

УДК 539.194.01

ТОНКОСТРУКТУРНЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И ПРИБЛИЖЕННЫЕ ПРАВИЛА ОТБОРА¹

Е. А. Гастилович²

Сформулированы приближенные правила отбора, позволяющие предсказать случаи аномально низкой вероятности некоторых вибронных переходов, обусловленных внутримолекулярными электронно-колебательными и спин-орбитальными взаимодействиями, в молекулах ароматических соединений с гетероатомами. В основе правил лежат особенности симметрии молекулярных орбиталей (МО), а также фрагментов МО и нормальных колебательных координат, однако те особенности, которые не контролируются обычными правилами отбора, где во внимание принимается симметрия геометрического строения молекулы.

Введение. Методы тонкоструктурной электронно-колебательной (вибронной) спектроскопии растворов, получившие дальнейшее развитие в селективной спектроскопии [1] и спектроскопии одиночных молекул [2], находят широкое применение в физике твердого тела, в молекулярной физике [3, 4] (релаксационные процессы в неупорядоченных системах, электрон-фононные взаимодействия, перенос энергии). Электронно-колебательные спектры вместе с правилами отбора являются тонким инструментом в исследованиях внутримолекулярных взаимодействий в органических молекулах [5].

¹Статья написана по материалам доклада, сделанного на XX Вавиловских чтениях в ФИАНе 27 марта 1996 г.

²Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Калпова.

Правила отбора полезны тем, что позволяют, не проводя расчетов, предсказать, какие расчетные величины равны нулю.

Результаты ранних исследований спектров Шпольского [6] и последующие исследования низкотемпературных (~ 4 K) тонкоструктурных спектров люминесценции сложных органических молекул в растворах и в сверхзвуковой струе показали, что большая часть вибронных линий имеет аномально низкую интенсивность. Конечно, можно рассчитать распределение интенсивности в вибронном спектре (такие расчеты проводятся [7]). Но, во-первых, эти расчеты довольно громоздки: они требуют расчета электронных состояний, расчета колебаний молекулы как в основном, так и в возбужденном электронных состояниях, а также расчета собственно электронно-колебательных взаимодействий. Во-вторых, такие расчеты слишком сложны, чтоб позволять устанавливать основные факторы, определяющие подавление интенсивности некоторых вибронных линий. В-третьих, расчет носит индивидуальный характер. Хотелось бы иметь какие-то правила общего характера, предсказывающие такой эффект. Такие правила представлены в настоящем сообщении.

Обычные правила отбора основаны на симметрии геометрического строения молекулы, строгой или приближенной, когда симметрия строения искусственно повышается (путем отбрасывания некоторых атомных групп молекулы или путем добавления каких-либо приближенных элементов симметрии). В данном сообщении представлены приближенные правила отбора, где во внимание принимаются те симметричные характеристики молекулярных орбиталей (МО) или их фрагментов, которые не контролируются обычными правилами отбора. Полагаем при этом, что симметрия ядерной конфигурации молекулы в возбужденных электронных состояниях остается такой же, как в основном. Получение необходимых данных о МО не представляет большого труда, так как в настоящее время развиты высокосервисные полуэмпирические методы расчетов на ЭВМ возбужденных электронных состояний органических молекул (в адиабатическом приближении, когда положения ядер зафиксированы). Они позволяют экспериментатору за несколько минут расчета получить данные о возбужденных электронных состояниях молекулы (о симметрии, энергии переходов), в частности, о структуре МО.

Рассматриваемые приближения. Далее будут рассматриваться приближенные правила отбора, которые относятся к разным типам переходов, определяющих в адиабатическом приближении структуру низкотемпературных вибронных спектров молекул. Полагается, что адиабатическое состояние формируется в результате возмущений, вносимых в адиабатические состояния. В рассматриваемом приближении раз-

решенными полагаются, в соответствии со строгими правилами отбора [8], переходы, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием (СОВ) – синглет-триплетные S - T переходы, и переходы, обусловленные вибронными (электронно-колебательными) взаимодействиями (ВВ). Последние, во-первых, приводят к сдвигу Δ_R минимума потенциала возбужденного электронного состояния вдоль колебательных координат ξ_R полносимметричного типа – франк-кондоновское приближение (ФС), разрешающее появление полносимметричных колебаний в вибронных спектрах. Во-вторых, обуславливают зависимость электронных функций от координат ядер (ВВ в приближении Герцберга-Теллера (НТ)) и разрешают вибронные переходы, в частности, на колебательные подуровни неполносимметричного типа.

Типичный результат рассматриваемых внутримолекулярных взаимодействий иллюстрирует вид тонкоструктурного спектра флуоресценции N -метилакридона (рис. 1). Линия в высокочастотной области спектра соответствует чисто электронному переходу с частотой ν_{00} : переходу между нулевыми колебательными уровнями энергии возбужденного T_1 и основного S_0 электронных состояний. Все остальные линии этого спектра соответствуют вибронным переходам: переходам с нулевого колебательного уровня энергии состояния T_1 на колебательные уровни энергии состояния S_0 . Таким образом, расстояние между вибронными линиями и линией 00-перехода равно частотам колебаний молекулы в электронном состоянии S_0 . Для наиболее интенсивных линий спектра указаны приближения – НТ, ФС и совместных ФС и НТ взаимодействий по полносимметричным колебательным координатам, определяющие вероятности соответствующих переходов.

Вибронные взаимодействия в ФС приближении. Рассматриваются вибронные переходы из электронных состояний $\pi\pi^*$ -орбитального типа, сопровождающиеся возбуждением полносимметричных (ПС) колебаний. Рис. 1 (где все наблюдаемые ПС фундаментальные колебания обозначены буквами, а суммарные не имеют обозначений) иллюстрирует эффект подавления интенсивности νI_{0R} многих из вибронных линий спектра. Из 19 ПС колебаний молекулы (в пренебрежении атомами Н групп CH_3) в спектре наблюдается лишь 7 и лишь четырем из них соответствуют относительно интенсивные вибронные линии. В рамках ФС приближения и упрощенной модели ВВ [10] (где не учитываются различия частот колебаний ν_R и колебательных координат в основном и возбужденном, m , электронных состояниях) справедливы выражения $\nu I_{0R} = (\Delta_R/\sqrt{2})^2$ и $\Delta_R/\sqrt{2} = H_{mm}^{(R)}/\nu_R$, где $H_{mm}^{(R)}$ – матричный элемент оператора ВВ с координатой ξ_R (здесь Δ_R и ξ_R выражены в единицах амплитуды нулевых колебаний).

