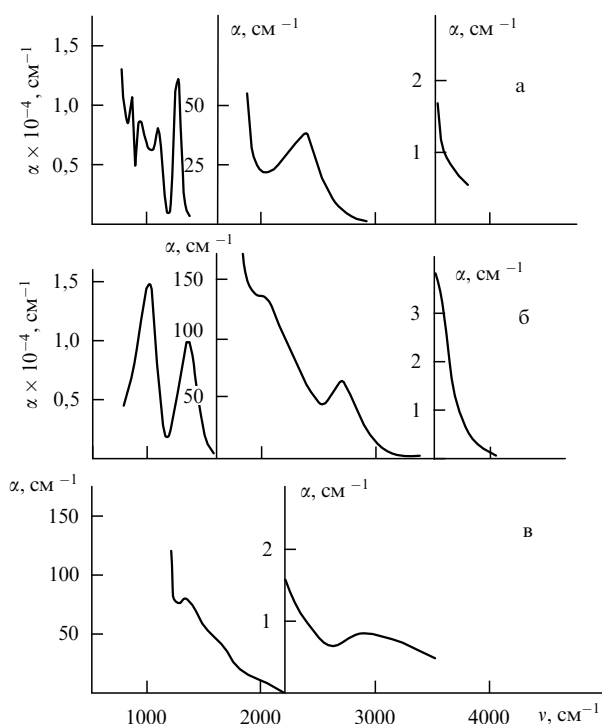


Рис. 3. Спектры колебательного поглощения стекол при 293 К: (а) фосфатное стекло КГСС-83; (б) боратное стекло (67 мол. % B_2O_3 ; 15 мол. % Na_2O , 18 мол. % BaO); (в) германатное стекло (67 мол. % GeO_2 , 15 мол. % Na_2O , 18 мол. % BaO). Составы стекол б и в соответствуют составам стекол в работе [75]

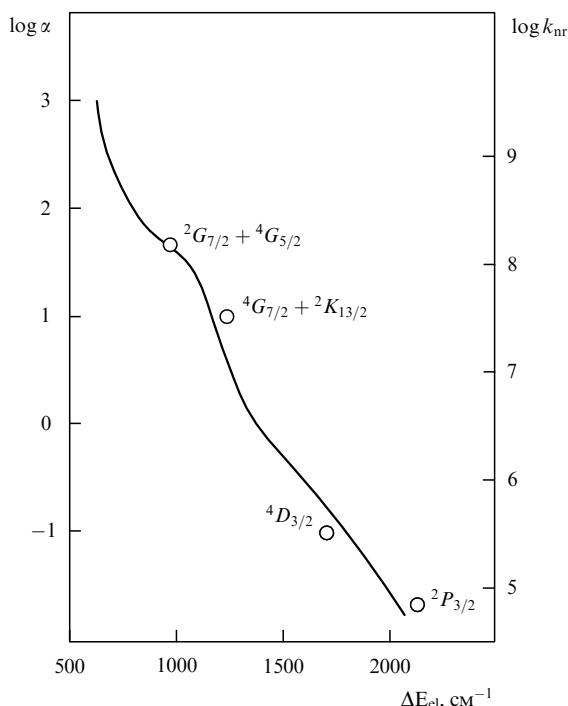


Рис. 4. Сравнение экспериментально наблюдаемой зависимости от энергии (частоты) логарифма линейного коэффициента поглощения $[\log \alpha(\nu)]$ — сплошная линия] фторцирконатного стекла $[\text{ZrF}_4$ (70 %), BaF_2 (16,9 %), LaF_3 (7,6 %) и NaF (5,4 %)] с зависимостью логарифма константы скорости безызлучательных переходов с уровней ионов Nd^{3+} , которым стекло активизировано, от энергетического зазора между указанным уровнем и ближайшим ниже расположенным $[\log k_{\text{nr}}$ от ΔE_{el} — кружки] [69]

взаимодействующих уровней. Поэтому наблюдающееся в [69] согласие в пределах порядка экспериментальных величин k_{nr} и величин, рассчитанных для некоторых усредненных ΔE при учете k_r , рассчитанных по методу Джадда–Офельта, следует считать удовлетворительным (табл. 7).

Таблица 7. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по индуктивно-резонансной теории констант скоростей безызлучательных переходов в ионах Nd^{3+} во фторцирконатном стекле при 293 К. По данным [69]

Переход	$\Delta E_{\text{el}}^{\text{min}}$	τ_1, c	$k_{\text{nr}}^{\text{exp}}, \text{c}^{-1}$	k_r, c^{-1}	$k_{\text{nr}}^{\text{calc}}, \text{c}^{-1}$
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2} - ^2H_{11/2}$	1000	—	$1,2 \times 10^8$	0,34	$1,3 \times 10^8$
$^4G_{7/2} + ^2K_{13/2} - ^4G_{5/2}$	1270	$2,5 \times 10^{-8}$	$5,7 \times 10^7$	—	—
$^2P_{3/2} - ^2D_{5/2}$	2160	$2,1 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^4$	0,11	$3,4 \times 10^3$
$^4D_{3/2} - ^2P_{3/2}$	1750	$4,0 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^5$	0,13	$1,1 \times 10^4$

Плодотворность применения d–d-приближения индуктивно-резонансной теории [70] к расчету k_{nr} ионов Ln^{3+} в кристаллах YLiF_4 , по-видимому, объясняется частичной локализацией колебаний групп LiF_4 . Приличное согласие экспериментальных и рассчитанных по формуле (19) значений k_{nr} для ионов Nd^{3+} во фторцирконатных стеклах приводит к выводу, что локализация наиболее высокочастотных колебаний основы, вызванная неупорядоченностью стеклообразной основы [71, 72], позволяет применять индуктивно-резонансную теорию в d–d-приближении к расчету k_{nr} в ионах Ln^{3+} в стеклообразных основах, не имеющих характеристичных колебаний.

Из экспериментальных работ [53, 73–77] известно, что для ионов Ln^{3+} в различных основах зависимость k_{nr} от T в области высоких температур описывается формулой

$$k_{\text{nr}}(T) = k_{\text{nr}}(0) \prod_i (n_i + 1)^{N_i}, \quad (21)$$

где $k_{\text{nr}}(0)$ — константа скорости безызлучательного перехода при $T = 0$ К, $n_i = \exp(h\nu_i/kT - 1)^{-1}$; N_i удовлетворяет условию $\sum_i N_i h\nu_i = \Delta E_{\text{el}}$. В системах с большим количеством колебаний при описании температурного тушения имеется произвол в выборе числа колебаний, участвующих в размене энергии, и их частот. Формула выведена для многочастотной модели размена энергии электронного возбуждения. Однако из эксперимента известно, что в большинстве случаев зависимость k_{nr} от T хорошо описывается одночастотной моделью. В случае необходимости описания зависимости $k_{\text{nr}}(T)$ во всем интервале температур, включая область, где kT соизмеримо с энергией штарковского расщепления, расчет зависимости k_{nr} от T должен производиться по формуле

$$k_{\text{nr}}(T) = k_{\text{nr}}(0) \sum_i \beta_i (n + 1)^{N_i} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) 10^{-2E_i/\Gamma} \times \left[\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (22)$$

где суммирование осуществляется по всем штарковским подуровням верхнего электронного состояния, E_i — энергия i -го подуровня относительно самого нижнего; N_i удовлетворяет условию $\Delta E + E_i = N_i h\nu$, $\Gamma = -(1/2) d(\Delta E)/d(\log k_{\text{nr}})$ — интервал частот, на котором k_{nr} меняется на два порядка. Множитель $10^{-2E_i/\Gamma}$ отражает экспоненциальную зависимость k_{nr} от энергетического зазора. Коэффициент $\beta_i = k_{\text{nr}i}/k_{\text{nr}1}$ отражает разброс в величинах вероятностей безызлучательных переходов с отдельных штарковских подуровней. Экспериментальные значения k_{nr} для различных подуровней могут отличаться на 1–1,5 порядка, поэтому в области низких температур ($kT < \Delta_i$) изменения k_{nr} в несколько раз могут быть обусловлены перераспределением заселенности между подуровнями. При этом зависимость $k_{\text{nr}}(T)$ имеет характерный перегиб в той области температур, где $kT < \Delta_i$, и плохо описывается без учета параметров β_i в формуле (22). В области $kT > \Delta_i$ вклад этого фактора в зависимость k_{nr} от температуры не превосходит 30 %, т.е. главное влияние на $k_{\text{nr}}(T)$ оказывает множитель $(n + 1)^{N_i}$.

Исследования влияния температуры на коротковолновый край колебательного поглощения галоидных кристаллов показали, что он обнаруживает сильную температурную зависимость [78–80]. Коэффициент линейного поглощения $\alpha(\nu)$ основы растет с ростом температуры по закону [78]

$$\alpha(\nu, T) = \alpha(\nu, 0)(n + 1)^N, \quad (23)$$

где $n = \exp(h\nu/kT - 1)^{-1}$, $N = \nu/\nu_0$ — номер фононного повторения, причем в области перекрытия колебательного поглощения соседних обертонов N становится нецелочисленным, ν_0 — частота среднего оптического фонона. Известно также, что зависимость $\alpha(\nu)$ от номера повторения экспоненциальна [78]. Таким образом, если

