

УДК 535.373: 621.373.826

А.Е. Обухов

Московский энергетический институт (технический университет),
Россия, 111250, Москва, Красноказарменная ул., 14, E-mail: aobukhov@fo.gpi.ru

ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ, СТРОЕНИЕ, ПОГЛОЩЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ГЕНЕРАЦИЯ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В РЯДАХ МНОГОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ

Рассмотрены результаты применения на практике спектральных и численных методов, а также квантовохимических методов ЛКАО-МО (локализованных молекулярных в базисе атомных орбиталей) ССП (самосогласованного поля) p -КВ (расширенного конфигурационного взаимодействия) ЧПДП/S (частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, sp -базис). Представлены спектральные результаты методов: ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^1H и ^{13}C), рефрактометрии, инфракрасного поглощения (ИК-) и комбинационного (КР-), спонтанного комбинационного (СКР-), вынужденного комбинационного (ВКР-), резонансно-вынужденного комбинационного (РВКР-) рассеяния, лазерной и ламповой спектроскопий, низкотемпературной (4К) сверхзвуковой спектроскопии в расширяющихся в аргоне струевых потоков, низкотемпературной (77К) высокотемпературной (297-400К) люминесценции и других.

ABSORPTION, FLUORESCENCE, LASER, SPECTROSCOPY, COMPOUNDS, EXCITED ELECTRONIC STATES, QUANTUM YIELDS, LIFETIME, GENERATION OF LIGHT, CROSS SECTION, RADIATIVE DECAY, QUANTUM-CHEMISTRY.

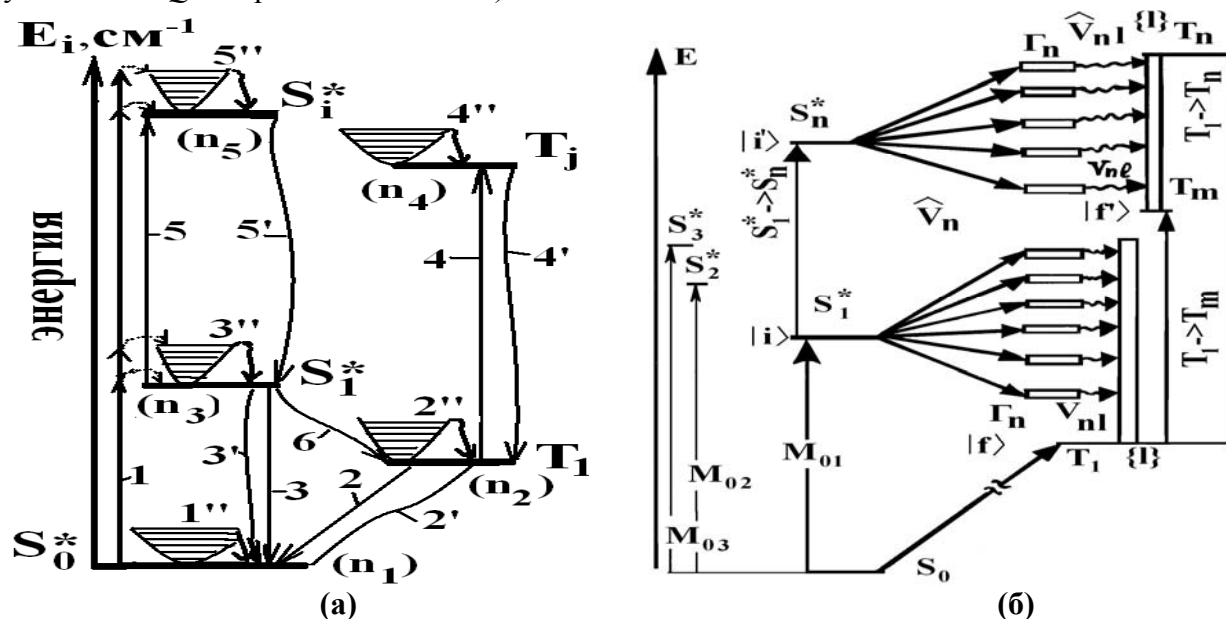
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1). Рентгеноструктурный анализ и электронография, а также оптимизация геометрии методами квантовой химии. 2). Спектры инфракрасного поглощения (ИК), рамановского рассеяния (КР), спонтанного КР (СКР) и резонансного вынужденного РР (РВРР). 3). Спектры ядерного магнитного резонанса молекул ЯМР ^1H и ^{13}C измерены на радиоспектрометрах: R - 22 (HITACHI-PERKIN-ELMER) с рабочей частотой 90 МГц, TESLA BS - 467, - 487, - 497 (60, 80 и 100 МГц), а также BRUKER WP - 80 (80 МГц) и WP - 250 (250 МГц) [1]. 4). Спектры УФ поглощения молекул измерены на спектрометре "SPECORD M-4030" (Германия). 5). Спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции - на спектрофлуориметре "SLM-4800S" (США). Квантовый выход флуоресценции (γ_{fl}) для всего ряда молекул измерялся относительно раствора эталона ($\gamma_{\text{fl}} = 0,22$). Время жизни флуоресценции (τ_{fl}) измерялось двумя методами: *фазовым* и *модуляционным*. 6). Для измерения генерационных характеристик источником накачки служили: эксимерный лазер «LAMBDA PHYSICS» (Канада) с длинами волн возбуждения $\lambda_{\text{exit}} = 308$ нм (XeCl*) и $\lambda_{\text{exit}} = 248,1$ нм (KrF*), и азотный лазер с $\lambda_{\text{exit}} = 337$ нм. 7). Квантовохимические методы ЛКАО-МО ССП p -КВ ЧПДП/S и ППП/S. Атомные потенциалы ионизации I_{μ} и сродство к электрону A_{μ} использовались для атомарных газов, а для растворов подбирались с учетом экспериментов по ЯМР и оптике. Компенсация эффектов кулоновской корреляции основана на методике

подбора калибровочного параметра - резонансного интеграла $\beta_{\mu\nu}$ [1].

НОВАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭНЕРГИИ С УЧЕТОМ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПО СПИНУ

Впервые в работах [1 - 12] предложена многоступенчатая модель дезактивации энергии возбуждения (ДЭВ) в многоатомных молекулах (рис. 1), в которой пространственное и электронное строение в основном состоянии, как и все типы электронно-возбужденных синглетных (S_i^* , СЭВС) и триплетных (T_j , ТЭВС) состояний (ЭВС) (в терминах: D_m дублетных и Q_n квартетных для иона).



МЕТОД БАЛАНСА НАСЕЛЕННОСТЕЙ

МЕТОД КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Рис. 1. (а) - Пятиуровневая модель работы оптического квантового генератора на сложных многоатомных соединениях (Ду-лазер) и процессы оптической (поглощение, наведенное поглощение и испускание (флуоресценция и фосфоресценция) и безизлучательной (колебательной и электронной) дезактивации энергии возбуждения (1'', 2'', 3'', 4'', 5'' - колебательная и 2', 3', 4' и 5' - внутренняя конверсии). (б) Новая квантовохимическая схема излучательных и безизлучательных переходов из нижнего рабочего флуоресцентного уровня S_i^* с промежуточными триплетными термами $\{n\}$ T_i ; $\{\Gamma_n\}$ (Γ_n) - ширины уровней активных колебаний за счет колебательной релаксации. Механизм интеркомбинационной (ИКК) и внутренней (ВК) конверсий из заселенных накачкой ЭВС каждого синглетного S_i^* и триплетных T_j через активные колебания $\{r_n\}$ промежуточных термов T_m и T_n ; $M_{01,02,03,\dots,0i}$ - матричные моменты электрического дипольного перехода; $\{l\}$ квазиконтинуум неактивных колебательных подуровней; V_n - матричные элементы СОВ, умноженные на факторы Франка-Кондона; \hat{V}_{nl} - матричные элементы оператора ангармонизма. Вертикальные стрелки - структура электронных переходов $S_1^* \rightarrow S_0$, $S_1^* \rightarrow S_i^*$, $T_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow T_j$, вызванные действием накачки [1]

СВЯЗЬ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ И ГЕНЕРАЦИИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Краткие физические основы люминесценции и генерации оптического излучения

Для квантовой частицы с тремя, четырьмя и пятью схемами уровней энергии колебательные параметры образуют единую систему [(соединение + раствор) + резонатор] и, поэтому, для активного элемента лазера справедливо соотношение:

$$K_{ampl}(\nu) \geq K_{lpr}^0 + \rho + K_{pu}^0 = K_p^0, \quad (1)$$

где $K_{amp}(\nu)$ и $K_{lpr}(\nu^{osc})$ коэффициенты усиления и внутримолекулярных потерь энергии накачки и генерации оптического излучения (ГОИ) возбужденными молекулами до акта испускания фотона на переходах $S_1^* \rightarrow S_i^*$ и $T_1 \rightarrow T_j$; ρ потери на рассеяние энергии генерации излучения в активной среде, $K_{pu}^0(\nu)$ коэффициент полезных потерь в резонаторе на частоте ν^{osc} рассчитанный на единицу длины резонатора, который может быть рассчитан из уравнения $K_{pu}^0(\nu) = 1/l \ln \sqrt{1/R_1 R_2} + \rho'$ (где R_1 и R_2 коэффициенты отражения покрытий входного и выходного зеркал резонатора, l длина рабочего вещества (стержня) ОКГ и ρ' характеризует все потери, кроме потерь при отражении от покрытий [1, 7].

В максимуме спектра флюоресценции молекулы (в общем случае на любой длине волны спектра) для трехуровневой модели ОКГ (синглетный уровень $n_1 - S_0$; триплетный уровень $n_2 - T_1$ и синглетный уровень $n_3 - S_1^*$) сечение вынужденного испускания (СВИ) может быть оценено по формуле [6 - 8]:

$$\sigma_{31}^{osc}(\nu) \cong \left(\frac{1}{8\pi n^2 c} \right) \left(\frac{1}{(\nu_{fl}^{max})^2 \Delta \nu_{fl} \tau_0} \right) = \left(\frac{1}{8\pi n^2 c} \right) \left(\frac{1}{(\nu_{fl}^{max})^2 \Delta \nu_{fl}} \right) p_{31} \cong \left(\frac{1}{8\pi n^2 c} \right) (\nu_{fl}^2 \Delta \nu)^{-1} k_{fl}, \quad (2)$$

где c скорость света в вакууме; ν_{fl}^{max} и $\Delta \nu_{fl}$ частоты в максимуме и полуширина полосы

флюоресценции $W_{fl}^{\nu}(\nu)$; n_r показатель преломления среды на частоте ν_i ; $p_{31} = 1/k_{fl} = 1/k_{31}$

вероятность распада S_1^* уровня и τ_0 радиационное время жизни флюоресценции (РВЖФЛ);

k_{fl} (k_{31}) константа скорости излучательного распада; $f(\nu) = W_{fl}^{\nu}(\nu)/h\nu$ спектральная

плотность квантовой интенсивности и $\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu$ - интегральный контур полосы

флюоресценции, нормированный к единице площади и χ_{31} предельный коэффициент

усиления, который определяется по измеренным спектрам флюоресценции [$W_{fl}^{\nu}(\nu)$]:

$$\chi_{31}(\nu^{osc}) = W_{fl}^{\nu}(\nu)/\nu^3 \quad (\text{Рисунки 2, 3}).$$

Отметим, что в работах [6 - 8] были получены полезные выражения для вероятностей излучательных (ИП) $p_{31} \approx \tau_{fl}/\gamma_{fl}$ и безизлучательных переходов (БИП):

$p_{32} = 1/k_{32} \approx \tau_{fl}/(1-\gamma_{fl})$ вероятность БИП в метастабильное триплетное T_1 состояние и

наименьшее время жизни флюоресценции (ВЖФЛ) и фосфоресценции (ВЖФФ): $\tau_{fl} = 1/\tau_{fl}^0$

и $\tau_{ph} = \gamma_{ph}/\gamma_T \tau_{ph}^0$, где τ_{fl}^0 , γ_{fl} , и γ_T РВЖФЛ, квантовый выход триплетов (КВТ) и флюоресценции (КВФЛ).