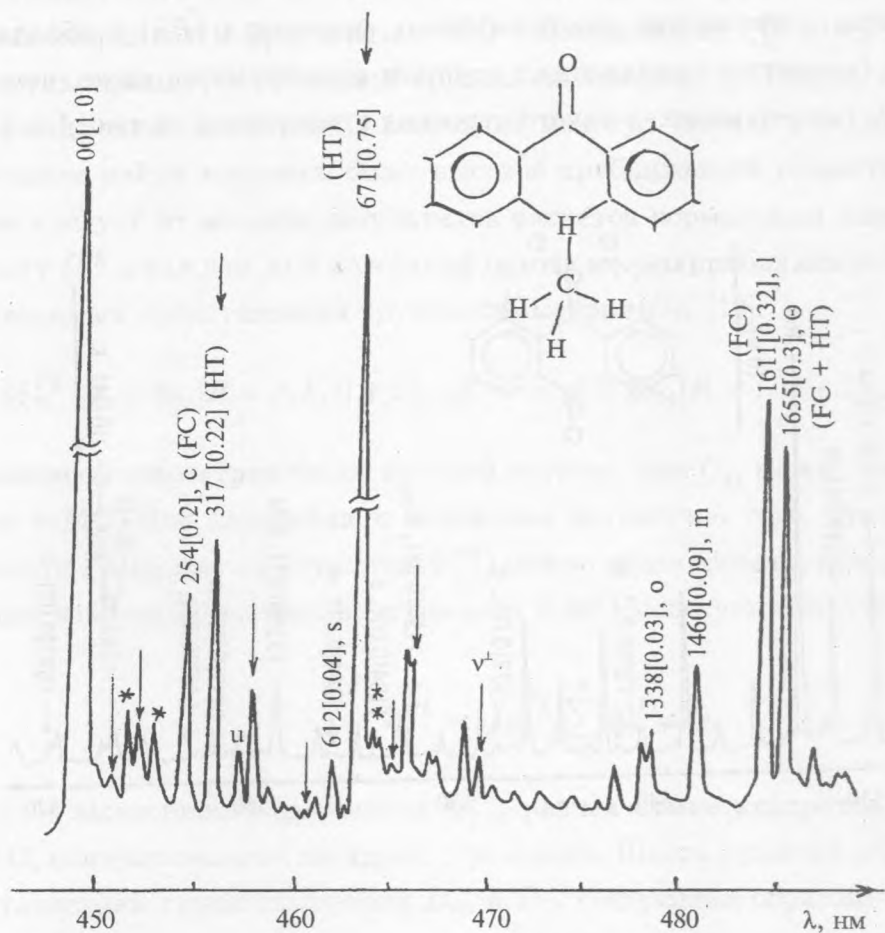


Рис. 1. Спектр флуоресценции (переход ${}^3A_1(\pi/\pi^*) \rightarrow S_0$ в приближении группы симметрии C_{2v}) раствора *N*-метилакридона в *n*-гексане при 4,2 К; $\nu_{00} = 22259 \text{ см}^{-1}$ [9]. В максимумах вибронных линий на частотах $\nu_{00} - \nu_R$ приведены: $\nu_R, \text{ см}^{-1}$ – частота фундаментального колебания с буквенным (*R*) его обозначением; νI_{0R} (в квадратных скобках) – интегральная интенсивность вибронной линии (измеряемой относительно интенсивности линии с максимумом ν_{00}) с поправкой на частотный множитель $(\nu_{00}/\nu_{00} - \nu_R)^4$. В этом спектре стрелками отмечены линии, соответствующие переходам на уровни энергии неплоских колебаний (ν^\perp) молекулы. * линии, соответствующие чисто электронному переходу с частотами ν_{00} в других центрах свечения.

Для установления некоторых из причин anomalно низкой вероятности переходов на ПС колебательные уровни нормальных колебаний ограничимся молекулами относи-

тельно простого строения. Рассматриваются плоские молекулы ароматических соединений с гетероатомами, содержащие два бензольных фрагмента (Ph) и обладающие осью симметрии C_2 (молекулы принадлежат группам симметрии не ниже, чем C_{2v} и C_{2h} , обозначим их **I**); пример молекул такого строения представлен на рис. 1 и 2.

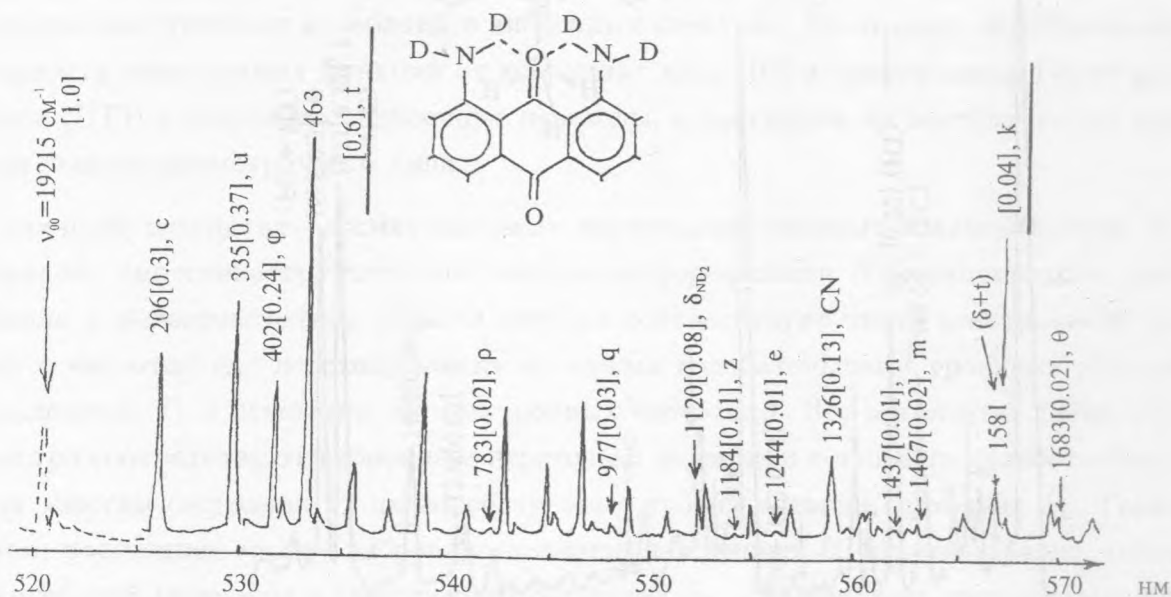


Рис. 2. Спектр флуоресценции (переход ${}^1B_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$) раствора 1,8-диамино(d_4)-9,10-антрахинона в *n*-октано при 4,2 К [11]. Спектр получен при возбуждении на частоте ν_{00} .