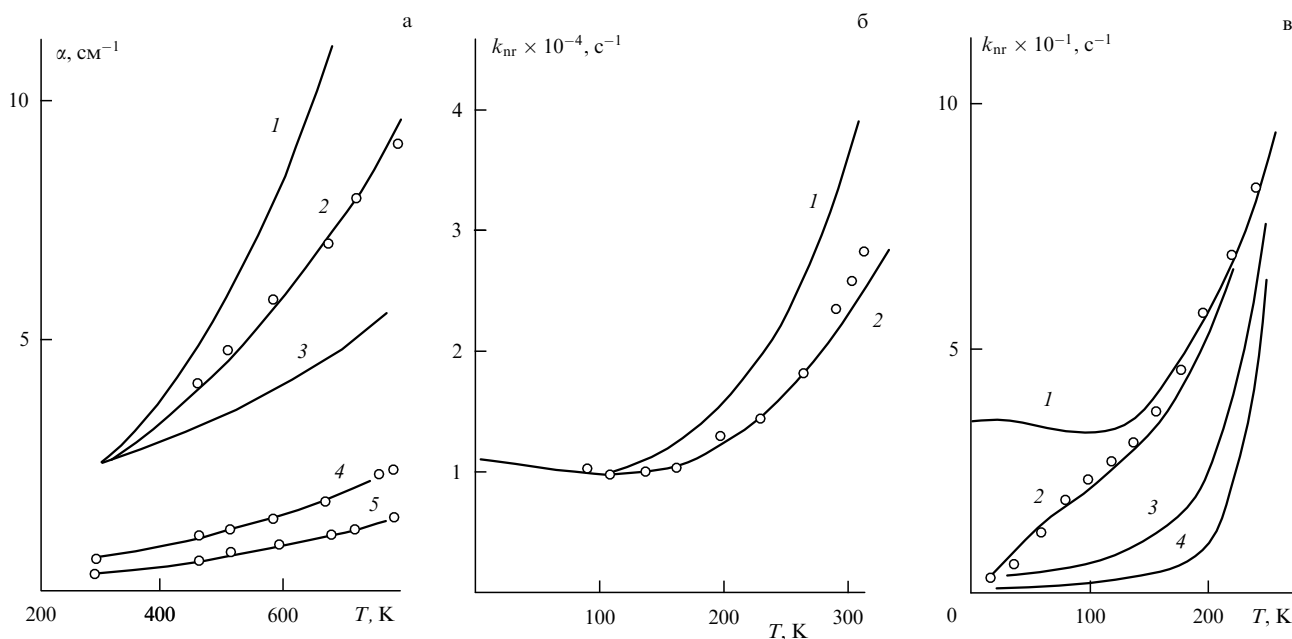


Рис. 5. Выбор колебательного кванта ($h\nu_{\text{vib}}$), определяющего зависимость $\alpha(\nu)$ кристалла LaF_3 и k_{nr} от T . Экспериментальные данные изображены кружочками, расчетные — сплошными линиями. (а) Зависимость $\alpha(T)$: 1, 2, 3 — для поглощения в области 950 cm^{-1} , 4 — для 1080 cm^{-1} , 5 — для области 1130 cm^{-1} ; 1 — расчет $\alpha(T)$ по формуле (23) при выборе $h\nu_{\text{vib}} = 300 \text{ cm}^{-1}$, 3 — при $h\nu_{\text{vib}} = 470 \text{ cm}^{-1}$, 2, 4, 5 — при $h\nu_{\text{vib}} = 360 \text{ cm}^{-1}$. (б) 1 — расчет по формуле (22) зависимости $k_{\text{nr}}(T)$ перехода ${}^2H_{9/2} - {}^4F_{3/2}$ в Er^{3+} в кристалле LaF_3 при выборе $h\nu_{\text{vib}} = 310 \text{ cm}^{-1}$; 2 — экспериментальная [70] и расчетная кривые для этого же перехода при выборе $h\nu_{\text{vib}} = 360 \text{ cm}^{-1}$. (в) Точки — экспериментальные данные о зависимости $k_{\text{nr}}(T)$ перехода ${}^4S_{3/2} - {}^4F_{9/2}$ иона Er^{3+} в кристалле BaF_2 [79] и расчетные кривые для $h\nu_{\text{vib}} = 360 \text{ cm}^{-1}$, $\beta_2 = 1$ (1), $h\nu_{\text{vib}} = 360 \text{ cm}^{-1}$, $\beta_2 = 50$ (2), $h\nu_{\text{vib}} = 250 \text{ cm}^{-1}$, $\beta_2 = 1$ (3), $h\nu_{\text{vib}} = 188 \text{ cm}^{-1}$, $\beta_2 = 1$ (4)

предполагать, что для ионов Ln^{3+} в любых основах можно использовать приближение электростатического взаимодействия чисто электронного перехода в ионе с колебаниями основы, то закон зависимостей $k_{\text{nr}}(\Delta E, T)$ и $\alpha(\Delta E, T)$ должен быть единым, независимо от выполнения требования $r < R$, необходимого для разложения по мультиполям (см. раздел 1). Выше мы упоминали, что для ионов Nd^{3+} и Ho^{3+} во фторцирконатных стеклах и кристаллах YLiF_4 не только наблюдается одинаковый ход зависимости от ΔE и T величин k_{nr} и α , но справедлив и сам расчет k_{nr} в диполь-дипольном приближении.

Там, где промотирующие-акцептирующие колебаниями безызлучательного перехода являются колебания основы, должен наблюдаться симбатный ход зависимости от температуры и энергии величины k_{nr} и линейного коэффициента поглощения кристалла, но, если дезактивация осуществляется на локальных колебаниях в окрестности дезактивирующегося иона, то именно эта частота должна фигурировать в формуле (22). Сравнивая рассчитанный по формуле (22) ход кривых температурной зависимости для разных значений $h\nu_{\text{vib}}$ с ходом экспериментальной кривой $k_{\text{nr}}(T)$, можно определить частоту промотирующе-акцептирующего колебания, вызывающего безызлучательный переход.

Выяснению закономерностей дезактивации ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в еще более низкочастотных кристаллических матрицах BaY_2F_8 , SrY_2F_8 , SrF_2 и CaF_2 посвящены работы [70, 79]. Исследования в интервале температур 77–800 К показали, что в основах с $h\nu_{\text{vib}} < h\nu_{\text{vib, LaF}}$ для многофононных переходов с любым ΔE_{el} зависимость $k_{\text{nr}}(T)$ хорошо описывается при выборе $h\nu_{\text{vib}} = 350\text{--}360 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5). Этот колебательный квант проявляется в температурной зависимости крыла многофононного

поглощения кристалла LaF_3 и определяет ход зависимости $k_{\text{nr}}(T)$ в ионах Ln^{3+} в данном кристалле [70, 79].

Этот результат позволяет предположить, что во фторидных основах с $h\nu_{\text{vib, осн}} < h\nu_{\text{vib, LnF}}$ безызлучательные переходы происходят за счет взаимодействия электронного перехода в ионе с квазилокальными колебаниями выделенного центра LnF_3 . Полученный результат показывает, что в основах, в которых предельный квант ниже соответствующего кванта Ln_mX_n , где $\text{X} = \text{F, Cl, S, O, Br}$, не имеет смысла использовать данные о фоновой плотности основы или данные об $\alpha(\nu)$ основы при расчете величин k_{nr} ионов Ln^{3+} — для этого необходимо использовать данные об $\alpha(\nu, T)$ соответствующей основы Ln_mX_n .

Таким образом, проведенное экспериментальное исследование показывает, что для ионов Ln^{3+} в любой основе использование приближения о взаимодействии чисто электронного осциллятора перехода с наиболее высокочастотными колебаниями в окружении иона Ln^{3+} оправдано. Этот вывод позволяет через интеграл перекрытия спектра излучения исследуемого перехода и спектра колебательного поглощения в области этого перехода рассчитывать франк-кондоновские факторы соответствующих безызлучательных переходов в ионах Ln^{3+} в любых основах. Приведенные в данном разделе данные о согласии в пределах порядка рассчитанных и экспериментальных величин k_{nr} можно рассматривать как подтверждение применимости диполь-дипольного приближения индуктивно-резонансной теории к расчету k_{nr} ионов Ln^{3+} в стеклах и целом ряде кристаллов, поскольку надежность самих используемых для расчета k_{nr} величин значительно ниже в этих основах, чем в растворах.

Снижение точности расчета обусловлено тем, что в этих основах изучаются переходы между высокими возбужденными уровнями в области энергетических зазоров $\Delta E_{el} = 1500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, где экспериментально не измерены спектры и вероятности излучательных переходов и в расчетах используются спектры, построенные на основе данных о штарковском расщеплении уровней, без учета распределения интенсивностей отдельных штарковских компонент. Вместо учета величин k_T для переходов между отдельными штарковскими подуровнями рассчитывалось усредненное k_T по методу Джадда–Офельта. Ненадежным был и сам выбор величины ΔE_{el} при расчете перекрытия спектра.

Все это занижало точность расчета k_{nr} по сравнению с растворами, в которых можно было использовать при расчете k_{nr} реальные экспериментально измеряемые параметры (спектры, k_T).

3.2. Ионы переходных металлов в растворах, стеклах и кристаллах

Механизм и закономерности безызлучательных переходов в ионах переходных металлов (ПМ) обсуждаются в ряде обзоров и монографий [80, 81]. Интерес к фотофизике ионов ПМ возрос в связи с созданием на их основе лазеров, перестраиваемых в широком диапазоне [82].

В отличие от трехвалентных лантаноидов ионы ПМ в большей степени склонны к реакциям переноса электрона. Это приводит к тому, что возбужденные состояния ионов ПМ гораздо чаще деактивируются по "химическому" механизму и поэтому при выяснении применимости индуктивно-резонансного механизма к деактивации таких ионов необходимо убедиться в физической природе безызлучательного перехода [83]. Еще одним осложнением при рассмотрении механизма безызлучательных переходов в ионах ПМ является то обстоятельство, что нижним возбужденным состоянием в комплексах ПМ довольно часто является состояние переноса заряда или состояние другой конфигурации, и хотя это состояние в ряде случаев является люминесцирующим, уже нельзя говорить о его локализации внутри d -оболочки иона. Кроме того, d -электроны ионов ПМ гораздо сильнее взаимодействуют с орбиталями лигандов и сильно меняют свои свойства при возбуждении. Это приводит к тому, что в отличие от ионов Ln^{3+} для некоторых переходов в ионах ПМ сильно развит вибранный спектр, т.е. их спектры относятся к случаю "средней" или даже "сильной" вибронной связи [84].

Схема энергетических уровней, иллюстрирующая безызлучательную деактивацию по индуктивно-резонансному механизму в ионах переходных металлов, имеющих развитый вибранный спектр, приведена на рис. 6. В отличие от ионов Ln^{3+} в случае ионов ПМ энергетический резонанс в основном осуществляется за счет вибранных уровней иона. Доля энергии, размещаемой на прототирующе-акцептирующих колебаниях групп атомов основы, зависит от силы вибронной связи, от ангармоничности и частоты колебаний, участвующих в размене энергии. Очевидно, что вклад в безызлучательные переходы прототирующе-акцептирующих колебаний основы тем больше, чем выше частота и ангармоничность этих колебаний и чем ниже параметры теплового деления иона.

Для экспериментальной проверки применимости индуктивно-резонансной теории к ионам ПМ были

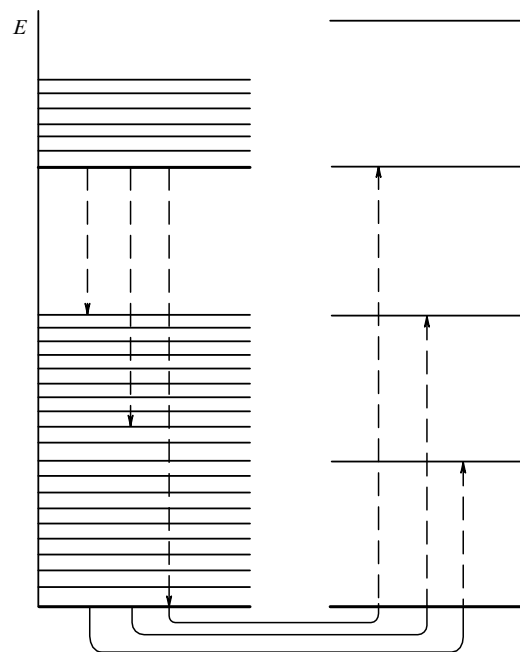


Рис. 6. Схема уровней, поясняющая индуктивно-резонансную теорию безызлучательных переходов в применении к ионам переходных металлов. Слева электронные уровни (утолщенные линии) и вибранные уровни (тонкие линии) иона переходного металла; справа — колебательные уровни прототирующе-акцептирующих колебаний лигандов или молекул растворителя (тонкие линии). Штриховые вертикальные линии — безызлучательный перенос энергии, вызывающий безызлучательный переход с возбуждением прототирующе-акцептирующих колебаний окружения и акцептирующих колебаний в ионе

изучены комплексы Cr^{3+} [85–87], Mn^{2+} [88–91], V^{4+} [92], Ru^{2+} [93]. Для нас изучение механизма безызлучательных переходов в ионах ПМ было особенно важно потому, что ряд авторов, признавая индуктивно-резонансную теорию безызлучательных переходов [3, 5, 7], утверждают, что она применима только к случаю слабой вибронной связи. Мы же всегда считали [4], что она применима к значительно более широкому кругу люминесцирующих систем, в частности и к ионам ПМ независимо от силы вибронной связи переходов в них.