ВЖФЛ рассчитывается следующим образом

$$1/\tau_0 = 2,88 \times 10^{-9} \left(n_{fl}^3 / n_{abs} \right) \left[1 / (\tilde{\nu}_{fl}^{-3}) \right] \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\nu / \tilde{\nu}, \quad (3)$$

где n_{fl} и n_{abs} средние величины параметров коэффициента преломления в поле спектра

флуоресценции и на длине волны в спектре электронного поглощения соединения.

Низкотемпературная колебательная спектроскопия

Экспериментально установлено [1, 7], что наиболее высокочастотные и интенсивные комбинационные полосы (КР) в диапазоне частот $(1600-1630) \text{ см}^{-1}$ и $(1540-1534) \text{ см}^{-1}$ следует отнести к симметричным и антисимметричным типам (скелетных) колебаний валентных связей в бензольных, фурановых, тиофеновых, оксазольных и оксадиазольных циклах (двойные и одинарные: $=N-N=$, $=C-C=$, $=C-N=$, $>C=C<$), а в области частот $(988-1008) \text{ см}^{-1}$ к валентным деформационным колебаниям связей (B_{1U} , B_{2U} , B_{3U} тип) соответственно.

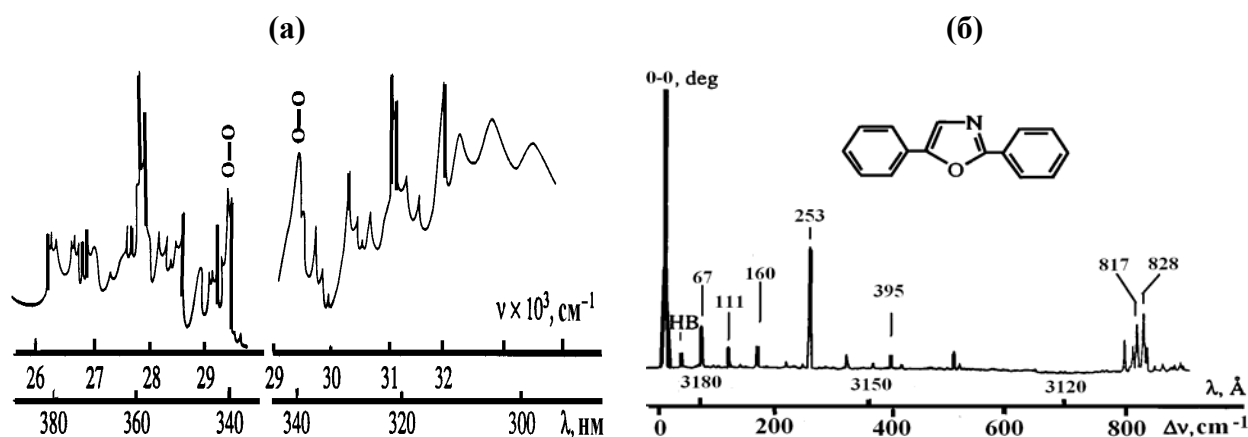


Рис. 2. (а) Спектр поглощения и возбуждения флуоресценции 1,4-ди(5-фенилоксазол-2)бензола (**POPOP**) в н-октано при 4,2К и $C = 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ с длиной волны $\lambda_{\text{exit}} = 370 \text{ нм}$. (б) Низкотемпературные спектры охлажденной струи молекулы 2,5-дифенил-1,3-оксазол (**POP**) при 4К

Таким образом, исследование абсорбционных и люминесцентных спектров органических соединений показало, что существует явление локализации энергии (ЛЭЭКВ) электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ), которое установлено экспериментально и проявляется в преимущественном вкладе в тонкой структуре широких полос УФ-поглощения или люминесценции ограниченного числа групп атомов в структуре молекулы от их общего числа (общее число колебаний $3N-6$) и только тех, на которых локализован основной процент избытка энергии возбуждения в ЭВС.

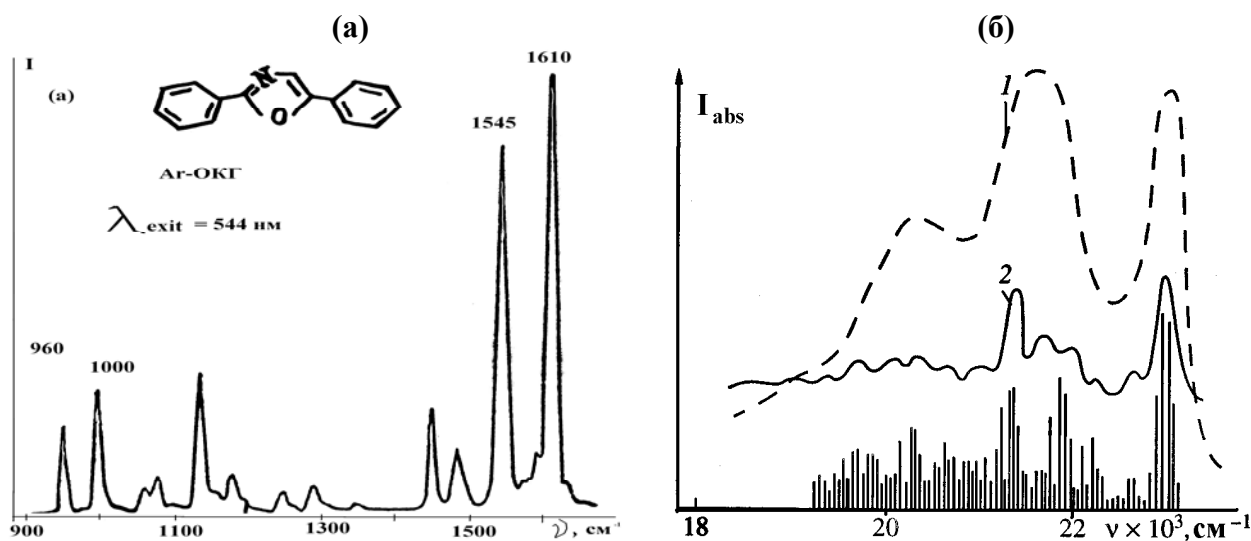


Рис. 3. (а) Фрагменты спектра спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) при возбуждении лазером с $\lambda_{\text{exit}} = 544,5 \text{ нм}$ (Ar) молекулы **POP** в порошке [1]. (б) Спектр флуоресценции дифенила (**PP**) в н-октано при