По данным колебательной спектроскопии 9 нормальных ПС колебаний остова молекулы, которые приблизительно интерпретируют как колебания атомов углерода в двух Ph фрагментах (буквенное обозначение колебаний $R = r, k, t, m, p, l, s, o, n$), аналогичны в молекулах типа **I** [12]. Однако в спектрах люминесценции разных молекул рассматриваемого типа некоторым из этих 9 колебательных мод соответствуют слабые вибронные линии, другим – сильные (рис. 1 и 2). Такой эффект называют избирательностью FC вибронных взаимодействий.

Для объяснения эффекта избирательности вибронных взаимодействий следует обратить внимание на особые симметричные характеристики фрагментов нормальных колебательных координат и молекулярных орбиталей. Рассматриваются бензольные фрагменты. В каждом из эквивалентных Ph фрагментов молекул **I** атомы (все) не эквива-

лентны. Поэтому в таких молекулах соответствующие фрагменты нормальных колебательных координат и фрагменты π -МО – обозначим их ξ_R^{Ph} и Ψ_f^{Ph} – относятся строго к представлениям A' и A'' низкой группы симметрии C_s . Однако, как показывают расчеты электронных состояний и колебаний молекул, именно в таких фрагментах (ξ_R^{Ph} и Ψ_f^{Ph}) можно найти элементы более высокой приближенной симметрии.

Как следует из анализа результатов расчетов нормальных колебаний молекул, координату ξ_R^{Ph} в каждом из 9 колебаний остова можно приближенно отнести к одному из неприводимых представлений группы симметрии D_{2h} [12]:

$$9\xi_R^{Ph} |_{C_s} = 3a_g[R = r, k, t] + 2b_{1u}[R = m, p] + 2b_{3g}[R = l, s] + 2b_{2u}[R = o, n] |_{D_{2h}}. \quad (1)$$

Элементы симметрии более высокой группы, чем C_s , можно найти также во фрагментах π -МО. Для дальнейшего изложения достаточно того, что структуру π -МО на фрагменте Ph молекулы (функцию Ψ_f^{Ph}) можно моделировать, используя линейную комбинацию известных высокосимметричных π -МО молекулы бензола (базисных функций φ_N^0),

$$\Psi_f^{Ph} = \sqrt{\rho_f^{Ph}} \left(\sum_N^6 a_N^{(f)} \varphi_N^0 \right), \quad (2)$$

где ρ_f^{Ph} – заселенность фрагмента Ψ_f^{Ph} , равная сумме квадратов коэффициентов $d_\beta^{(f)}$ при АО, центрированных на ядрах β углерода. Шесть функций φ_N^0 распределяются по представлениям групп симметрии D_{6h} и D_{2h} следующим образом:

$$A_{2u}(b_{3u}, N = 1); \quad B_{2g}(b_{2g}, N = 6);$$

$$E_{1g}[(b_{2g}, N = 2), (b_{1g}, N = 3)]; \quad E_{2u}[(a_u, N = 4), (b_{3u}, N = 5)].$$

На рис. 3 представлены фрагмент (на Ph) формы каждого из 9 колебаний остова молекул типа **I** – вид координаты ξ_R^{Ph} , а также вид базисных π -МО бензола.

Локальная, приближенно высокая симметрия функций ξ_R^{Ph} и вид упрощенного выражения для $H_{mm}^{(R)}$ – матричного элемента ВВ в приближении ФС – позволяют сформулировать приближенные правила отбора [13]:

$$\sum_{f=vac,oc} \Gamma(\Psi_f^{Ph}) \otimes \Gamma(\Psi_f^{Ph}) |_{D_{2h}} = \Gamma(\xi_{AR}^{Ph}) |_{D_{2h}}, \quad (3)$$

позволяющие объяснить (и прогнозировать) эффект избирательности ФС вибронных взаимодействий на ПС модах типа (1) в $\pi\pi^*$ -электронных состояниях молекул **I**. Здесь

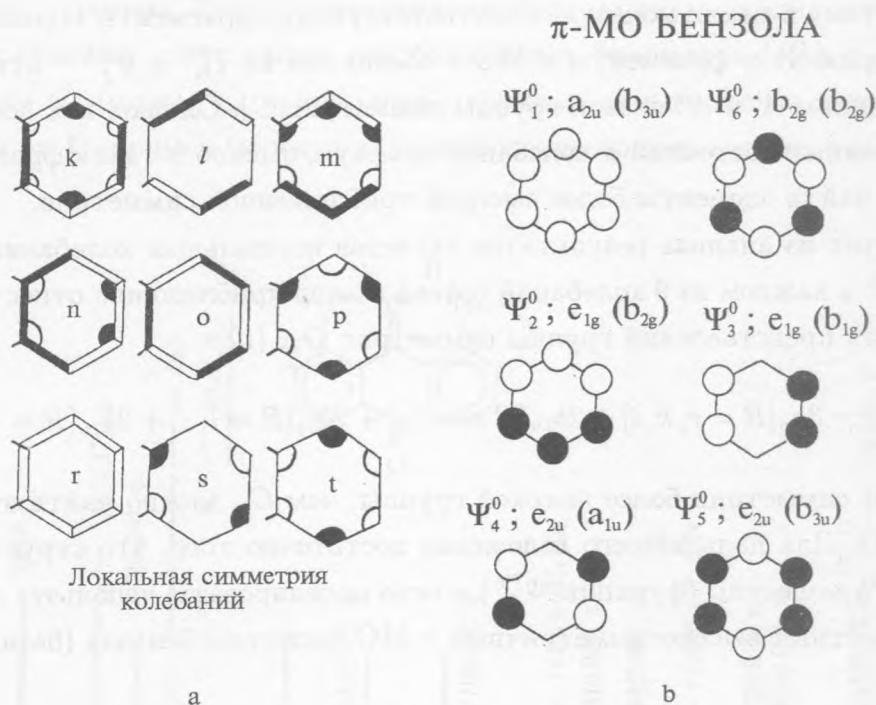


Рис. 3. Локальная симметрия формы 9 ПС колебаний остова молекул типа I (колебательной координаты ξ_R^{Ph} , (a)), и вид базисных функций φ_N^0 (π -МО бензола, (b)). Разному цвету соответствуют разные знаки изменений длин связей и углов между ними в ξ_R^{Ph} и разные знаки коэффициентов $a_{\beta}^{(N)}$ при АО в φ_N^0 .