За наблюдаемую фосфоресценцию комплексов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{en}-h_4)_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{en}-d_4)_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{ND}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{ND}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$, в которых Cr^{3+} координирован через азот, ответствен интеркомбинационный переход ${}^2E_g - {}^4A_{2g}$, локализованный на ионе Cr^{3+} [85, 86]. Для всех этих комплексов наблюдалось сильное влияние дейтерирования растворителя (для $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$) и (или) дейтерирования лиганда. Особенно велик эффект при замене в комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ аммиака на его дейтероаналог (табл. 8), что объясняется высокой частотой, сильной ангармоничностью валентного колебания N–H и хорошим резонансом спектра люминесценции Cr^{3+} и четвертого обертона NH-колебаний.

Было показано также, что роль растворителя в деградации возбуждения в ионе Cr^{3+} весьма различна для гексароданидных и аминных комплексов. Время затухания фосфоресценции τ_{ph} $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ изменяется в широких пределах не только в протонированных, но и в дейтерированных растворителях. В то же время для

Таблица 8. Влияние дейтерирования лигандов и растворителя на время затухания фосфоресценции комплексов Cr^{3+} (переход ${}^2E_g - {}^4A_{2g}$) при 77 К. По данным [85, 86]

Комплекс	Растворитель	$\tau_{\text{ph}}^{\text{exp}}$	$\tau_{\text{ph}}^{\text{calc}}$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	54	—
—	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (2 : 1)	54	—
$[\text{Cr}(\text{ND}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	$\text{CD}_3\text{OD} + \text{D}_2\text{O}$ (2 : 1)	4350	—
$[\text{Cr}(\text{en} - h_4)_3](\text{ClO}_4)_3$	CH_3OH	110	140
—	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	110	—
$[\text{Cr}(\text{en} - d_4)_3](\text{ClO}_4)_3$	CD_3OD	4350	—
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{NH}_4$	CH_3OH	430	—
$[\text{Cr}(\text{ND}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{ND}_4$	CD_3OD	2800	—
$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]\text{K}_3$	H_2O	2000	6000
—	D_2O	9000	19000
—	CH_3OH	8500	9500
—	CD_3OD	25000	—
$[\text{Cr}(\text{NCS})_5\text{CH}_3\text{OH}]\text{K}_2$	CH_3OH	550	—
$[\text{Cr}(\text{NCS})_5\text{CD}_3\text{OD}]\text{K}_2$	CD_3OD	7400	—

комплексов Cr^{3+} , у которых во внутренней координационной сфере находятся группы N–H или N–D, τ_{ph} целиком определяется вероятностью размена электронной энергии на ближайших N–H(D)-колебаниях. Было показано [87], что причиной низкой дезактивирующей способности валентного $\text{N} \equiv \text{C}$ -колебания аниона NCS^- ($\nu = 2080 \text{ см}^{-1}$) является малая по сравнению с N–H(D)-, O–H(D)- и C–H(D)-колебаниями ангармоничность. Измерения инфракрасных спектров поглощения аниона NCS^- показали, что отношение интенсивности первого обертона полосы 2080 см^{-1} к интенсивности основной полосы на порядок меньше, чем такое же отношение для C–D-колебаний ($\nu = 2230\text{--}2255 \text{ см}^{-1}$). Поэтому на скорость безызлучательных переходов в комплексах $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ влияет не ион роданида, непосредственно примыкающий к Cr^{3+} , а более удаленные группы O–H(D) или C–H(D) растворителя. Ситуация аналогична комплексам ионов Ln^{3+} с ацетонитрилом, которая описана в предыдущем разделе.

Ранее мы отмечали, что необходимость учета при расчете k_{nr} вибронной структуры спектра люминесценции растет по мере роста силы вибронной связи. Ионом, позволяющим подтвердить это предсказание теории, является ион двухвалентного марганца. Спектры люминесценции MnHal_2 расположены в области $17000\text{--}10000 \text{ см}^{-1}$ и соответствуют интеркомбинационному переходу ${}^4T_1 - {}^6A_1$, сопровождающемуся сильным смещением адиабатического потенциала при возбуждении [84]. Согласно работе [91] люминесцентный переход ${}^4T_1 - {}^6A_1$ является преимущественно электродипольным. Наблюдается сильный эффект дейтерирования, что указывает на физический механизм безызлучательных переходов.

В табл. 9 приведены сводка измеренных значений времен затухания люминесценции τ_1^{exp} и их сравнение с рассчитанными τ_1^{calc} по индуктивно-резонансной теории для ионов Mn^{2+} в различном окружении. Из данных табл. 9 видно, что и здесь согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями τ_1 вполне удовлетворительное. Обращает на себя внимание сильное уменьшение τ_1 при переходе от замороженного раствора к откачанному жидкому. Очень сильное температурное тушение люминесценции является результатом тушения по механизму переноса электрона либо через

пересечение сильно смещенных потенциальных поверхностей возбужденного и основного состояния. Однако температурное тушение люминесценции растворов солей Mn^{2+} в воде и метаноле прекрасно объясняется с позиций индуктивно-резонансной теории. Поскольку в случае сильной вибронной связи в безызлучательном переходе участвуют низкочастотные колебания Mn–O, заполнение которых в интервале температур 77–300 К зависит от температуры, то величина k_{nr} должна зависеть от температуры и при физическом механизме безызлучательных переходов. Поэтому неудивительно, что учет изменения величины интеграла перекрытия спектра люминесценции Mn^{2+} со спектром колебательного поглощения воды полностью объясняет наблюдающиеся изменения $\tau_1 \text{ Mn}^{2+}$ в области температур 77–295 К (см. табл. 9).

Таблица 9. Сравнение экспериментально измеренных времен затухания люминесценции τ_1^{exp} ионов Mn^{2+} (4T_1) в различных средах и при разных температурах с τ_1^{calc} , рассчитанными по индуктивно-резонансной теории (октаэдрическое окружение, обескислороженные растворы). По данным [88, 90, 94]

Соединение	Растворитель	$k_r, \text{с}^{-1}$		$\tau_1^{\text{exp}}, \text{мкс}$		$\tau_1^{\text{calc}}, \text{мкс}$	
		295 К	77 К	295 К	77 К	295 К	77 К
MnCl_2	H_2O	105	48	5,3	42	6,1	63
—	D_2O	105	48	45	1250	210	1500
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Кристалл	105	—	46	75	51	—
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	—	105	—	660	1800	1800	—
MnBr_2	H_2O	230	106	4,5	35	6,0	57
—	D_2O	230	106	56	1200	250	1250
$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Кристалл	230	—	43	75	58	—
$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	—	230	—	530	1400	1000	—
MnCl_2	CH_3OH	100	36	10	60	12	70
—	CD_3OD	100	36	120	2200	300	2300
MnBr_2	CH_3OH	230	100	12	80	12	110
—	CD_3OD	230	100	150	3000	360	4000

Различием в величинах интегралов перекрытия спектров объясняется и обнаруженное нами большее различие в величинах k_{nr} галоидных солей Mn^{2+} в растворах и кристаллогидратах MnCl_2 и MnBr_2 . В случае Mn^{2+} отчетливо проявляется также зависимость k_{nr} от расстояния между центром электронного возбуждения (ион Mn^{2+} в состоянии 4T_1) и молекулярными группами, в которых имеются промотирующие-акцептирующие колебания (в нашем случае группы C–H_n). Как и в случае Yb^{3+} (см. выше табл. 2), k_{nr} обратно пропорционально кубу расстояния до высокочастотных C–H-колебаний, инициирующих безызлучательные переходы в этом случае, что говорит в пользу возможности ограничиться при расчете k_{nr} взаимодействием электрических диполей. Правда, в отличие от случая ионов Yb^{3+} и Dy^{3+} , где излучательная константа и интеграл перекрытия спектров люминесценции иона Ln^{3+} со спектром колебательного поглощения слабо зависят от изменения окружения, для Mn^{2+} с изменением окружения существенно изменяется как спектр люминесценции и, следовательно, интеграл перекрытия спектров, так и константа скорости излучения.

Из формул (18), (19) следует, что в отличие от ионов Ln^{3+} , где для случая диполь-дипольного приближения должно сохраняться постоянным произведение $k_{\text{nr}}a^3$, где a — сфера, окружающая возбужденный ион, в которой отсутствуют промотирующие-акцептирующие колебания, в случае переходных металлов следует ожидать,

что постоянной должна быть величина $k_{\text{nr}}a^3/(k_r \int_{\text{ов}})$, где обозначения те же, что и в формуле (19). Действительно, проведенные нами расчеты на основе экспериментальных данных работы [88], показали, что указанная величина остается постоянной с точностью до 30 %, хотя k_{nr} иона Mn^{2+} изменяется при переходе от CH_3OD к $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$ в 52 раза (см. табл. 10).

Таблица 10. Зависимость константы скорости безызлучательного перехода с уровня ${}^4T_{1g}$ иона Mn^{2+} (октаэдрическая конфигурация) в растворах MnCl_2 при 77 К от расстояния до прототирующе-акцептирующих групп CH_n . По данным [88]

Растворитель	a , Å	k_{nr} , с $^{-1}$	k_r , с $^{-1}$	$\int_{\text{ов}}$, абс. ед.	$k_{\text{nr}}a^3/k_r \int_{\text{ов}}$	τ_1^{exp} , мкс	τ_1^{calc} , мкс	γ_1^{max} , см $^{-1}$
H_2O	2,0	$2,9 \times 10^4$	36	15,0	—	35	42	13800
CH_3OH	2,0 3,43	$1,7 \times 10^4$	36	9,2	—	60	70	13800
CH_3OD	3,43	$1,2 \times 10^3$	36	6,8	7,1	850	1900	13800
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	4,3	$3,8 \times 10^2$	42	3,1	9,9	2400	7500	14500
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	6,0	21	42	0,54	9,2	17000	23000	16000

Еще одним объектом, для которого была установлена применимость индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов, был ион V^{4+} в растворах при 77 К. Переход ${}^2E(t_{xz, yz}) - {}^2B(t_{xy})$ иона V^{4+} расположен в ближней инфракрасной области; его спектр люминесценции сформирован колебаниями $\text{V}=\text{O}$ (800 см^{-1}) с параметром тепловыделения $y^2 = 0,9$ [92]. В табл. 11 приведены экспериментальные и рассчитанные по индуктивно-резонансной теории значения квантовых выходов люминесценции (q_1) иона V^{4+} в различных растворителях. Как видно из таблицы, имеет место хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями. Расчет квантового выхода люминесценции удобен тем, что он не требует знания величины k_r , поскольку $q_1 = k_r/(k_r + k_{\text{nr}})$, а величина k_{nr} в соответствии с формулами (18), (19) пропорциональна k_r и, следовательно, величина k_r в выражении для q_1^{calc} сокращается.