Генерационные характеристики соединений

Впервые в литературе была получена наиболее короткая длина волны генерации оптического излучения (ГОИ) в растворе диэтиленгликоля (ДиЭГ) для молекул: 2-фенилоксазол-5-карбоновой кислоты (*PO-COOH*) и метиловый эфир 2-фенилоксазол-5-карбоновой кислоты (*PO-COOCH₃*) с $\lambda_{osc}^{max} = 335$ нм и 344 нм, соответственно, но с высокой пороговой плотностью энергии накачки $E_{lp} = 8$ мДж/см² в растворе ДиЭГ при низких КВФЛ $\gamma_{fl} = 0,2$. В других менее вязких растворителях ГОИ отсутствовала [1 - 7].

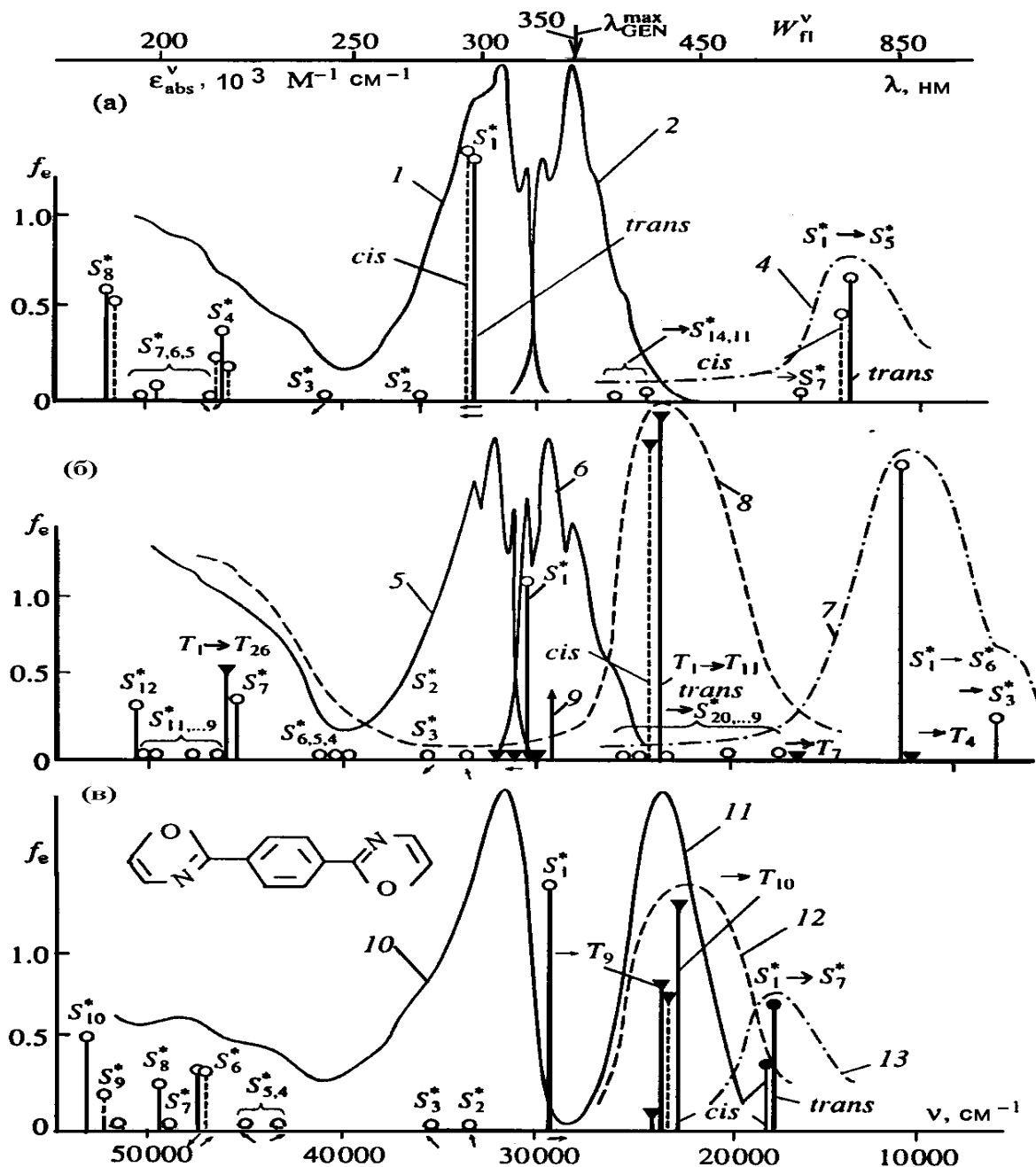


Рис. 4. Спектры УФ поглощения (1, 5, 10), флуоресценции (2, 6, 11) и реабсорбции - (4, 7, 13) $S_1^* \rightarrow S_1^*$ и $T_1 \rightarrow T_j$ (8, 12) для молекулы 1,4-фенилен-2,2-бисоксазол (ОРО) в растворе: а) этанол (1, 2), б) 1, 1, 2, 2'-трихлорэтанол (5, 6) и в) в смеси этанол+H₂SO₄ (10, 11); (14, 15, 16) - 0-0 переход (ППП/S и ЧПД/S); (3, 9) - полосы ГОИ