f нумерует π -МО, вакантную и занятую, заселенные одним электроном (в каждой электронной конфигурации, представляющей рассматриваемое возбужденное электронное состояние). В левой части выражения (3) прямое произведение представлений функций Ψ_f^{Ph} (которое с учетом разложения (2) имеет вид $\sum_{f,N} a_N^{(f)} a_N^{(f)} \Gamma(\varphi_N^0) \otimes \Gamma(\varphi_N^0)$) выделяет те неприводимые представления группы D_{2h} , набор которых описывает полносимметричное представление какой-либо группы симметрии (D_{2h} или более низкой: C_{2h} , C_{2v} , C_s). Активными колебательными ПС модами (ξ_{AR}^{Ph}) оказываются моды соответствующего локального типа симметрии, выбираемые из набора (1). Если разложение (2) "короткое" (многие коэффициенты разложения $a_N^{(f)}$ равны нулю или ими можно пренебречь), то в число активных колебательных мод ξ_{AR}^{Ph} попадает лишь часть из (1), например, моды лишь типа симметрии a_{1g} , либо лишь a_{1g} и b_{1u} , либо других комбинаций типов

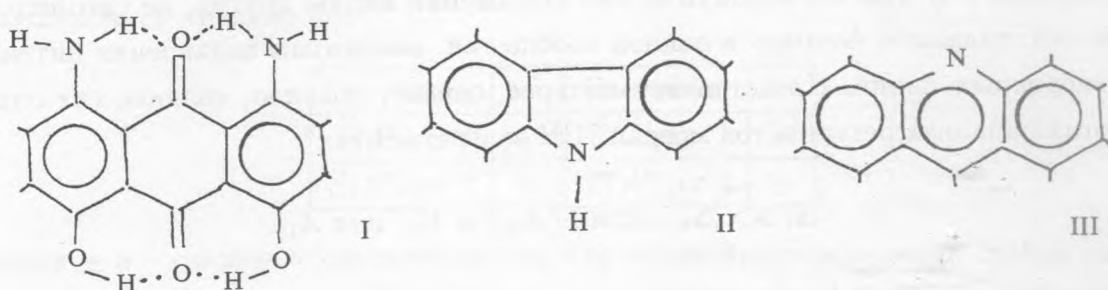
симметрии.

Т а б л и ц а 1

Сопоставление экспериментальных данных об интенсивности νI_R вибронных линий в электронно-колебательных спектрах молекул I, II, III с результатами прогноза

$R(\Gamma)$	$I \ ^1B_2 \rightarrow S_0$		$II \ ^3B_2 \rightarrow S_0$		$II \ ^1A_1 \rightarrow S_0$		$III \ ^1A_1 \rightarrow S_0$	
	ν_R	νI_R	ν_R	νI_R	ν_R	νI_R	ν_R	νI_R
r	543	0,06	755	0,3	(757)	0,00	(834)	0,00
$k a_g$	(1606)	0,00	(1577)	0,00	-	0,00	1570	0,8
t	448	0,30	(425)	0,00	435	0,04	627	0,5
$l b_{3g}$	(1575)	0,00	1629	1,0	1631	0,17	1628	0,4
s	(600)	0,00	(655)	0,00	645	0,33	(655)	0,00
$m b_{1u}$	(1452)	0,00	(1450)	0,00	1446	0,03	(1463)	0,00
p	(750)	0,00	(856)	0,00	871	0,10	(901)	0,00
$o b_{2u}$	-	0,00	(1334)	0,00	1332	0,02	1411	1,0
n	1397	0,14	(1487)	0,00	(1487)	0,00	(1480)	0,00
$\Gamma(\xi_{RA})$	a_g, b_{2u}		a_g, b_{3g}		a_g, b_{3g}		a_g, b_{2u}	

Примечание. I – 1,8-диамино-4,5-дигидрокси-9,10-антрахнон, II – карбазол, III – акридин. Частоты колебаний $\nu_R, \text{см}^{-1}$, полученные из вибронных спектров, в скобках – не обнаруженные в этих спектрах; $R(\Gamma)$ – ПС колебание и его локальный тип симметрии; $\Gamma(\xi_{RA})$ – тип локальной симметрии активных колебательных мод (результат прогноза с использованием разложения (2) и правил отбора (3)).



Ниже (табл. 1) представлены примеры прогноза активных мод ξ_{AR}^{Ph} и сравнение результатов с экспериментальными данными об интенсивностях νI_{0R} вибронных линий

в спектрах флуоресценции или фосфоресценции молекул различного строения (I, II, III) [14]; приняты во внимание лишь ПС моды, соответствующие 9 колебаниям остова молекул; использованы разложение (2) и правило (3).

Результаты разложения (2) фрагментов занятой (j) и вакантной (i) π -МО этих молекул показали, что для моделирования Ψ_f^{Ph} достаточно 1 – 3 базисных функций. Например, для молекулы I в электронном состоянии ${}^1B_2(\pi l \pi^*)$: $\Psi_j^{Ph} = 0,41(0,97\varphi_2^0)$ и $\Psi_i^{Ph} = 0,28(0,39\varphi_2^0 + 0,90\varphi_4^0 - 0,20\varphi_6^0)$. Для описания каждой Ψ_f^{Ph} с хорошей точностью (90 – 97%) в молекулах II, III достаточно двух φ_N^0 из набора 6 базисных функций. Такое строение π -МО в Ph фрагментах рассматриваемых молекул приводит к тому, что в число активных колебательных мод ξ_{AR}^{Ph} (табл. 1) оказываются включенными, согласно правилу (3), моды лишь двух типов приближенной локальной симметрии.