Таблица 11. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по индуктивно-резонансной теории выходов люминесценции (q_1) V^{4+} (VOCl_2) в растворах при 77 К. По данным [92]

Растворитель	q_1^{exp}	q_1^{calc}	τ_1^{exp} , мкс
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	5×10^{-4}	<0,02
$\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	0,75
$\text{C}_2\text{D}_5\text{OD} + \text{KNCS}$	$6,0 \times 10^{-2}$	—	3–4
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$	$> 8 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	1,5
$(\text{C}_3\text{D}_7\text{O})_3\text{PO}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-1}$	30

При изучении зависимости времени затухания люминесценции комплексов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в растворе от температуры были получены данные, подтверждающие вывод индуктивно-резонансной теории о пропорциональности k_{nr} и k_r (см. формулы (18), (19)). Люминесценция трис-бипиридилного комплекса рутения соответствует интеркомбинационному переходу из триплетного возбужденного состояния переноса электрона от Ru^{2+} на один из бипиридилных лигандов в синглетное основное состояние. Было обнаружено, что время затухания фосфоресценции $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ сильно растет с понижением температуры [94–96]; особенно резкий рост наблюдается в области низких температур 2,1–10 К [94].

Спектры фосфоресценции и квантовые выходы фосфоресценции в этом же интервале температур практически не изменяются. Нет изменений также и в спектрах колебательного поглощения бипиридилных лигандов и окружающих комплекс молекул растворителя. Для объяснения наблюдаемых фактов приходится предположить пропорциональность константы скорости безызлучательного и излучательного переходов, что является еще одним свидетельством справедливости индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов. В то же время наблюдающееся иногда отсутствие параллелизма в изменении величин k_r и k_{nr} не является доводом в пользу невыполнимости индуктивно-резонансной теории. В [94] показано, что отсутствие параллелизма в снятии тяжелым атомом (Cl , Br , J) спинного запрета на величины k_r и k_{nr} в растворах галогенидов Mn^{2+} объясняется в рамках индуктивно-резонансной теории, учитывающей через интеграл перекрытия спектров влияние этих анионов на форму спектра люминесценции иона марганца. Расчет k_{nr} по индуктивно-резонансной теории правильно предсказывает экспериментально наблюдаемое изменение k_{nr} при замене аниона соли. Таким образом, индуктивно-резонансная теория объясняет как экспериментально наблюдаемую пропорциональность k_r и k_{nr} , так и отсутствие этой пропорциональности.

Аналогично с позиций индуктивно-резонансной теории может быть объяснено отмеченное в работе [97] значительное различие в величинах q_1 иона V^{3+} в кристаллах, различающихся симметрией ближайшего окружения иона. Известно, что понижение симметрии центра ведет к расщеплению нижнего 3T_1 -уровня иона V^{3+} ; при этом не только изменяется ΔE_{el} между возбужденным и ближайшим к нему невозбужденным уровнем, но изменяется и характер спектра люминесценции [98]. Из узкополосного спектр превращается в спектр, состоящий из двух полос, причем длинноволновая полоса имеет полуширину $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, т.е. имеет значительный параметр тепловыделения [98]. Согласно индуктивно-резонансной теории такое изменение спектра должно приводить к значительному росту величины интеграла перекрытия спектров и, следовательно, к значительному росту величины k_{nr} перехода.

Подобное расщепление основного состояния иона при понижении симметрии его ближайшего окружения, по-видимому, является одной из причин понижения q_1 ионов переходных металлов при переходе от кристаллических основ к стеклам [99], симметрия центров в которых, как правило, понижается. Другой причиной является понижение силы кристаллического поля и неоднородность окружения ионов в стеклах.

Изучение спектров люминесценции, поглощения и возбуждения люминесценции ионов Cr^{3+} [100], V^{4+} [101], Mo^{3+} [102], Mo^{5+} [103] и Cu^{+} [83] в стеклах указывает на наличие значительного неоднородного уширения их спектров, особенно спектров поглощения. На неоднородность ансамбля указывает и неэкспоненциальность затухания люминесценции этих ионов в стеклах. В работе [83] показано, что анализ зависимости τ_1^e (времени спада интенсивности люминесценции в e раз) от λ_{obs} позволяет решить вопрос о природе дезактивации ионов. При дезактивации ионов по физическому механизму τ_1 падает при продвижении λ_{obs} в длинноволновую сторону спектра (в соответствии с законом зависимости k_{nr} от ΔE_{el}). Такая зависимость τ_1^e от λ_{obs}

имела место для ионов V^{4+} , Mo^{5+} и Mo^{3+} в стеклах, что подтверждает физический механизм их дезактивации. При исследовании безызлучательных переходов ${}^2E - {}^2B_2$ ионов V^{4+} в фосфатных и смешанных боро- и фторофосфатных стеклах [101] было показано, что наличие неоднородного ансамбля ведет к появлению центров, величины k_{nr} которых различаются на 1–2 порядка; при этом в стекле имелось некоторое количество центров, для которых $q_1 = 1$. В спектрах люминесценции ионов переходных металлов при стационарном возбуждении в большой степени проявляются центры, имеющие наибольшие выходы люминесценции, поэтому оценка выходов люминесценции ионов переходных металлов на основе данных о k_r и расчета k_{nr} по формуле (19) с учетом реально наблюдаемого спектра люминесценции близка к верхней границе величин q_1 ионов переходных металлов в этих стеклах. Естественно, что чем больше неоднородное уширение спектра поглощения, тем больше будет различие таких оценок q_1 и реально измеренных величин q_1 иона. Такие оценки q_1 V^{4+} в метафосфате бария были проведены в [79]. Выход люминесценции V^{4+} в этом стекле равнялся 0,0025 при 300 К и 0,025 при 77 К, затухание люминесценции было неэкспоненциальным. Расчет k_{nr} по формуле (19) требовал экстраполяции спектра люминесценции V^{4+} в область основного тона колебаний РО-групп матрицы, что внесло дополнительную ошибку в расчет k_{nr} ; тем не менее расчет дал величину q_1 лишь на порядок выше экспериментально наблюдаемой величины q_1 , т.е. формула (19) неплохо оценивает q_1 ионов переходных металлов, введенных в стекла.

3.3. Молекулы в конденсированной фазе

3.3.1. Кислород. Нижним возбужденным состоянием молекулы кислорода является состояние ${}^1\Delta_g$. Ввиду его чрезвычайно важной роли в фотохимических и фотобиологических процессах изучению его времени жизни в различных растворителях и обсуждению механизма его дезактивации посвящено большое количество работ [104–108]. В работе Шмидта [109] показано, что дезактивация электронного возбуждения ${}^1\Delta_g$ -состояния молекулы O_2 осуществляется при взаимодействии электронного осциллятора с отдельным колебательным осциллятором. Обнаружен рост более чем в 30 раз τ_1 ${}^1\Delta_g$ -состояния при последовательной замене СН-колебаний на CD- и CF-колебания. Различие в τ_1 ${}^1\Delta_g$ -состояния молекул кислорода в H_2O и $C_2F_3Cl_3$ составляет более чем четыре порядка. В настоящее время совокупность экспериментальных фактов [109] указывает, что безызлучательная дезактивация ${}^1\Delta_g$ -состояния осуществляется путем электронно-колебательного переноса энергии, однако существуют различные точки зрения на механизм этого переноса энергии. Первой экспериментальной работой, позволившей значительно продвинуться в понимании механизма дезактивации синглетного возбужденного состояния кислорода, была работа Кернса и Меркеля [110]. В работе было обнаружено сильное влияние дейтерирования водородсодержащих растворителей на время затухания состояния ${}^1\Delta_g$, а также подтвержден ранее известный факт значительного роста τ_1 ${}^1\Delta_g$ в растворителях, не содержащих водород и, следовательно, высокочастотные колебания. Ими были также измерены линейные коэффициенты

поглощения $\alpha(\nu)$ использованных растворителей в области двух коротковолновых полос люминесценции синглетного кислорода и приведены данные о τ_1 и линейных коэффициентах поглощения $\alpha(\nu)$ растворителей. Из статьи следует, что эти данные коррелируют, что хорошо согласуется с индуктивно-резонансным механизмом безызлучательного перехода ${}^1\Delta_g - {}^3\Sigma_g^-$ в этих системах.

В соответствии с формулами (18), (19) наблюдается хорошее согласие между предсказываемым и наблюдаемым отношениями k_{nr} в Н- и D-содержащих растворителях, а также корреляция наблюдаемых изменений k_{nr} (τ_1) с изменениями величин интегралов перекрытия. Однако расчет абсолютного значения k_{nr} по формуле Галанина–Франка (19) с использованием величины k_r для перехода ${}^1\Delta_g - {}^3\Sigma_g^-$ в растворах ($k_r = 1,3 \text{ с}^{-1}$ [109]) и значения $a = 0,33 \text{ нм}$ дает значение k_{nr} на 2–3 порядка ниже экспериментально наблюдаемых значений.

В разделе 3.1 мы отмечали, что природа перехода, наблюдающегося в излучении и проявляющегося в безызлучательном переходе, может не совпадать, особенно это относится к магнитно-дипольным переходам. Из опыта известно, что переход $a^1\Delta_g - x^3\Sigma_g^-$ имеет магнитно-дипольную природу с примесью квадрупольной. Ввиду этого в работе [111] был оценен вклад в этот излучательный переход электрической квадрупольной составляющей и произведен расчет k_{nr} по формуле (24) для квадруполь-дипольного перехода [44]:

$$k_{nr} = \frac{9k_r^{eq}}{32\pi^6 n^6 a^5} \int I_1^n(\nu) \alpha(\nu) \nu^{-6} d\nu, \quad (24)$$

где $I_1^n(\nu)$ — нормированный спектр излучения кислорода, $\alpha(\nu)$ — коэффициент линейного колебательного поглощения растворителя, k_r^{eq} — излучательная константа примеси квадрупольного перехода к переходу $a^1\Delta_g - x^3\Sigma_g^-$, a — радиус начальной непоглощающей сферы вокруг иона, n — показатель преломления среды.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений показывает, что в этом случае получается вполне удовлетворительное согласие с экспериментом (табл. 12).

Таблица 12. Сравнение рассчитанных по формуле (24) и экспериментальных величин констант скоростей безызлучательного перехода $a^1\Delta_g - x^3\Sigma_g^-$ в молекуле кислорода в растворе при 293 К

Растворитель	$k_{nr}^{exp}, \text{с}^{-1}$			$k_{nr}^{calc}, \text{с}^{-1}$
	[110]	[112]	[109]	[111]
H_2O	$3,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^5$	$2,4 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$
C_2H_5OH	$1,0 \times 10^5$	$8,3 \times 10^4$	—	$3,0 \times 10^4$
D_2O	—	$5,0 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$
$(C_2H_5)_2O$	$2,8 \times 10^4$	—	—	$4,0 \times 10^4$
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	$3,3 \times 10^4$	—	—	$1,5 \times 10^4$
C_6H_6	$3,3 \times 10^4$	—	$3,3 \times 10^4$	$7,0 \times 10^3$
$CHCl_3$	$4,0 \times 10^3$	$1,7 \times 10^4$	—	$2,5 \times 10^2$

Таким образом, для молекулы кислорода в состоянии ${}^1\Delta_g$ безызлучательный переход вниз в Н- и D-содержащих растворителях определяется взаимодействием электрической квадрупольной составляющей излучательного перехода между состояниями ${}^1\Delta_g$ и ${}^3\Sigma_g^-$ с электрическим диполем колебательных переходов. Можно полагать, что в растворителях с меньшей предельной частотой и меньшей ангармоничностью колебаний величина k_{nr} будет определяться взаимодействием колебательных

осцилляторов среды не с электронным, а с вибранным осциллятором перехода.