В средневолновой УФ области спектра наилучшие характеристики ГОИ получены для новой молекулы *1,4-фенилен-2,2'-бисоксазол* (**OPO**, соед. 28), которая ГОИ в большом числе растворителей с параметрами: $\lambda_{\text{osc}}^{\text{max}} = 340 - 400$ нм и $E_{\text{lp}} < 0,1 - 0,17$ мДж/см² при изменении КВФЛ $\gamma_{\text{fl}} = 0,71 - 0,93$ в разных растворителях, включая эквимольную смесь этанол+H₂O (рис. 10, 11 и 12). В растворах: *1,1',2,2'-трифлуоротрихлорэтанол* (*1,1,2,2-ТФТХЭ*) и этанол, характеристики ГОИ следующие - $\lambda_{\text{osc}}^{\text{max}} = 340$ нм и 350 нм, а $E_{\text{lp}} = 0,1$ и 0,14 мДж/см². Это лучше, чем для раствора *п-терфенила* (**PPP**, соед. 30) в этаноле - $\lambda_{\text{osc}}^{\text{max}} = 340$ нм и порог $E_{\text{lp}} = 0,25$ мДж/см². Выбор для **OPO** растворителя *1,1,2,2-ТФТХЭ* позволил осуществить гипохромный сдвиг полосы ГОИ $\lambda_{\text{osc}}^{\text{max}}$ на 10 нм при одновременном увеличении КВФЛ $\gamma_{\text{fl}} = 0,93$ и снижении порога $E_{\text{lp}} < 0,14$ мДж/см² (рис. 5 а) [1, 5].

При замене бензольного на фурановый и тиофеновый циклы, а также при переходе от бис- к соответствующим биоксазолам - *2,5-фенил-2,2'-бисоксазол* (соед. 29 - **OPO**) (рис. 13), *2,5-фурилен-2,2'-бисоксазол* (соед. 29 - **OFO**), *2,5-тиенилен-2,2'-бисоксазол* (соед. 30 - **OTO**) к **POO** (*2-фенил-2,5'-биоксазол*, соед. 25) (рис. 12), *2-(фурил-2)-2,5'-биоксазол* (соед. 26 - **FOO**), *2-(тиенил-2)-2,5'-биоксазол* (соед. 27 - **TOO**), одновременно с батохромным сдвигом полосы ГОИ $\lambda_{\text{osc}}^{\text{max}} = 350, 363, 390$ нм и 378, 367, 410 нм значение порога E_{lp} для растворов в этаноле увеличивается в ряду: 0,14; 0,33; 3,6 и 0,9; 0,73; 6,4 мДж/см², соответственно (рис. 5 а) [1].

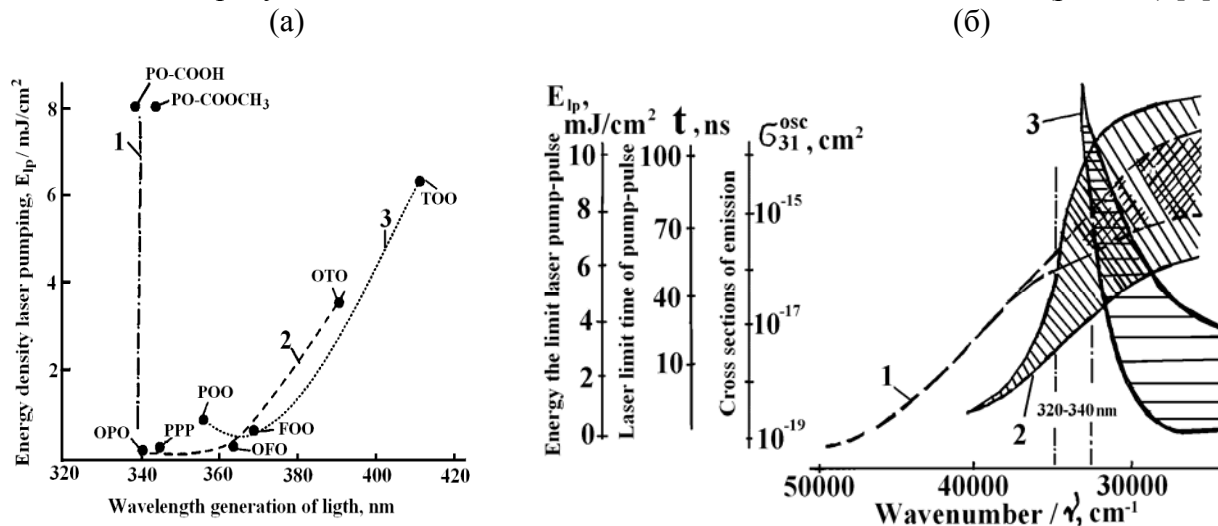


Рис. 5. (а) – Экспериментальные зависимости пороговой плотности энергии E_{lp} лазерного импульса в диапазоне длин волн 320 - 420 нм в растворах в рядах новых соединений и для различного числа и последовательности химических связей в молекулярной структуре одного или нескольких бензольных, фурановых, или тиофеновых циклов (штрих-пунктирная линия 1) молекулы **PO-COOH** и **PO-COOC₂H₅** (штрихпунктирная линия 1) в рядах N-, O-, S- фенил-, фурил-, и тиенил-бисоксазолов **OPO**, **OFO**, **OTO** (пунктирная линия 2), и в рядах N-,O-,S- фенил-, фурил-, и тиенил-биоксазолов **POO**, **FOO**, и **TOO** (пунктирная линия 3) и (б) Нелинейные зависимости сечений вынужденного испускания (пунктирная линия 1) и предельная длительность переднего фронта лазерного импульса накачки, t_{lp} (непрерывная линия 2), измеренные минимальные пороговые плотности энергии лазерного импульса E_{lp} (непрерывная линия 3) для "критического" интервала длин волн 320 - 340 нм в рядах новых соединений

Измерения показали, что для растворов в этаноле наименьшие значения порога P_{lp} получены для тех соединений, у которых в качестве центральных фрагментов в структуре использованы трициклические подсистемы с центральным бензольным циклом – **OPO** (*оксазол-фенил-оксазол*), **DPO** (*оксадиазол-фенил-оксазол*), **DPD** (*оксадиазол-фенил-оксадиазол*) и для которых значения $P_{\text{lp}} = 2,2 - 2,7$ мВт/см². При наличии в структуре крайнего тиофенового цикла значения $P_{\text{lp}} = 3,2 - 3,8$ мВт/см², но для фрагментов с центральным тиофеновым циклом либо **OTO** (*оксазол-тиазол-оксазол*), либо **DTO** (*оксадиазол-тиазол-оксазол*), либо **DTD** (*оксадиазол-тиазол-оксадиазол*) сильно увеличиваются $P_{\text{lp}} = 4,8 - 5,4$ мВт/см² [1, 7, 8].

КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛНОЙ СИСТЕМЫ ЭВС

Энергии и вероятности электронных переходов

В методах ЛКАО-МО ССП КВ ЧПДП/S используются следующие выражения для электронных конфигураций и энергий синглетных и триплетных ЭВС, относительно энергии основного состояния многоатомных молекул [7 - 12]:

$${}^S E_{ik} = \varepsilon_k - \varepsilon_i - J_{ik} + 2A_{ik} \quad \text{и} \quad {}^T E_{ik} = \varepsilon_k - \varepsilon_i - J_{ik}, \quad (4)$$

где интегралы кулоновского J_{ik} и обменного взаимодействий A_{ik} .

Используется следующее выражение для квадрата матричного элемента (МЭ) любой мультиплетности [7]:

$$\left| \left\langle S_1^* \left| \hat{M}_\mu \right| S_0 \right\rangle \right|^2 = \sum_\mu \left| \hat{M}_\mu D_{\mu\mu}^{0S_1^*} \right|^2 = \sum_\mu \left| \hat{M}_\mu \Delta\rho_{\mu\mu}^{0S_1^*} \right|^2, \quad (5)$$

где $D_{\mu\mu}^{0S_1^*}$ - диагональный элемент матрицы D^{0n} и $\Delta\rho_{\mu\mu}^{0i}$ матрица электронной плотности.

В общем случае энергия перехода в любое ЭВС может быть выражена через оператор электрического дипольного перехода $\hat{M}_{\mu\nu}$ и матрицу электронной плотности $\Delta\rho_{\mu\nu}^{0i}$ следующим образом:

$$\Delta E_{oi} = S_p \hat{M}_{\mu\nu} \Delta\rho_{\mu\nu}^{0i}, \quad (6)$$

где структура переходной матрицы полной электронной плотности выражается через коэффициенты разложения МО по ЛКАО в методе ЧПДП/S следующим образом []:

$$D_{\mu\nu}^{0i} = \frac{1}{2} \sum_j \sum_p \bar{X}_{j \rightarrow p}^i \bar{X}_{j \rightarrow p}^i \left[(C_{p\mu}^i C_{j'\mu}^f + C_{p\nu}^i C_{p\mu}^f) \delta_{jj'} - (C_{j\mu}^i C_{j\nu}^f + C_{j\nu}^i C_{j\mu}^f) \delta_{pp'} \right]. \quad (7)$$

где $C_{p\mu}^i, C_{j'\mu}^f$ - коэффициенты разложения матрицы МО по ЛКАО методом ЧПДП/S.

Спин-орбитальное взаимодействие

Проведен расчет и изучены селективные каналы спин-орбитального взаимодействия (СОВ), а также рассчитаны константы скорости (синглет-триплетных) ИКК между ними с учетом всех типов взаимодействующих в системах СЭВС и ТЭВС (S_i^* и T_j) (рис. 1). Рассмотрено изменение флуоресцентных характеристик молекул в квазигомологических рядах: 1) при перестановке поли- или гетероциклов одной или разной электронной природы, либо заместителей в структуре, 2) при замене атома углерода на азот и серу, 3) при изменении частоты следования импульсов энергии возбуждения [10 - 11].

Для большинства многоатомных молекул ЭВС могут быть как синглетными, так и триплетными ($S = 1, \hat{S}_Z = 0, (+/-)1$). Нижнее триплетное ЭВС под действием спин-орбитального (СОВ) и спин-спинового (ССВ) взаимодействий во внешнем магнитном поле расщепляется по энергии на три подуровня по S_Z и оператор СОВ (\hat{H}_{S0}) имеет вид:

$$\hat{H}_{S0} = (1/2c^2) \sum_q \sum_i Z_q / r_{qi}^3 (\ell_{iq} \cdot S_i^*), \quad (8)$$

где c - скорость света в вакууме, Z_q - эффективный заряд ядра q , r_{qi} - расстояние между ядром и электроном i , \hat{l}_{iq} и \hat{S}_i - операторы орбитального и спинового моментов электрона (произведение $(\ell_{iq} \cdot S_i)$ скалярное для векторных операторов).

Для случая взаимодействия синглетной возбужденной конфигурации S^*_{1k} (переход электрона с i -й орбитали конфигураций основного S_0 состояния - ВЗМО, на вакантную k -ю орбиталь - НСМО) с учетом правил отбора операторов проекций спинового момента на ось z равными: 0 и $(+/-)1$ и после интегрирования по спиновым переменным и по координатам одного электрона получим [7, 10]:

$$\left\langle S^*_{ik} \left| \hat{H}_{SO} \right| T_{ik}^{OZ} \right\rangle = - \left\langle k \left| H_{SO}^Z \right| k' \right\rangle, \quad (9)$$

$$\left\langle S^*_{ik} \left| \hat{H}_{SO} \right| T_{ik}^{+1} \right\rangle = 1/\sqrt{2} \left\langle k \left| H_{SO}^X \right| k' \right\rangle + i/\sqrt{2} \left\langle k \left| H_{SO}^Y \right| k' \right\rangle, \quad (10)$$

$$\left\langle S^*_{ik} \left| \hat{H}_{SO} \right| T_{ik}^{-1} \right\rangle = 1/\sqrt{2} \left\langle k \left| H_{SO}^X \right| k' \right\rangle - i/\sqrt{2} \left\langle k \left| H_{SO}^Y \right| k' \right\rangle, \quad (11)$$

где, например, оператор $\hat{H}_{SO}^z = 1/4c^2 \sum_q Z_q / r_{iq}^3 \hat{l}_{iqz}$, \hat{l}_{iqz} - оператор проекции орбитального момента на ось z .