Из табл. 1 видно, что наиболее интенсивные линии соответствуют тем колебательным модам из (1), которые согласно типу их локальной симметрии объявляются активными. Неактивным по прогнозу модам соответствуют линии более низкой интенсивности или же линии совсем отсутствуют. Таким образом, прогноз в целом согласуется с экспериментом.

Из табл. 1 следует, что интенсивность некоторых вибронных линий, соответствующих колебательным модам из числа ξ_{AR}^{Ph} , также оказывается аномально низкой. Учет локальной симметрии колебательных координат и моделирование (2) π -МО молекулы позволяют получить приближенные аналитические выражения для оценки величины сдвига Δ_R потенциала вдоль каждой из 9 рассматриваемых колебательных координат в рамках модели "ВВ во фрагментах" [15, 16] (где Δ_R зависит от структурных характеристик фрагмента π -МО – комбинации коэффициентов разложения (2)). Результаты численных оценок величин Δ_R удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными о $\sqrt{\nu I_{0R}}$. Из аналитических выражений видны другие, не симметричные, не рассматриваемые поэтому в данном сообщении, механизмы подавления интенсивности вибронных линий. Представляет интерес, однако, правило, являющееся одним из следствий анализа результатов модели "ВВ во фрагментах":

$$\Delta_t \gg \Delta_k, \text{ если } \Gamma(X_m) \sim B_{2u} \text{ или } A_{1g}. \quad (4)$$

Обозначения $R = t$ и k принадлежат низкочастотной и высокочастотной ПС колебательным модам одинаковой локальной симметрии a_{1g} .

Пример выполнения правила (4) иллюстрирует спектр (рис. 2, где подчеркнуты данные, относящиеся к колебательным модам t и k), соответствующий переходу

$S_1(\pi/\pi^*) \rightarrow S_0$ в молекуле симметрии C_{2v} . В этой молекуле строго $\Gamma(S_1) = B_2$, а приближенно (с учетом лишь знаков коэффициентов на двух Ph фрагментах молекулы) $\Gamma(S_1) \sim B_{2u}$. Видно, что интенсивность линии с максимумом $\nu_{00} - \nu_t$ намного превосходит интенсивность линии с максимумом $\nu_{00} - \nu_k$.

Приближенные правила отбора (3) позволяют объяснить эффект избирательности ВВ, а также, вместе с правилом (4), полезны при исследовании механизмов ВВ по результатам интерпретации вибронных спектров.

Вибронные взаимодействия в НТ приближении. Известны случаи, когда в вибронных спектрах не некоторым, а всем частотам неполносимметричных (НПС) колебаний определенного типа – например, всем частотам ν^\perp неплоских колебаний, – соответствуют вибронные линии низкой интенсивности (или линии совсем отсутствуют) [9], хотя их появление в спектре разрешено строгими правилами отбора. Для объяснения такого эффекта, наблюдаемого в спектрах переходов $T_1 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$, достаточно обратить внимание [5] на известные особенности, во-первых, дипольных моментов электронных переходов M , во-вторых, – матричных элементов H_{mp} оператора СОВ. Так, существенно, примерно на три порядка, различаются величины M , соответствующие переходам в основное электронное состояние S_0 из возбужденных состояний разного орбитального типа: $M(^1n\pi^* \rightarrow S_0) \ll M(^1\pi\pi^* \rightarrow S_0)$. Особенность СОВ проявляется в существенном различии, примерно на два порядка, матричных элементов H_{mp} [17]:

$$\langle A'|H_{S_0}|A'' \rangle \gg \langle A'|H_{S_0}|A' \rangle, \quad (5)$$

в случаях, когда СОВ смешивают электронные состояния S_m и T_p либо разного орбитального типа (разного типа симметрии A' и A'' группы C_s), либо состояния одинакового орбитального типа. Приняв во внимание такие данные о M и H_{mp} , можно сформулировать правило [5]:

Состояние	ν^\perp	Состояние	ν^\perp
$S(A'; \pi\pi^*)$	–	$T(A'; \pi\pi^*)$	+
$S(A''; n\pi^*)$	+	$T(A''; n\pi^*)$	–

(6)

где знаки + и – означают соответственно, что интенсивные или очень слабые вибронные линии с максимумами $\nu_{00} - \nu^\perp$ должны наблюдаться в вибронных спектрах в зависимости от орбитального типа ($n\pi^*$ или $\pi\pi^*$) и мультиплетности (S, T) электронного состояния. Отметим, что при получении этого правила не принимались во внимание никакие особенности матричных элементов собственно НТ вибронных взаимодействий.