3.3.2. Органические молекулы. Механизм безызлучательных переходов в сложных многоатомных органических молекулах еще более многообразен, чем в ионах металлов и в простых молекулах. Фотофизике сложных органических молекул посвящено большое число монографий [2, 3, 6] и обзоров [113, 114]. Как и ранее, мы ограничимся случаем "физических" безызлучательных переходов. Поскольку одним из основных признаков "физического" механизма дезактивации является влияние дейтерирования, а этот эффект был впервые обнаружен [115] и затем многократно изучался на примере времени затухания фосфоресценции ароматических соединений, то мы будем рассматривать только безызлучательные переходы между нижним триплетным и невозбужденным синглетным уровнями органических молекул. Сводка данных о влиянии дейтерирования молекул на их τ_{ph} приведена в [4]. В большинстве люминесцирующих молекул, для которых относительно несложно определить константы излучательных и безызлучательных переходов между нижними возбужденными уровнями S_1 , T_1 и S_0 (см. схему уровней на рис. 7), безызлучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$ чаще всего осуществляется по "физическому" механизму. Исключения составляют молекулы, фотоизомеризующиеся через

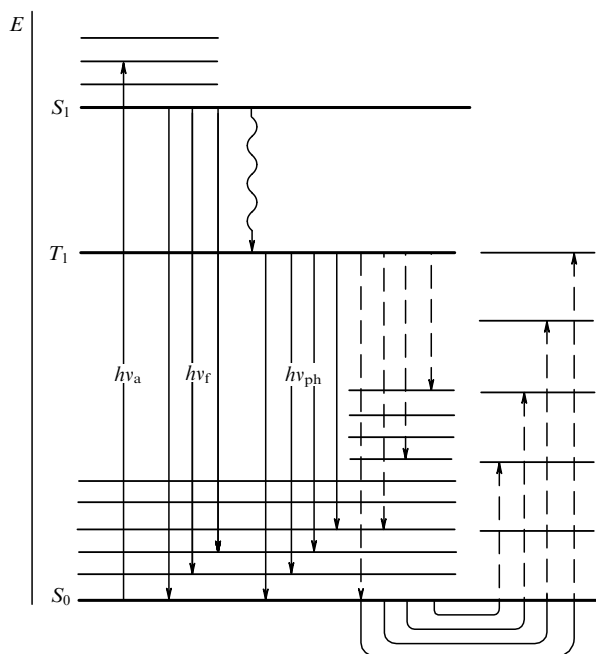


Рис. 7. Схема уровней, поясняющая индуктивно-резонансную теорию безызлучательных переходов с нижнего триплетного уровня органической молекулы (T_1) на основной (S_0). Утолщенные линии — электронные уровни, тонкие линии — вибранные и колебательные уровни. Слева — электронные и вибранные уровни молекулы, возбуждаемые при электронном переходе (например, C—C-скелетные колебания, C=O-валентное и др.) по нашей терминологии акцепторные колебания, справа — уровни наиболее высокочастотных сильно ангармоничных колебаний молекулы или окружения (C—H(D), O—H(D), N—H(D)), по нашей терминологии — промотирующие-акцептирующие колебания. Вертикальные штриховые линии — электронно-колебательный перенос энергии (безызлучательный переход)

триплетное состояние, типа стилибена в жидком растворе [116]. Кроме того, между S_0 - и T_1 -уровнями, как правило, нет промежуточных уровней, в то время как между T_1 , S_1 и между более высокими уровнями во многих случаях находятся промежуточные уровни, точное положение которых неизвестно. Если перенести опыт исследования безызлучательных переходов в ионах металлов в растворах на сложные органические молекулы, то можно ожидать следующих закономерностей безызлучательных переходов в них. Во-первых, понижение частоты промотирующе-акцептирующего колебания (замена CH на CD, CF, CCl должна уменьшать величину k_{nr}). Во-вторых, замена атомов водорода ароматических колец на заместители, содержащие XH-группы, более удаленные от этих колец по сравнению с CH-группами колец, должна также приводить к уменьшению величины k_{nr} . В-третьих, в ряду родственных соединений должна существовать линейная зависимость $\log k_{nr}$ от ΔE_{el} , а для всех соединений при любом выборе оператора возмущения должно выполняться условие прямой пропорциональности k_{nr} и интеграла перекрытия спектров. В случае справедливости диполь-дипольного приближения k_{nr} должно меняться пропорционально $k_r \int I_1^n(v) \epsilon_{vib}(v) v^{-4} dv$.

Какие закономерности безызлучательных переходов наблюдаются на опыте? Известно [4], что для $\Delta E_{el} \gg h\nu_{XH}$ дейтерирование XH (где X = C, N, O) всегда приводит к уменьшению k_{nr} ; в то же время замена H на F или Cl [117] не ведет к уменьшению величины k_{nr} . Известно также [118], что удаление CH-групп от области локализации электронного возбуждения ведет к уменьшению величины k_{nr} ; в то же время дейтерирование различных CH-групп кольца по-разному влияет на k_{nr} ароматических молекул [119], а замена атома водорода CH-группы на NH₂- и OH-группы не ведет к уменьшению k_{nr} [120]. Лишь частичная выполнимость первых двух из ожидаемых закономерностей вызвана тем, что введение заместителей типа F, NH₂ и др. в органические молекулы может приводить и, как правило приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле, что искажает ожидаемую зависимость $k_{nr}(v_{vib}, R)$.

В работах [120, 121] показано, что в свободных порфиринах и в производных ароматических молекул NH- и OH-группы вносят больший вклад в размер энергии электронного возбуждения, чем CH-группы (табл. 13). Такое сильное влияние этих заместителей объяснено взаимодействием неподеленной пары атомов азота и кислорода с электронами кольца. Это взаимодействие приводит к тому, что группы NH₂ и OH нельзя считать более удаленными от области локализации электронного перехода, чем CH-группы кольца. Экспериментально обнаружено (см. табл. 13), что дейтерирование NH-групп нафтамина оказывает большее влияние на величину k_{nr} молекулы, чем дейтерирование NH-групп нафтаммония. Этот результат позволяет утверждать, что в нафтамине электронный переход расположен ближе к аминогруппе, чем в нафтаммонии. Последнее утверждение хорошо согласуется со спектральными данными, так как при присоединении третьего атома H к азоту спектр фосфоресценции 1-нафтамина превращается в спектр, близкий спектру нафталина, что свидетельствует о большей локализации на кольце электронного перехода в нафтаммонии, чем в нафтамине.

Таблица 13. Влияние дейтерирования NH-, OH- и CH-групп органических молекул на время жизни фосфоресценции этих молекул в спиртовых растворах при 77 К [120]

Соединение	τ_{ph}, c (этанол- h_6)	Соединение	τ_{ph}, c (этанол- d_6)
1-Н ₂ -нафтиламин- h_7	1,0	1- D_2 -нафтиламин- h_7	1,4
1-Н ₂ -нафтиламин- d_7	2,7	1- D_2 -нафтиламин- d_7	11,0
2-Н ₂ -нафтиламин- h_7	1,2	2- D_2 -нафтиламин- h_7	1,7
1,5-Н ₄ -нафталиндиа- мин- h_6	0,75	1,5- D_4 -нафталиндиа- мин- h_6	1,55
1-Н ₃ -нафтиламмоний- h_7	1,25	1- D_3 -нафтиламмоний- h_7	1,7
1-Н ₃ -нафтиламмоний- d_7	2,5	1- D_3 -нафтиламмоний- d_7	10,0
3,6-Н ₄ -диаминакридин- h_8	2,2	3,6- D_4 -диаминакридин- h_8	3,0
Н ₄ -триафлавин- h_{10}	2,2	D_4 -триафлавин- h_{10}	3,0
Н ₄ -акридиновый желтый- h_{11}	2,1	D_4 -акридиновый желтый- h_{11}	2,9
2-Н-нафтол- h_7	1,3	2- D -нафтол- h_7	1,4
2-Н-нафтол- d_7	4,7	2- D -нафтол- d_7	11,0
Этиловый эфир	1,9	Этиловый эфир	1,9
2-нафтола- h_{12}		2-нафтола- h_{12}	

Заглавное D означает дейтерирование аминных и гидроксильных групп, строчное d относится к дейтерированию CH-групп колец.

Таким образом, рассмотрение вклада отдельных групп атомов в безызлучательный переход в органической молекуле значительно сложнее, чем в случае ионов металлов, поскольку в молекулах необходимо учитывать локализацию электронного перехода и влияние замещающих групп на перераспределение электронной плотности. Учет изменения локализации электронного перехода при галогенировании ароматических молекул позволяет объяснить обнаруженную при исследовании галогеннафталинов [117] аномалию в зависимости k_{nr} производных нафталина от частоты колебаний промотирующе-акцептирующих групп атомов. Из сказанного ясно, что в органических молекулах выяснение механизма безызлучательных переходов путем исследования зависимости k_{nr} от R имеет смысл только тогда, когда введение заместителей не влияет на локализацию электронного возбуждения. Удобным объектом для исследования зависимости k_{nr} от R являются алифатические кетоны. В табл. 14 приведены значения отношения k_{nr}^{ph}/k_r^{ph} для серии кетонов по данным О'Салливана и Теста [118].

Таблица 14. Зависимость k_{nr} алифатических кетонов от расстояния между центром локализации электронного перехода, ответственного за фосфоресценцию (C=O-группа), и C–H-группами, где локализованы промотирующе-акцептирующие колебания ($\lambda_{exc} = 313$ нм, $\lambda_{obs} = 450$ нм, ЭПА, 77 К. По данным [118])

Соединение	q_{ph}	k_{nr}, c^{-1}	k_r, c^{-1}
CH ₃ COCH ₃	0,043	$2,9 \times 10^3$	77
CD ₃ COCD ₃	0,106	$9,2 \times 10^2$	80
(CH ₃) ₂ CHCOCH(CH ₃) ₂	0,306	$1,8 \times 10^2$	81
(CH ₃) ₃ CCOC(CH ₃) ₃	0,89	16	100

Для кетонов известно, что триплет-синглетный $n - \pi^*$ -переход, ответственный за фосфоресценцию, локализован на группе C=O и почти не затрагивает алифатические заместители [122]. В спектре фосфоресценции основная прогрессия обусловлена валентным колебанием C=O и, благодаря большому изменению равнове-

ного расстояния C=O в триплетном состоянии по сравнению с основным, интенсивность полос в спектре фосфоресценции спадает медленно. Из данных табл. 14 отчетливо следует, что по мере удаления групп C–H от ответственной за фосфоресценцию группы C=O константа скорости безызлучательного перехода быстро уменьшается. Поскольку \int_{ov} для соединений, приведенных в табл. 14 и имеющих похожие спектры фосфоресценции, меняется мало, так же, как и спектр колебательного поглощения групп C–H, то отсюда следует сделать вывод, что стократное падение отношения k_{nr}^{ph}/k_r^{ph} в указанном ряду связано с удалением групп с промотирующе-акцептирующими колебаниями от осциллятора вибронного перехода в группе C=O.