С учетом факторизации пространственных и спиновых функций матричные элементы (МЭ) оператора \hat{H}_{SO} будут определяться следующими уравнениями [10, 12]:

$$\left\langle S^*_k \left| \hat{H}_{SO} \right| T_m^0 \right\rangle = i/2 \sum_A \xi_A \left[\sum_{n \nu} \left(C_{ux}^A C_{xy}^A - C_{ny}^A C_{vx}^A \right) \cdot I - \sum_{w l} \left(C_{wx}^A C_{ey}^A - C_{wy}^A C_{ex}^A \right) \cdot J \right], \quad (12)$$

$$\left\langle S^*_k \left| \hat{H}_{SO} \right| T_m^{\pm 1} \right\rangle = 1/2\sqrt{2} \sum_A \xi_A \left[\sum_{n \nu} \left(C_{nx}^A C_{vx}^A - C_{nz}^A C_{vx}^A \right) I - \sum_{w l} \left(C_{wx}^A C_{lx}^A - C_{wz}^A C_{lx}^A \right) \cdot J \pm i \left\{ \sum_{n \nu} \left(C_{ny}^A C_{vz}^A - C_{vz}^A C_{vy}^A \right) \cdot I - \sum_{w l} \left(C_{l-n}^A C_{lz}^A - C_{wz}^A C_{ly}^A \right) \cdot J \right\} \right], \quad (13)$$

где параметры:

$I = \sum_l \left(C_{l-n}^k C_{l-v}^m - C_{l-v}^k C_{l-n}^m \right)$ и $J = \sum_w \left(C_{w-n}^k C_{l-v}^m - C_{l-n}^k C_{w-n}^m \right)$ и w, l индексы для ВЗМО в S_0 и

n, ν индексы для НСМО; C_{nx}, C_{vy} - коэффициенты разложения МО по ЛКАО, C^k, C^m - коэффициенты разложения по КВ k -го СЭВС и m -го ТЭВС, суммирование по A учитывает атомы, имеющие p -АО, в методе ЧПДП/S.

В одноцентровом приближении МЭ СОВ \hat{H}_{SO} [7, 10]:

$$\left| \left\langle S_i^* \left| \hat{H}_{SO} \right| T_j^\alpha \right\rangle \right|^2 = \sum_{\mu \lambda k} \xi_{\mu k}^2 \cdot \sum L_{\lambda k}^f \cdot \Delta \rho_{\lambda k}^{S_i^* T_j}, \quad (14)$$

где μ, λ, k - атомные орбитали, $L_{\lambda k}^f$ - оператор орбитального углового момента k -го электрона, ξ_A - константа спин-орбитальной связи атома A (например, для атома азота $\xi_\mu =$

70 см⁻¹, d - атома серы $\xi_\mu = 73$ см⁻¹), $\Delta\rho_{\lambda k}^{S_i^* T_j}$ - k -й элемент матрицы изменения ЭП для ИКК между нижними и верхними синглетными S_i^* - с промежуточными триплетными ЭВС T_j^α , который при одноэлектронном переходе выражается через коэффициенты разложения молекулярных орбиталей (МО) по линейной комбинации атомных орбиталей (АО).

Для переходов при ИКК между ЭВС разной орбитальной природы $\pi\pi^*$ и $n\pi^*$ типов выражение (14) может быть представлено в следующем виде:

$$\left\langle S_{n\pi^*}^* \left| \hat{H}_{SO} \right| T_{\pi\pi^*} \right\rangle = -iC_{k'n} b \cdot \xi / 2, \quad (15)$$

Высоковозбужденные ЭВС часто имеют смешанную орбитальную природу: [$\pi\pi^*$ и $\pi\sigma^*$ ($\sigma\pi^*$) и $n\pi^*$ ($\sigma^*n\pi$), $\sigma\sigma^*$ и $n\pi^*$ ($\sigma\pi^*$) - типов] (Рис. 1 и 5). Поэтому рассчитанные значения МЭ операторов СОВ \hat{H}_{SO} отличны от нуля. При этом значения \hat{H}_{SO} между ЭВС разной орбитальной природы ($\pi\pi^*$, $n\pi^*$ и $\sigma\pi^*$ -типов) более чем в тридцать раз превышают для ЭВС S_i^* и T_j одинаковой орбитальной природы [1].

Факторы Франка-Кондона пропорциональны константам спин-орбитальной связи ζ_μ , характеризующей различие равновесных значений k -х нормальных координат в каждом i -м или j -м ЭВС. Для многоатомных соединений параметр ζ_μ может быть определен из колебательной структуры полос УФ поглощения молекул (люминесценции) при 77 или 4К (Рис. 2 (а) и 3 (б)). Эксперименты показали, что для сходных по структурным параметрам молекул параметр: $\zeta_\mu = 2 - 2,5$ для валентных колебаний $=C=O$ группы ($S_{n\pi^*}^* \rightarrow S_0$ и $T_{n\pi^*}^* \rightarrow S_0$ - переход) и $\zeta_\mu = 1 - 1,5$ для валентных колебаний $=C-C=C-$ связей бензольных циклов ($T_{\pi\pi^*}^* \rightarrow S_0$ переход) [1 - 8]. Установлено, что тонкая электронно-колебательная структура полос УФ поглощения и флуоресценции $\pi\pi^*$ - типа характеризуется наиболее интенсивной прогрессией соответствующей колебаниям углеродного скелета молекулы $\nu'' = 900$ см⁻¹ (для бензольного цикла) и 14000 см⁻¹ (для гомологов бензола) [9 - 12].