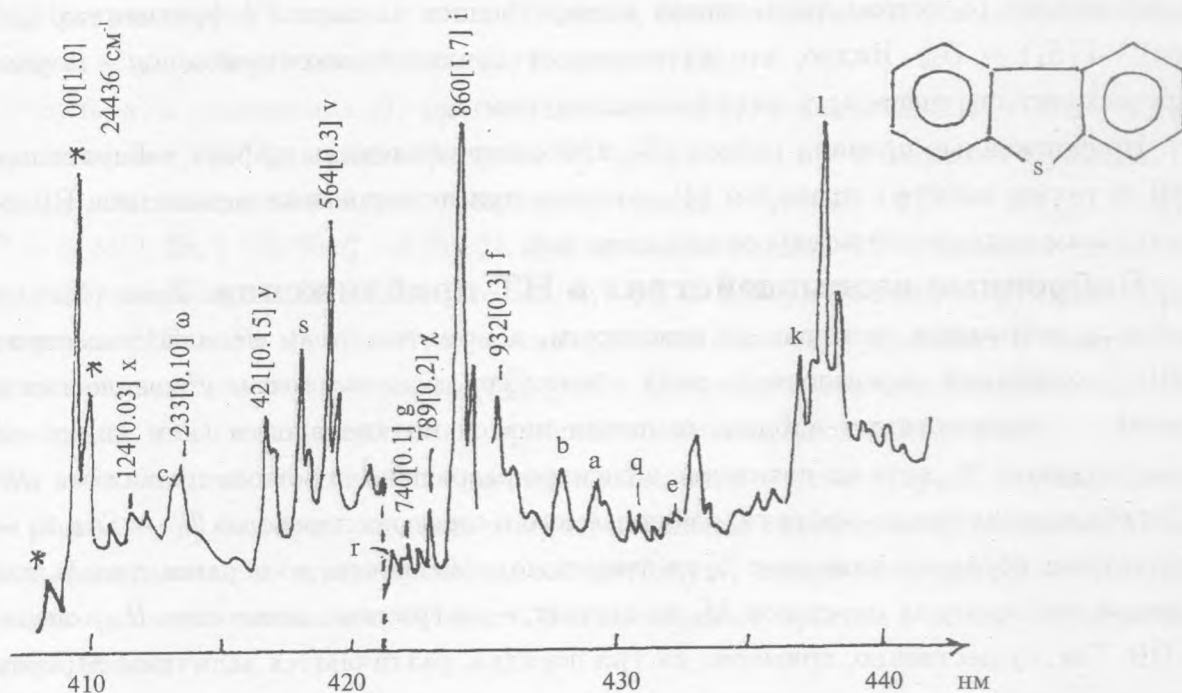


Рис. 4. Спектр фосфоресценции (переход ${}^3B_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$) раствора дибензтиофена в н-гептане при 4,2 К [9]. В максимумах вибронных линий, соответствующих неплоским колебаниям молекулы, приведены частота колебания (см^{-1}), интенсивность νI_{0R} и буквенное обозначение колебания. Только буквами отмечены линии, соответствующие ПС колебаниям.

Итак, согласно правилу (6) появление достаточно интенсивных линий на частотах $\nu_{00} - \nu^\perp$ ожидается в спектрах только $\pi\pi^*$ -флуоресценции и $\pi\pi^*$ -фосфоресценции. Это заключение находит подтверждение в эксперименте. В качестве примера на рис. 4 представлен спектр фосфоресценции $\pi\pi^*$ -типа, где наблюдается большинство (8 из 9) частот ν^\perp типа симметрии B_1 . Наиболее интенсивная вибронная линия соответствует одному из неплоских колебаний групп С-Н ($\nu^\perp = 860 \text{ см}^{-1}$, $R = i$). В спектрах $\pi\pi^*$ -фосфоресценции других молекул ароматических соединений с гетероатомами наиболее интенсивные вибронные линии часто также соответствуют неплоским колебаниям групп С-Н [18]: интенсивность таких линий часто сравнима с интенсивностью линий чисто электронного перехода (в спектре на рис. 1 такая линия соответствует колебанию

с частотой $\nu^{\perp} = 671 \text{ см}^{-1}$, $R = g$).

Известно, что характеристические частоты валентных колебаний карбонильных групп ($C=O$) могут присутствовать в спектрах электронных переходов не только $n\pi^*$ -, но и $\pi\pi^*$ -типа (рис. 1 частота $\nu_{\theta} = 1655 \text{ см}^{-1}$). Поэтому правило (6) – с учетом известной характеристичности частот неплоских колебаний групп С-Н – полезно и удобно для определения неизвестного орбитального типа ($n\pi^*$ или $\pi\pi^*$) возбужденного электронного состояния.

Спин-орбитальные взаимодействия. Зависимость величин СОВ от орбитального типа связываемых электронных состояний (выражение (5)) ярко проявляется в безызлучательной дезактивации возбужденных электронных состояний. Например, S-T конверсия $S_m(\pi\pi^*) \rightsquigarrow T_p(n\pi^*)$, константа скорости (k_{st}) которой составляет $10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$, тушит, как правило (в отличие от S-T конверсии $S_m(\pi\pi^*) \rightsquigarrow T_p(\pi\pi^*)$), $\pi\pi^*$ -флуоресценцию $S_m \rightarrow S_0$ [17, 19]. Отметим, что большая величина соответствующего матричного элемента H_{mp} (для карбонилсодержащих соединений его типичное значение составляет $15 - 20 \text{ см}^{-1}$) обусловлена вкладом в СОВ главным образом n -АО гетероатома. Важную роль при этом играет локализованный характер $n\sigma$ -МО: коэффициент при n -АО гетероатома имеет большую величину ($\sim 0,70$).

В молекулах, где гетероатом, обладающий n -АО, находится на оси симметрии второго порядка, наблюдаются отступления от общего правила (5), а именно, величина матричного элемента СОВ, смешивающих состояния $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -орбитальных типов, оказывается в некоторых случаях аномально малой [20, 21]. Низкое значение H_{mp} объясняется исключением именно гетероатома из СОВ, что является следствием особой структуры π -МО. Действительно, в одноцентровом приближении величина $H_{mp} \sim \sum_{\beta} d_{\beta K}^{(\sigma)} \zeta_{\beta} d_{\beta}^{(\pi)}$ зависит от значений параметра ζ_{β} спин-орбитальной связи на каждом атоме β и значений коэффициентов $d_{\beta}^{(\pi)}$ и $d_{\beta K}^{(\sigma)}$ при π - и σ -АО, представляющих π -МО и К-компоненту σ -МО соответственно [22]. Из выражения для H_{mp} следует, что в таких молекулах гетероатом не участвует в СОВ, если π -МО молекулы принадлежит типу симметрии A_2 (так как коэффициенты $d_{\beta}^{(\pi)} = 0$ для атомов на оси симметрии). В этом случае величина матричного элемента H_{mp} определяется СОВ на других атомах. По теоретическим оценкам и в согласии с экспериментальными данными для кислород- и азотсодержащих молекул (флуоренон, акридин) [20, 23] исключение гетероатома из СОВ приводит к тому, что величина $k_{st} \sim H_{mp}^2$ понижается на три порядка по сравнению с ее типичной величиной. Исключается гетероатом из СОВ или не исключается – не контролируется обычными правилами отбора.