Таким образом, сильная зависимость $k_{nr}(R)$ для органических молекул, как и для ионов металлов в растворах, также существует, но исследование закона зависимости $k_{nr}(R)$ в молекулах значительно сложнее из-за влияния заместителей на локализацию электронного возбуждения и вибронный спектр.

Одним из важных следствий индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов является пропорциональность k_{nr} интегралу перекрытия спектров люминесценции (в случае органических молекул спектров фосфоресценции) со спектрами колебательного поглощения промотирующе-акцептирующих групп. В органических, в частности ароматических молекулах, в качестве промотирующе-акцептирующих колебаний в большинстве случаев выступают валентные колебания C–H(D), реже N–H или O–H. В работе авторов [13] было проведено сопоставление экспериментальных значений k_{nr}/k_r для $T_1 - S_0$ -перехода с \int_{ov} для нескольких ароматических углеводородов, красителя и порфирина.

В [13] показано, что сопоставление k_{nr} и \int_{ov} не только прекрасно объясняет экспериментально наблюдаемую линейную зависимость $\log k_{nr}$ ряда ароматических молекул от ΔE_{el} , но и позволяет количественно объяснить различие на два порядка k_{nr} молекул красителей и ароматических молекул (например, пирена и акрифлавина), имеющих близкие ΔE_{el} , но различную протяженность вибронных спектров — разные параметры тепло-выделения (табл. 15).

Таблица 15. Сравнение величины отношения констант скоростей безызлучательных (k_{nr}) и излучательных (k_r) переходов из нижнего триплетного (фосфоресцентного) состояния ароматических молекул в основное с интегралами перекрытия спектров фосфоресценции с колебательным поглощением валентных колебаний ароматических C–H (спирт-эфирная смесь) при 77 К. По данным работы [13]

Соединение	$\nu_{0,0}^{ph}, cm^{-1}$	k_{nr}^{ph}/k_r^{ph}	\int_{ov}	$\int_{ov}/(k_{nr}^{ph}/k_r^{ph})$
Фенантрен	21700	5	50	10
Нафталин	21250	24	150	6
Хризен	20000	10	115	11,5
Пирен	16930	512	3000	6
Акрифлавин	16900	2,2	21	9
Zn-этиопорфирин ¹	14250	12,6	172	13,6

¹ По данным работы [124].

В соответствии с формулами (18), (19) эти величины должны быть пропорциональны, если расстояние между вибронным осциллятором и группами, ответственными за промотирующе-акцептирующие колебания, остается постоянным. Для оценки величины \int_{ov} были измерены спектры фосфоресценции указанных соединений и про-

ведена экстраполяция их в длинноволновую область, где измерения их были затруднительны, по формуле Мак-Коя и Росса [123]. Были измерены колебательные спектры поглощения С–Н-колебаний бензола- h_6 и бензола- d_6 до четырех-шести обертонов. В силу характеристичности С–Н-колебаний эти спектры похожи на колебательные спектры других ароматических молекул, что позволило использовать их для расчета интегралов перекрытия спектров. При расчете учитывалось также относительное количество атомов водорода по сравнению с количеством атомов С, N, O в молекуле.

В табл. 15 приведены полученные таким образом данные. Из сопоставления 3-го и 4-го столбцов табл. 15 видна удовлетворительная корреляция между значениями k_{nr}/k_r и \int_{ov} . Естественно, что точной пропорциональности между отношением k_{nr}/k_r и \int_{ov} трудно ожидать, поскольку расстояние между вибранным осциллятором, ответственным за испускание флуоресценции, и колебательным осциллятором промотирующе-акцептирующих групп может несколько изменяться. Возможно также влияние изменения их взаимной ориентации. Наоборот, удивляет очень малая вариация отношения интеграла перекрытия к k_{nr}/k_r для указанных соединений (пятый столбец табл. 15) при изменении абсолютной величины отношения констант (третий столбец) в 100 раз. По-видимому, для соединений, включенных в табл. 15, эффективность взаимодействия вибранный осциллятора π -электронной системы и колебательных С–Н-осцилляторов варьируется слабо.

Величина $k_{nr}^{ph}/k_r^{ph} = (1 - q_n - q_{ph})/q_{ph}$, где q_n и q_{ph} — абсолютные квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции. При этом в соответствии с данными работы [125] полагается, что в указанных соединениях в твердых растворах при 77 К дезактивация электронной энергии осуществляется только через триплетное состояние, т.е. можно пренебречь безызлучательным переходом из нижнего синглетного (флуоресцентного) состояния в основное.

Данные табл. 15 позволяют понять, почему пирен и акрифлавин, имеющие одинаковую энергию триплетного уровня, фосфоресцируют со столь различными квантовыми выходами фосфоресценции. Для иллюстрации этого примера на рис. 8 приведены кривые, характеризующие спадание интенсивности в спектре фосфоресценции к меньшим частотам для этих двух соединений и спадание интенсивности поглощения валентных С–Н- и С–D-колебаний бензола с номером обертона (увеличением частоты). Значительно более медленное спадание интенсивности фосфоресценции пирена в красную сторону ответственно за существенно большую величину \int_{ov} и, следовательно, меньшую эффективность фосфоресценции ($k_r^{ph}/(k_r^{ph} + k_{nr}^{ph})$).

Ранее мы отмечали, что прямая пропорциональность k_{nr} и \int_{ov} имеет место при любом выборе оператора возмущения и не зависит от выполнимости условий для разложения по мультиполям электростатического взаимодействия электронов и ядер, и, следовательно, условие пропорциональности величин k_{nr} и \int_{ov} должно выполняться для всех молекул и представляет наилучший способ расчета франк-кондоновского матричного элемента, но не является доказательством диполь-дипольного механизма электронно-колебательного взаимодействия.

Экспериментальным свидетельством в пользу диполь-дипольного механизма размена энергии элект-

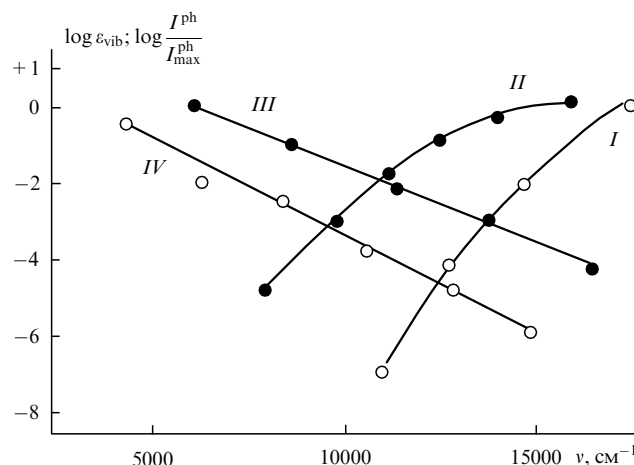


Рис. 8. Зависимости логарифма отношений квантовой интенсивности фосфоресценции (I^{ph}/I_{max}^{ph}) от частоты для акрифлавина (I) и пирена (II). Зависимости от частоты логарифма молярного коэффициента поглощения обертонов валентных С–Н(D)-колебаний бензола (C₆H₆ — III) и (C₆D₆ — IV)

ронного возбуждения в органических молекулах может служить обнаруженная авторами [126] прямая пропорциональность k_{nr} и k_r в рядах родственных органических соединений и при исследовании дезактивации отдельных подуровней триплетных состояний молекул [127–129]. Методы двойных оптического-микроволновых резонансов [127–129] позволили получить при низких (< 4 К) температурах оценки скоростей излучательных и безызлучательных переходов с отдельных подуровней триплетного состояния органических молекул. Константы скоростей излучательных (k_r^x , k_r^y и k_r^z) и безызлучательных (k_{nr}^x , k_{nr}^y и k_{nr}^z) переходов для некоторых соединений приведены в табл. 16.

Из данных табл. 16 видно, что экспериментально измеряемые константы скоростей безызлучательных переходов с отдельных подуровней нижнего триплетного состояния вниз на основное приблизительно пропорциональны излучательным константам с тех же уровней. Мы считаем, что это является еще одним

Таблица 16. Сопоставление величин констант безызлучательных переходов и относительных величин излучательных переходов с отдельных подуровней триплетных состояний органических молекул при $T < 4,2$ К

Соединение (основа)	k_{nr}^x , с ⁻¹	k_{nr}^y , с ⁻¹	k_{nr}^z , с ⁻¹	k_r^x , с ⁻¹	k_r^y , с ⁻¹	k_r^z , с ⁻¹	Литература
Хинокалин (п-дибромбензол)	27	9,3	26	1,0	1,0	4,4	[128]
Хинокалин (дурол)	11,1	0,59	0,40	1,0	0,02	0,015	[128]
Бензофенон (монокристалл)	39,1	63,3	633,0	1,0	1,85	16	[127]
Нафталин- d_8 (п-дибромбензол)	16,0	15,5	55,0	1,0	1,0	2,2	[128]
1,3-дизаанафталин (дурол)	0,42	1,1	4,0	0,20	1,0	15,6	[129]
1,5-дизаанафталин (дурол)	0,31	0,52	4,4	0,39	1,0	25,5	[129]
1,8-дизаанафталин (дурол)	0,28	0,46	6,3	0,94	1,0	31,0	[129]

П р и м е ч а н и е. В ароматических молекулах ось z направлена перпендикулярно плоскости молекулы, в бензофеноне ось z проходит по С = О-связи.

фактом, подтверждающим справедливость индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов. Строгой пропорциональности между $k_{\text{г}}^i$ и $k_{\text{нг}}^i$ не следует ожидать, поскольку направления дипольных моментов переходов с индивидуальных подуровней триплетного состояния различаются и, следовательно, их взаимодействия с дипольными моментами переходов промотирующе-акцептирующих колебаний также могут различаться.

Наблюдающаяся на опыте пропорциональность $k_{\text{нг}}$ и $k_{\text{г}}$ заставляет задуматься о параметрах разложения по мультиполям электронно-колебательного взаимодействия в молекулах. Сильная зависимость электронно-колебательного взаимодействия с отдельными группами атомов от области локализации электронного возбуждения позволяет предполагать, что размер электронного осциллятора меньше размера электронного облака молекулы. Остается открытым вопрос о возможности разложения по мультиполям электронно-колебательного взаимодействия и об общности характерной для диполь-дипольного приближения и наблюдаемой экспериментальной пропорциональности $k_{\text{нг}}$ и $k_{\text{г}} \int_{\text{ов}}$. Наблюдаемое некоторыми авторами отсутствие прямой пропорциональности в изменениях $k_{\text{нг}}$ и $k_{\text{г}}$ молекул при введении в них тяжелого атома не противоречит индуктивно-резонансной теории, так как необходимо учитывать происходящие при этом изменения $\int_{\text{ов}}$, как уже было показано в разделе 3.2.

