

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДЕЙТЕРОЭФФЕКТ В БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ НИЗШЕГО ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ АНТРАЦЕНА И НАФТАЛИНА

Е.А. Гаспилович*, Л.В. Волкова**, В.Г. Клименко*, Р.Н. Нурмухаметов*

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

**Московский государственный технический университет «МАМИ»

Неадиабатическое (NA) приближение, где в качестве промотирующих колебательных мод (с частотами ν_p и нормальными координатами ξ_p) учтены все неплоские моды, использовано для исследования внутримолекулярных взаимодействий, обуславливающих безызлучательный переход $T_1^s(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ (деградацию) с плоских триплетных подуровней ($s = z, y$) низшего электронного состояния T_1 с константами скорости K_{dg}^s . Соответствующая расчетная модель включает в себя адиабатическое VISO (вибронно-индуцированное спин-орбитальное: $VIB_p + SO^s$) взаимодействие (вносящее поправку в мультиплетность состояний) и собственно NA взаимодействие. Результирующее внутримолекулярное взаимодействие определяется квадратом матричного элемента $(U_{NA}^s)^2$, при этом $K_{dg}^s \sim (U_{NA}^s)^2$. Для сравнения расчета с экспериментом использованы литературные данные о дезактивации состояний T_1^s , полученные магнитооптическим методом.

Относительные расчетные значения $K_{dg}^z : K_{dg}^y$ в каждой исследованной молекуле (нафталин (NP), и его дихлорпроизводные (α NP и β NP), дейтеропроизводные (DNP) и (DAC) нафталина и антрацена), а также изменения K_{dg}^{zy} в ряду нафталинов и в AC, DAC, согласуются с экспериментом. Исследование влияний внутримолекулярных взаимодействий на $(U_{NA}^s)^2$ показало следующее. Использование неплоских промотирующих мод передает нормальный эффект дейтерирования. Существенно разное соотношение K_{dg}^s в молекулах α NP и β NP определяется ориентацией неподеленной пары σ -электронов Cl (в основном вдоль связи C–Cl). Хлор-заместители в нафталинах определяют значения K_{dg}^s , но незначительно изменяют VISO взаимодействие в углеродном $(VISO)_C$ фрагменте. Причем, $(VISO)_C$ индуцируются взаимодействиями главным образом по координатам ξ_{CH} . Не обнаружена зависимость K_{dg}^{zy} от числа ξ_{CH} . В SO взаимодействиях выявлен компенсационный эффект.

Е.А. Гаспилович, Л.В. Волкова, В.Г. Клименко, Р.Н. Нурмухаметов // *Опт. и спектр.* 2011.