В излучательных переходах от величин матричных элементов СОВ зависит константа скорости фосфоресценции: $k_{ph} \sim H_{mp}^2$. Эффект участия или неучастия в СОВ гетероатома, находящегося на оси симметрии молекулы, может быть установлен по тонкоструктурным спектрам $\pi\pi^*$ -фосфоресценции, где распределение интенсивности определяется в основном СОВ, связывающими электронные состояния разного орбитального типа, и обусловлено двумя механизмами (I и II) внутримолекулярных взаимодействий. Каждому соответствует определенный компонент спектра фосфоресценции (пример спектров на рис. 1 и 4). В одном (I) компоненте спектра переходы обусловлены СОВ (с оператором $\hat{H}_{so}^{(\alpha)}$, где α – обозначение локальной, на атоме, оси вращения), и наблюдается – в соответствии с правилами отбора:

$$\Gamma(T_1) \otimes \Gamma(\hat{H}_{so}^{(\alpha)}) \otimes \Gamma\{M(n\sigma\pi^* \rightarrow S_0)\} = A, \quad (7)$$

где A является ПС представлением в группе симметрии молекулы – линия чисто электронного перехода с частотой ν_{00} (а также ПС колебания). В другом компоненте спектра (II) переходы обусловлены вибронно-спин-орбитальными взаимодействиями (ВСОВ), с операторами $\hat{H}_{so}^{(\alpha)} + \hat{H}_{ev}^{(R)}$, и наблюдаются вибронные линии, соответствующие неплоским колебаниям с частотами ν^\perp (а также комбинационным колебаниям). Пример такого спектра с данными об интенсивности всех вибронных линий с максимумами $\nu_{00} - \nu^\perp$, а также линии с максимумом ν_{00} , представлен на рис. 4.

Отметим, что особая роль НТ ВВ в механизме ВСОВ состоит лишь в том, что в связи с другими правилами отбора для компонента II спектра, а именно

$$\Gamma(T_1) \otimes \Gamma(\xi_R^\perp) \otimes \Gamma(\hat{H}_{so}^{(\alpha)}) \otimes \Gamma\{M(\pi\pi^* \rightarrow S_0)\} = A, \quad (8)$$

оператором $\hat{H}_{so}^{(\alpha)}$ могут смешиваться электронные состояния $^3n\sigma\pi^*$ и $^1\pi\pi^*$ (не те, что представлены в правилах отбора (7)). В одном из механизмов, I или II, гетероатом может исключаться из СОВ.

Рассматриваемые особенности СОВ могут проявляться в особом характере изменения константы скорости k_{ph} в ряду молекул, где варьируется гетероатом M , расположенный на оси симметрии. Соотношение интенсивности вибронных линий в компонентах I и II спектра позволяет определить величину ($k_{ph}(I)/k_{ph}(II)$) и установить вклад механизмов СОВ и ВСОВ в константу скорости фосфоресценции: $k_{ph} = k_{ph}(I) + k_{ph}(II)$ [24]. Так, по вибронным тонкоструктурным спектрам $\pi\pi^*$ -фосфоресценции ряда гетероциклических производных флуорена ($M = N, O, P, S, Se$) установлено существенное уменьшение вклада компонента $k_{ph}(I)$ в константу k_{ph} по мере возрастания параметра

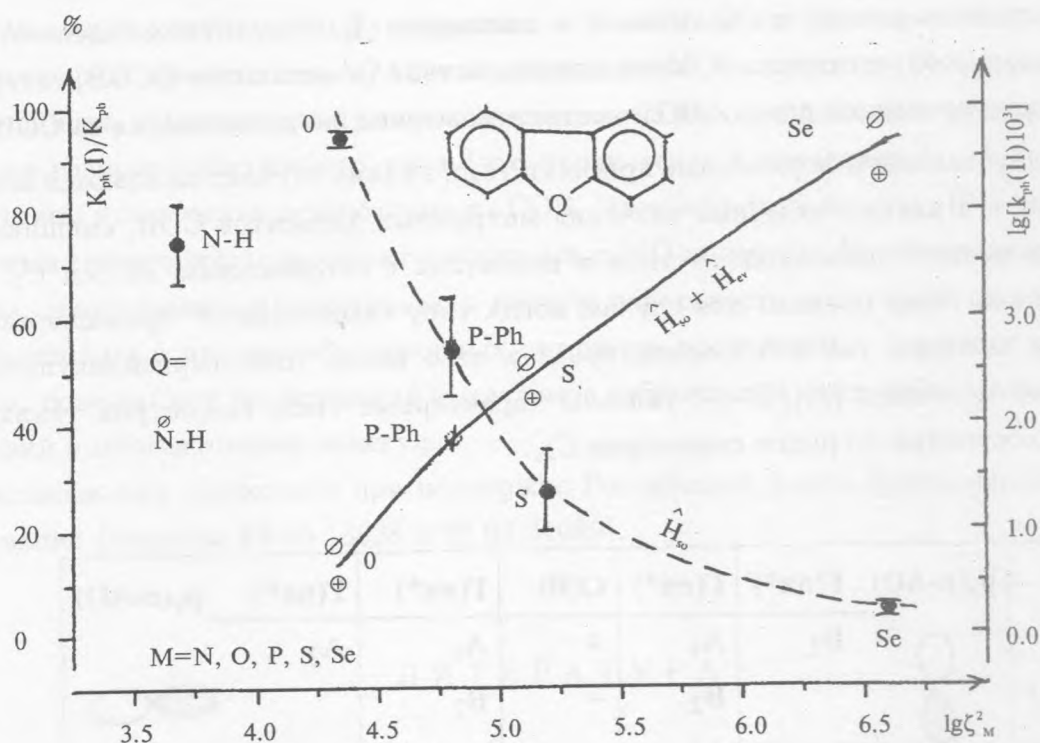


Рис. 5. Изменение экспериментальных значений компонентов (I, II) константы скорости флуоресценции k_{ph} , обусловленных соответственно механизмами СОВ (оператор возмущения \hat{H}_{so} ; пунктирная кривая) и ВСОВ (операторы возмущения $\hat{H}_{so} + \hat{H}_{ev}^{(R)}$), в ряду гетероциклических производных флуорена [24]; Q – атомная группа с атомом M на оси симметрии; $\zeta_M, \text{см}^{-1}$ – параметр спин-орбитальной связи гетероатома; \oplus и ϕ соответствуют данным разных авторов о k_{ph} .

спин-орбитальной связи ζ_M , зависящего от атомного номера гетероатома (рис. 5, пунктирная кривая). Так, для молекул, где $M = S$ и Se , доля этого компонента составляет лишь 27 и 4%.