В заключение еще раз отметим, что приведенные в данном разделе закономерности убедительно показывают, что индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов достаточно хорошо описывает этот процесс для широкого круга объектов. Наиболее удобным объектом для проверки теории являются трехвалентные ионы лантаноидов, поскольку электронный переход в них достаточно хорошо локализован, а окружающие ионы лиганды довольно слабо влияют на константу скорости излучательных переходов, в то время как константа скорости безызлучательных переходов от окружения ионов Ln^{3+} зависит очень сильно. Сравнение рассчитанных по индуктивно-резонансной теории и полученных из эксперимента значений $k_{\text{нг}}$ показало, что теория хорошо описывает следующие экспериментальные факты: 1) влияние замены в окружающих ионы Ln^{3+} лигандах и растворителях ионов протия на дейтерий, 2) зависимость $k_{\text{нг}}$ от энергетической щели ΔE между возбужденным и ближайшим, ниже расположенным электронным уровнем, 3) зависимость $k_{\text{нг}}$ от расстояния между ионом и молекулярной группой, колебания которой ответственны за безызлучательный переход, 4) аномально низкие значения $k_{\text{нг}}$ для электронных переходов, излучающих по типу магнитного диполя, 5) теория удовлетворительно описывает также зависимость $k_{\text{нг}}$ ионов Ln^{3+} , внедренных в качестве активаторов в стекла и кристаллы от температуры, и, наконец, 6) в большинстве случаев количественные расчеты $k_{\text{нг}}$ по индуктивно-резонансной теории удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Более сложным случаем являются ионы переходных металлов, где электронный переход менее локализован, а влияние лигандов на спектроскопические свойства иона значительно сильнее, что, в частности, проявляется в довольно сильно развитой вибронной структуре. Однако и для этих объектов индуктивно-резонансная

теория безызлучательных переходов достаточно удовлетворительно описывает экспериментальные закономерности зависимостей $k_{\text{нг}}$ от различных факторов: 1) влияние дейтерирования, 2) изменения с температурой, 3) зависимость $k_{\text{нг}}$ от расстояния до промотирующе-акцептирующих групп лигандов, 4) в определенных условиях параллелизм изменения констант скорости $k_{\text{нг}}$ и $k_{\text{г}}$ и, как это следует из теории, 5) удовлетворительное согласие расчетов $k_{\text{нг}}$ по индуктивно-резонансной теории с экспериментом и для этой группы соединений.

Изложенная теория позволила дать разумное объяснение зависимости $k_{\text{нг}}$ молекулы синглетного кислорода от растворителя.

Наиболее сложным объектом с точки зрения индуктивно-резонансной теории являются сложные органические молекулы, излучающий вибронный осциллятор которых сопоставим с размерами сопряженной π -электронной системы, однако и здесь удается установить предсказываемые теорией: 1) пропорциональность $k_{\text{нг}}$ для триплет-синглетного перехода интегралу перекрытия спектров фосфоресценции с колебательным поглощением C–H-групп в молекуле, 2) в случае локализации электронного перехода наблюдается существенное уменьшение $k_{\text{нг}}$ по мере удаления от него молекулярных групп, обладающих наиболее высокочастотными колебаниями.

Подводя итог изложенному, можно отметить, что индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов объясняет всю совокупность известных экспериментальных закономерностей безызлучательных переходов в ионах лантаноидов переходных металлов и органических молекул в конденсированной фазе, осуществляющихся по физическому механизму.

4. Заключение

В настоящее время существование явления электронно-колебательного переноса энергии доказано прямыми опытами [36, 130] и не вызывает сомнения.

Идея трактовки безызлучательных переходов как переноса энергии возникла и до наших работ [131–134], но конкретизации механизмов этого процесса в них не было. Предложенный в 1971 г. в работах [8, 9] индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов был сразу же одобрен основоположником теории индуктивно-резонансного переноса энергии между электронными уровнями Ферстером [135]. Описание этого механизма безызлучательных переходов имеется в современных монографиях и обзорах [2, 3]. Однако, к сожалению, в основном в них обсуждается только перспективность применения индуктивно-резонансного механизма к многофононным переходам в системах со слабой вибронной связью и большой ангармоничностью колебаний. В данном обзоре показано, что область применимости индуктивно-резонансного механизма безызлучательных переходов значительно шире. В обзоре показано, что индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов не является альтернативой описания безызлучательных переходов через оператор неадиабатичности, а, наоборот, вытекает из этого рассмотрения.

Сопоставление эксперимента и теории показывает, что индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов применим к описанию однофононных и многофононных переходов в системах с большой и

малой ангармоничностью колебаний основы. Он в равной степени применим к описанию вероятности переходов в системах со слабой, средней и большой силой вибронной связи. Согласно этому подходу, при изменении силы вибронной связи перераспределяется лишь доля энергии, размещающейся на промотирующе-акцептирующих и просто на акцептирующих энергию колебаниях, а не механизм безызлучательных переходов. Единственным ограничением применимости формул Ферстера–Галанина–Декстера к описанию безызлучательных переходов может являться невыполнимость условия разложения по мультиполям электростатического взаимодействия вибронного осциллятора перехода с колебательными осцилляторами ядер. Но и в этом случае, как показано в обзоре, расчет интеграла перекрытия спектра люминесценции иона или молекулы со спектром колебательного поглощения групп атомов, находящихся вблизи области локализации электронного возбуждения, является наилучшим способом вычисления франко-кондоновского фактора безызлучательного перехода. Такой способ расчета франко-кондоновского фактора является наилучшим, так как позволяет одновременно учесть сдвиг и искажение потенциальных поверхностей взаимодействующих состояний, ангармоничность всех колебаний, участвующих в размере энергии, допускает неполное разделение колебаний. Расчет \int_{ov} является наилучшим способом описания зависимости $k_{\text{nr}}(T, \Delta E_{\text{el}}, \nu_{\text{vib}})$. Анализ этой зависимости позволяет на основе экспериментальных данных дифференцировать физический и химический механизмы безызлучательных переходов.

Мы надеемся, что этот обзор будет способствовать более широкому применению индуктивно-резонансной теории для расчета величин k_{nr} ионов переходных металлов и простых молекул в растворах, стеклах и молекулярных кристаллах и для описания закономерностей безызлучательных переходов ионов металлов в низкочастотных основах, а также в сложных многоатомных молекулах. Возможно, что экспериментальные данные о влиянии замещающих групп на величины k_{nr} в сложных органических молекулах будут способствовать уточнению области локализации электронного возбуждения в этих молекулах.

В заключение мы благодарим Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку по проекту № 94-02-06192.

Список литературы

- Ландау Л Д, Лившиц Е М *Квантовая механика* (М.: Наука, 1989); Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics* 3rd edition (Oxford Pergamon, 1977)
- Englman R *Non-Radiative Decay of Ions and Molecules in Solids* (Amsterdam: North Holland, 1979) p. 336
- Медведев Э С, Ошеров В И *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах* (М.: Наука, 1983); Medvedev E S, Osherov V I *Radiationless Transition in Polyatomic Molecules* Ser. Chem. Phys. **57** (Berlin: Springer-Verlag, 1995)
- Ермолаев В Л, Бодунов Е Н, Свешникова Е Б, Шахвердов Т А *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения* (Л.: Наука, 1977) гл. 8
- Каминский А А, Аминов Л К, Ермолаев В Л и др. *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов* (М.: Наука, 1986) ч. 3
- Calvert J G, Pitts J N Jr. *Photochemistry* (New York, London: J Wiley and Sons, 1966); Калверт Дж, Питтс Дж *Фотохимия* (М.: Мир, 1968)
- Каминский А А, Антипенко Б М *Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров* (М.: Наука, 1989) с. 270
- Свешникова Е Б, Ермолаев В Л *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **35** 1481 (1971)
- Ермолаев В Л, Свешникова Е Б *Опт. и спектр.* **30** 379 (1971)
- Forster Th *Fluoreszenz Organischer Verbindungen* (Göttingen Hubert und Co, 1951) p. 309
- Li M, Ovrutsky J, Sarisky M, Culver J P, Yodh A, Hochstrasser R M *J. Chem. Phys.* **98** 5499 (1993)
- Nitzan A, Jortner J, Rentzepis P M *Proc. R. Soc. (London) A* **327** 367 (1972)
- Ermolaev V L, Sveshnikova E B *Chem. Phys. Lett.* **23** 349 (1973)
- Бодунов Е Н *Опт. и спектр.* **40** 942 (1976)
- Агранович В М, Галанин М Д *Перенос энергии возбуждения в конденсированных средах* (М.: Наука, 1978) с. 383
- Forster Th *Ann. Phys.* **8** 55 (1948)
- Dexter D L *J. Chem. Phys.* **21** 836 (1953)
- Свердлов Л М, Ковнер М А, Крайнов Б П *Колебательные спектры многоатомных молекул* (М.: Наука, 1980) с. 559
- Дин П В, в кн. *Вычислительные методы в теории твердого тела* (М.: Мир, 1975) с. 209; Dean P *Rev. Mod. Phys.* **44** 127 (1972)
- Stavola M, Dexter D L *Phys. Rev. B: Sol. State* **20** 1867 (1979)
- Huang K A *Phys. Proc. R. Soc. A* **204** 406 (1950)
- Lax M *J. Chem. Phys.* **20** 1752 (1952)
- Коварский В А *Кинетика безызлучательных процессов* (Кишинев: АН Молд. ССР, 1968)
- Ridley B K *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **11** 2323 (1978)
- Helmis G *Ann. Phys.* **19** 41 (1957)
- Passler R *Czech. J. Phys. B* **24** 322 (1974)
- Huang K *Scientia Sinica* **24** 27 (1981)
- Коварский В А, Перельман Н Ф, Авербух И Ш *Многоквантовые переходы* (М.: Энергоатомиздат, 1985) с. 161
- Бодунов Е Н, Свешникова Е Б *Опт. и спектр.* **36** 340 (1974)
- Пухов К К *ФТТ* **31** 144 (1989)
- Puknov K K, Sakun V P *Phys. Stat. Sol. (b)* **95** 391 (1979)
- Балагура О В, Иванов А И *Опт. и спектр.* **62** 1043 (1987)
- Перлин Ю Е, Каминский А А, Алифанов О В *ФТТ* **29** 3296 (1987)
- Абакумов В Н, Меркулов И А, Перель В И, Ясиевич И Н *ЖЭТФ* **89** 1472 (1985)
- Jorgenson C K, Judd B R *Mol. Phys.* **8** 281 (1964)
- Gelemann W, Luty H *Opt. Commun.* **72** 214 (1989)
- Kropp J L, Windsor M W *J. Chem. Phys.* **39** 2769 (1963); **42** 1599 (1965)
- Казанская Н А, Свешникова Е Б *Опт. и спектр.* **28** 699 (1970)
- Galagner P K *J. Chem. Phys.* **43** 1742 (1965)
- Heller A J. *Am. Chem. Soc.* **88** 2058 (1966)
- Ермолаев В Л, Свешникова Е Б *Успехи химии* **63** 962 (1994) [*Russian Chem. Rev.* **63** 905 (1994)]
- Ермолаев В Л, Свешникова Е Б, Тачин В С *Опт. и спектр.* **41** 341 (1976)
- Dieke G H, Crosswhite H M *Appl. Optics* **2** 675 (1963)
- Галанин М Д, Франк И М *ЖЭТФ* **21** 114 (1951)
- Свешникова Е Б, Серов А П, Кондакова В П *Опт. и спектр.* **39** 285 (1975)
- Свешникова Е Б, Наумов С П, Шахвердов Т А *Опт. и спектр.* **42** 920 (1977)
- Bunzli J-C G, Choppin G R (Eds) *Lanthanide Probes in Life. Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice* (Amsterdam: Elsevier, 1989)
- Balzani V, Sabbatini N *Chem. Rev.* **86** 331 (1986)
- Свешникова Е Б *Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов между электронными уровнями Дис. ... докт. (Л.: Оптический ин-т им. С.И. Вавилова, 1984)*
- Свешникова Е Б, Наумов С П *Опт. и спектр.* **44** 127 (1978)
- Свешникова Е Б, Тимофеев Н Т *Опт. и спектр.* **48** 503 (1980)
- Ermolaev V L, Sveshnikova E B *J. Lumin.* **20** 387 (1979)
- Басиев Т Т, Дергачев А Ю, Орловский Ю В и др. *Тр. ИОФАН* **46** 3 (1994)
- Свешникова Е Б, Тимофеев Н Т *Опт. и спектр.* **51** 833 (1981)
- Hehnen M P, Reisen H, Gudel H U *Inorganic. Chem.* **30** 2273 (1991)
- Van Dijk J M K *J. Lumin.* **24/25** 705 (1981)
- Cossy C, Merbach A E *Pure Appl. Chem.* **60** 1785 (1988)
- Перельгин И С, Климчук М А *Журн. прикл. спектр.* **20** 907 (1974)
- Перлин Ю Е, Алифанов О В *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **54** 406 (1990)
- Свешникова Е Б, Непорент И Б *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **37** 378 (1973)
- May P S, Richardson F S *Chem. Phys. Lett.* **179** 277 (1991)

62. Blasse G, Dirksen G J J. *Sol. St. Chem.* **96** 258 (1992)
63. Свешникова Е Б, Тимофеев Н Т, Золотарев В М *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **44** 722 (1980)
64. Свешникова Е Б, Тимофеев Н Т, Иванов А О, Лунтер С Г, Федоров Ю К *Опт. и спектр.* **54** 259 (1983)
65. Gapontsev V P, Sirtlanov M R, Yen W J. *Lumin.* **31/32** 201 (1984)
66. Gapontsev V P, Sirtlanov M R, Isynceev A A *Proc. Intern. Conf. in Lasers-81* (STS-press, 1982) p. 763
67. Аванесов А Г, Басиев Т Т, Воронько Ю К и др. *ЖЭТФ* **77** 1771 (1979)
68. Гапонцев В П, Сверчков Ю Е, Громов А К *Письма в ЖЭТФ* **29** 234 (1979)
69. Свешникова Е Б, Строганов А А, Урусовская Л Н *Опт. и спектр.* **63** 1047 (1987)
70. Свешникова Е Б, Строганов А А, Тимофеев Н Т *Опт. и спектр.* **64** 73 (1988)
71. Bottger H *Principles of the Theory of Lattice Dynamics* (Berlin: Acad. Verlag, 1983); Бетгер Х *Принципы динамической теории решетки* (М.: Мир, 1986)
72. Mills D L, Duthler C J, Sparks M, in *Dinamical Properties of Solids. Disorder Solids Optical Properties* Vol. 4 (New York, 1980) p. 379
73. Reisberg L A, Moos H W *Phys. Rev.* **174** 429 (1968)
74. Miller M P, Wright J C J. *Chem. Phys.* **71** 324 (1979)
75. Layne C S, Lowdermilk W H, Weber M J *Phys. Rev. B* **16** 10 (1977)
76. Reisberg L A, Weber M J, in *Progress in Optics* Vol. 14 (Amsterdam, 1976) p. 89
77. Reed E D, Moos H W *Phys. Rev. B* **8** 980 (1973)
78. Lipson H G, Bendow B, Massa N R, Mitra S S *Phys. Rev. B* **13** 2614 (1976)
79. Свешникова Е Б, Строганов А А *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **52** 725 (1988)
80. Henderson B, Imbush G F *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford: Clarendon Press, 1989)
81. Crosby G A *Account Chem. Res.* **8** 231 (1975)
82. Pennzkofer A, in *Progress in Quantum Electronics* **12** 291 (1988)
83. Свешникова Е Б, Тимофеев Н Т *Журн. прикл. спектр.* **55** 832 (1991)
84. Свиридов Д Т, Свиридова Р К, Смирнов Ю Ф *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах* (М.: Наука, 1976) с. 267
85. Свешникова Е Б, Непорент И Б *Опт. и спектр.* **35** 486 (1973)
86. Непорент И Б, Свешникова Е Б, Серов А П *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **39** 1959 (1975)
87. Свешникова Е Б *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **39** 1801 (1975)
88. Свешникова Е Б, Наумов С П *Опт. и спектр.* **45** 505 (1978)
89. Jia W, Strauss E, Yen W M J. *Lumin.* **45** 451 (1990)
90. Свешникова Е Б, Строганов А А *Опт. и спектр.* **60** 521 (1986)
91. Sell D P et al. *J. Appl. Phys.* **37** 1229 (1966)
92. Ермолаев В Л, Свешникова Е Б *Опт. и спектр.* **68** 780 (1990); *Opt. Spectr. (USA)* **68** 455 (1990)
93. Свешникова Е Б, Наумов С П *Опт. и спектр.* **47** 502 (1979)
94. Наумов С П, Свешникова Е Б *Опт. и спектр.* **45** 903 (1978)
95. Stone M L, Crosby G A *Chem. Phys. Lett.* **79** 169 (1981)
96. Myrick J R, Blakley R L, de Armond M K *Chem. Phys. Lett.* **157** 73 (1989)
97. Reber Ch, Gudel H U J. *Lumin.* **42** 1 (1988)
98. Свешникова Е Б, Тенешев Л Н *Опт. и спектр.* **70** 568 (1991)
99. Suzuki Y, Sibly W A, El Bayoumi O, Roberts T M *Phys. Rev. B* **35** 4472 (1987)
100. Гапонцев В П, Глинин Т Т, Сыртланов М Р, Иен В *Безызлучательная релаксация трехвалентного хрома в стеклообразных средах* Т. 12 (Препринт института радиотехники и электроники АН СССР, 1985)
101. Свешникова Е Б, Лунтер С Г, Строганов А А, Федоров Ю К *Опт. и спектр.* **68** 785 (1990)
102. Weber M J, Brawer S A, DeGroot A J *Phys. Rev. B* **23** 11 (1981)
103. Арцыбышева И Б, Лунтер С Г, Тимофеев Н Т, Федоров Ю К *Опт. и спектр.* **62** 933 (1987)
104. Hurst J R, Schuster G B J. *Am. Chem. Soc.* **105** 5766 (1983)
105. Ogilby P K, Foote C S J. *Am. Chem. Soc.* **105** 3423 (1983)
106. Rodgers M A J. *Photochem.* **25** 127 (1984)
107. Alshari E, Schmidt R *Chem. Phys. Lett.* **128** 184 (1991)
108. Egorov S Y, Kamalov V M, Koroteev N I, et al. *Chem. Phys. Lett.* **163** 421 (1989)
109. Schmidt R J. *Am. Chem. Soc.* **111** 6983 (1989)
110. Merkel P B, Kearns D R J. *Am. Chem. Soc.* **94** 7244 (1972)
111. Свешникова Е Б, Минаев Б Ф *Опт. и спектр.* **54** 542 (1983)
112. Саломидинов К М, Бытева И М, Джагаров Б М *Опт. и спектр.* **47** 881 (1979)
113. Mortenson O S, Siebrand W, Tarr A W *Chem. Phys.* **125** 231 (1988)
114. Henry B R, Siebrand W, in *Organic Molecular Photophysics* Vol. 1 (New York, London, 1973) p. 157
115. Hutchison C A, Mangum B W J. *Chem. Phys.* **32** 1261 (1960)
116. Hammond G S, in *Advance in Photochemistry* Vol. 7 (New York, London, 1969) p. 373
117. Ермолаев В Л, Свешникова Е Б *Опт. и спектр.* **21** 134 (1966)
118. O'Sullivan M, Testa A S J. *Am. Chem. Soc.* **92** 258 (1970)
119. Henry B R, Charlton J L J. *Am. Chem. Soc.* **95** 2782 (1973)
120. Свешникова Е Б, Кондакова В П *Опт. и спектр.* **50** 870 (1981)
121. Соловьев К Н, Кнюкшто В Н, Цвирко М П, Градюшко А Г *Опт. и спектр.* **41** 964 (1976)
122. Kasha M *Discuss. Farad. Soc.* **9** 14 (1950); *Radiation. Res. Suppl.* **2** 243 (1960)
123. McCoy E F, Ross I G *Australian J. Chem.* **15** 573 (1962)
124. Градюшко А Т, Цвирко М П *Опт. и спектр.* **31** 548 (1971)
125. Ермолаев В Л, Свешникова Е Б *Acta Phys. Pol.* **34** 771 (1968)
126. Zander M, Rutgerswerke A G Z. *Naturforsch.* **43** 393 (1988)
127. Winscom C J, Maki A H *Chem. Phys. Lett.* **12** 264 (1971)
128. Chen T H, Hirota N, Mao S W *Chem. Phys. Lett.* **15** 274 (1972)
129. Gromer J, Sixl H, Wolf H C *Chem. Phys. Lett.* **12** 574 (1972)
130. Hunter T F *Chem. Phys. Lett.* **75** 456 (1980)
131. Heber J *Phys. Kondens. Mater.* **6** 381 (1967)
132. Ballard R E *Spectrochim. Acta* **24 A** 65 (1968)
133. Терпиловский Л И *Опт. и спектр.* **24** 596 (1968)
134. Franck J, Sponer H J. *Chem. Phys.* **25** 172 (1965)
135. Forster Th *Chem. Phys. Lett.* **12** 422 (1971)

Inductive-resonant mechanism of nonradiative transitions in ions and molecules in condensed phase

V.L. Ermolaev, E.B. Sveshnikova, E.N. Bodunov

S.I. Vavilov State Optical Institute,
Birzhevaya liniya 12, 199034 St.-Petersburg, Russia
Tel. (7-812) 213-90 33 ad. 22-91
Fax (7-812) 218-21 33
E-mail: ermola@soi.spb.su

The inductive-resonant mechanism of nonradiative transitions between electronic levels in lanthanoid and transition metal ions and complex molecules in condensed phase is systematically described. A quantum mechanical justification is presented, and theoretical predictions, including the values of nonradiative transition rate constants, are compared with experiment.

PACS numbers: **33.90. + h, 34.30. + h**

Bibliography — 135 references

Received 22 June 1995, revised 27 November 1995