Представляет интерес оценка собственно значений $k_{ph}(I)$ и $k_{ph}(II)$ по экспериментальным данным о k_{ph} с учетом величин $(k_{ph}(I)/k_{ph}(II))$. Установлено, что по мере возрастания квадрата параметра ζ_M – а квадраты этих величин соотносятся, как 1 : 4,7 : 13,3 : 32,6 : 810 – компонент $k_{ph}(I)$ почти не увеличивается вопреки ожиданию. Так, он изменяется от $0,057 \text{ с}^{-1}$ для $M = N$ лишь до 0,20 или 0,086 (по данным о k_{ph} разных авторов) для $M = S$ и далее изменяется лишь до 4,4 или $0,8 \text{ с}^{-1}$ для $M = Se$. Только для компонента $k_{ph}(II)$, в отличие от $k_{ph}(I)$, обнаруживается ожидаемая про-

порциональность между его величиной и значением ζ_M^2 . Результат объясняется тем, что только в соответствующей схеме взаимодействий (в механизме ВСОВ) гетероатом с АО, ориентированной вдоль оси симметрии молекулы, не исключается из СОВ.

Можно установить формальные признаки того, в каких случаях ожидаются anomalно низкие, а в каких – обычные значения матричных элементов СОВ, смешивающих состояния разного орбитального типа в молекулах с гетероатомом на оси C_2 . Ниже представлено такое правило для случая, когда типу симметрии A'' принадлежат $n\pi^*$ -состояния молекул, где n -АО ориентирована либо вдоль, либо перпендикулярно оси симметрии молекулы [21]. В (9) указаны характерные типы симметрии таких электронных состояний в группе симметрии C_{2v} .

ось	$p_z(n\text{-АО})$	$\Gamma(n\pi^*)$	$\Gamma(\pi\pi^*)$	СОВ	$\Gamma(\pi\pi^*)$	$\Gamma(n\pi^*)$	$p_y(n\text{-АО})$
\uparrow		B_1	A_1	+	A_1	A_2	
$C_2(z)$			B_2	-	B_2		

(9)

Знаки + и – соответствуют здесь обычным и anomalно низким значениям матричных элементов СОВ.

Низкие значения матричных элементов H_{mp} сохраняются при некоторых неплоских искажениях ядерной конфигурации молекул типа I [21, 23]. Это происходит, если молекула, где n -АО параллельна оси C_2 или где n -АО перпендикулярна оси C_2 , принимает соответственно форму "кресло" или "ванна".

Заключение. Сформулированы приближенные правила отбора, позволяющие предсказать случаи anomalно низкой вероятности вибранных или интеркомбинационных переходов, обусловленных внутримолекулярными ВВ и СОВ в молекулах ароматических соединений с гетероатомами. В основе правил лежат особенности симметрии МО, однако такие, которые не контролируются обычными правилами отбора, где во внимание принимается симметрия геометрического строения молекулы. В приближенных правилах отбора, сформулированных для вибранных переходов в FC приближении и для вибранных переходов в НТ приближении (переходы на колебательные уровни неплоских колебаний), учитывается локальная, приближенно высокая симметрия МО

и нормальных колебательных координат – правила (3) и (4) – и особенности пространственной ориентации АО, представляющих МО – правило (6). Аномально малая величина некоторых матричных элементов СОВ, смешивающих электронные состояния разного орбитального типа (что проявляется в значениях k_{st} , k_{ph}), является следствием исключения гетероатома из СОВ. Этот эффект – правило (9) – обусловлен строгими симметричными характеристиками π -МО молекулы. Приближенные правила отбора, позволяющие прогнозировать низкую вероятность некоторых из электронно-колебательных и интеркомбинационных переходов, разрешенных строгими правилами отбора, полезны для исследований механизмов вибронных и спин-орбитальных взаимодействий в многоатомных молекулах.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 93-03-18628 и 96-03-34089).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Personov R. I. Site Selection Spectroscopy of complex molecules in solutions and its applications. In: Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems., Eds. V. M. Agranovich, R. M. Hochstrasser. Amsterdam, North-Holland, Chapter 10 (1983).
- [2] Moerner W. E., Basche Th. *Angev. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 457 (1993).
- [3] Osad'ko I. S. *Phys. Rep.*, **206**, 45 (1991).
- [4] Orrit M., Bernard J., Personov R. I. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10256 (1993).
- [5] Гастилович Е. А. *УФН*, **161**, 83 (1991).
- [6] Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А., Докунихин Н. С. *ДАН СССР*, **137**, 1416 (1958).
- [7] Грибов Л. А., Баранов В. И., Новосадов Б. К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М., Наука, 1984.
- [8] Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. М., Мир, 1968.
- [9] Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами, ред. Я. М. Колотыркин, Д. Н. Шигорин. М., Наука, 1984.
- [10] Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В. *УФН*, **116**, 193 (1975).
- [11] Михайлова К. В., Гастилович Е. А., Шигорин Д. Н. и др. *Журн. физ. химии*, **61**, 3372 (1987).

- [12] Колебательные спектры многоатомных молекул, ред. Я. М. Колотыркин. М., Наука, 1986.
- [13] Гастилович Е. А. Оптика и спектроскопия, **71**, 53 (1991).
- [14] Гастилович Е. А., Михайлова К. В., Ни Б. В. Журн. структ. химии, **36**, 286 (1995).
- [15] Гастилович Е. А., Ни Б. В. Журн. физ. химии, **68**, 1987, 1994 (1994).
- [16] Гастилович Е. А., Ни Б. В. Журн. физ. химии, **70**, N 11, 1996.
- [17] Плотников В. Г. Успехи химии, **49**, 327 (1980).
- [18] Lim E. C., Li Y. H., Li R. J. Chem. Phys., **53**, 2443 (1970).
- [19] Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М., Химия, 1971.
- [20] Гастилович Е. А., Королькова Н. В., Валькова Г. А. Журн. физ. химии, **65**, 2881 (1991).
- [21] Гастилович Е. А., Королькова Н. В., Валькова Г. А. и др. ДАН СССР, **320**, 119 (1991).
- [22] Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., Мир, 1972.
- [23] Gastilovich E. A., Val'kova G. A., Ni B. V. J. Molecular Struct., **301**, 155 (1993).
- [24] Гастилович Е. А., Клименко В. Г., Ни Б. В. Оптика и спектроскопия, **78**, 770 (1995).

Поступила в редакцию 19 апреля 1996 г.