Сила осциллятора $f_{T_k \rightarrow S_0}^e$ фосфоресцентного перехода ($T_1 \rightarrow S_0$) выражаются через МЭ СОВ следующими соотношениями:

$$f_{T_k \rightarrow S_0}^e = \sum_k f_{S_k^* \rightarrow S_0} \frac{{}^3E_n \left\langle S_k^* \left| \hat{H}_{SO} \right| T_n^\alpha \right\rangle}{\left| {}^1E_k \left[{}^3E_n - E_k \right] \right|^2}, \quad (11)$$

Радиационное время жизни фосфоресцентного (T_1) состояния рассчитывается в соответствии со следующими соотношениями:

$$\tau_{ph}^0 = 1.5 \frac{\left| E_{S_i^*} - E_{T_1} \right|}{\left| \left\langle S_i^* \left| \hat{H}_{SO} \right| T_1 \right\rangle \right|^2} \times \nu_{S_i^*} / \nu_{T_1}^3 \times 1 / f_{S_0 \rightarrow S_i^0} = \tau_{ph}^{\text{exp}} (1 - \tau_{fl}) / \gamma_{ph} = \frac{4,5}{f_{T_1 \rightarrow S_0}^e ({}^3E_1)^2}, \quad (12)$$

где E_{T_i} , E_{T_k} и $E_{S_k^*}$ - энергии T_1 , T_k и S_k^* ЭВС, $\left\langle S_i^* \left| \hat{H}_{SO} \right| T_1 \right\rangle$ - МЭ СОВ, а $(E_{S_i^*} - E_{T_1})$ - разность энергий между взаимодействующими S_i^* и T_j ЭВС, $\nu_{S_i^*}$, $\nu_{T_1}^3$ и $f_{S_0 \rightarrow S_i^0}^e$ - частоты и

силы осцилляторов переходов $S_0 \rightarrow S_i^*$ и $T_1 \rightarrow S_0$, τ_{ph}^{exp} и γ_{fl} и γ_{ph} - экспериментальные: ФЖФЛ, КВФЛ и КВФФ.

Константа скорости внутренней конверсии

Основной вклад в константу скорости внутренней конверсии $k_{вк}$ для переходов между ЭВС $\pi\pi^*$ - и $\sigma\sigma^*$ - типов в молекулы дают МЭ, которые включают производные по координатам валентных колебаний =C-H связей в структуре соединения (прототирующие моды). Колебания =C-H связей обладают наибольшей ангармоничностью и наибольшей частотой среди всех колебаний активных в оптическом спектре молекулы [7, 11, 12]. Пренебрегая дисперсией частот валентных колебаний =C-H связей (это справедливо при малых n , и сильно уменьшается с ростом n) выражение для константы $k_{вк}$ (c^{-1}) должно быть преобразовано к виду:

$$k_{вк} = 10^{15} E_{if}^{-2} \sum_{\nu, \{n\}} |C_{\nu i} \cdot C_{\nu f}|^2 \langle 0 | \partial / \partial x_{\nu} | n \rangle \prod_{\nu' \neq \nu} |\langle 0 | n_{\nu'} \rangle|^2, \quad (13)$$

где E_{if} - разность энергий электронных термов i и j (эВ), суммирование по ν включает все связи =C-H в молекуле; $C_{\nu i}$ и $C_{\nu f}$ - коэффициенты разложения π - орбиталей (заселенность π - орбиталей различна в ЭВС $|i\rangle$ и $|f\rangle$) и x_{ν} - координата валентных колебаний =C-H связей.

Установлено, что произведение $\prod_{\nu' \neq \nu} |\langle 0 | n_{\nu'} \rangle|^2$ по параметру ν' в формуле (13) соответствует тем колебаниям молекулы, характеристики которых отличаются в ЭВС $|i\rangle$ и $|f\rangle$ (акцептирующие моды).

Константа скорости синглет-триплетной интеркомбинационной конверсии

Результаты квантовохимических расчетов позволили выделить в системах ЭВС разные каналы ИКК для ГОИ молекул, которые различаются по константам скорости k_{ST} на один-три порядка величины до 10^{-13} с [7, 11, 12].

Для ВК константа скорости $k_{вк} = 10^{15} - 10^{13}$ c^{-1} и для ИКК $k_{ST} = 10^{15} - 10^7$ c^{-1} , но для флуоресценции (S^*_1 , нижнее синглетное ЭВС) $k_{fl} = 10^9 - 10^6$ c^{-1} и для фосфоресценции (T_1 , нижнее триплетное ЭВС) от $k_{ph} = 10^6$ c^{-1} до (1 - 10) с. Даже если константа скорости ВК $k_{вк} < 10^{-13}$ с, то при использовании накачки с длительностью импульса сравнимой с ВЖФЛ S^*_1 ЭВС (или больше) уже не достаточно рассматривать только трехуровневую модель, для которой заселены только три уровня: S_0 (основное состояние) и ЭВС - S^*_1 и T_1 . Вследствие наличия разных каналов СОВ и эффективности действия механизмов ИКК и ВК за времена $t = 10^{-15} - 10^{-13}$ с заселяются не только нижние ЭВС (S^*_1 и T_1), но и с большей скоростью промежуточные типы СЭВС и ТЭВС (S^*_i и T_j).

Поэтому для расчета полной константы скорости ИКК в работах [7] предложена модифицированная формула в виде:

$$k_{ST} = \sum_{j=1}^m k_{S_i^* \approx T_j} \approx (10^{-8} - 10^{-12}) \left| \left\langle S_i^* \left| \hat{H}_{S_0} \right| T_j^{\alpha} \right\rangle \right|^2 e^{-0,25(1/\hbar)\Delta E_{S_i^* \approx T_j}^{0,4}}, \quad (14)$$

где $\Delta E_{S_i^* \approx T_j}$ - энергетический интервал между нижним ЭВС S^*_i и промежуточными триплетными T_j . Поэтому в эмпирической формуле (14) требуется поставить значение

$k_{ST} = \sum_{j=1}^m k_{S_i^* \approx T_j} \alpha$, численные значения которой находятся в зависимости от характера локализации матриц ЭП на атомах в S_i^* и T_j ЭВС.

Полные схемы ЭВС, структура многоступенчатых переходов и фотоионизация в квантовохимической модели молекулы 1,4-фенилен-2,2'-бисоксазол

Если органические молекулы возбуждены UV импульсом источника с энергией фотона $> 3-4$ eV, то в спектрах синглетных и триплетных ЭВС до акта испускания фотона в системах ЭВС и в соответствии с правилами отбора по орбитальной симметрии возникают безизлучательные (БИП) многоступенчатые электронные переходы, которые играют доминирующую роль в формировании характеристик ГОИ и процесса фотоионизации [1 - 8].

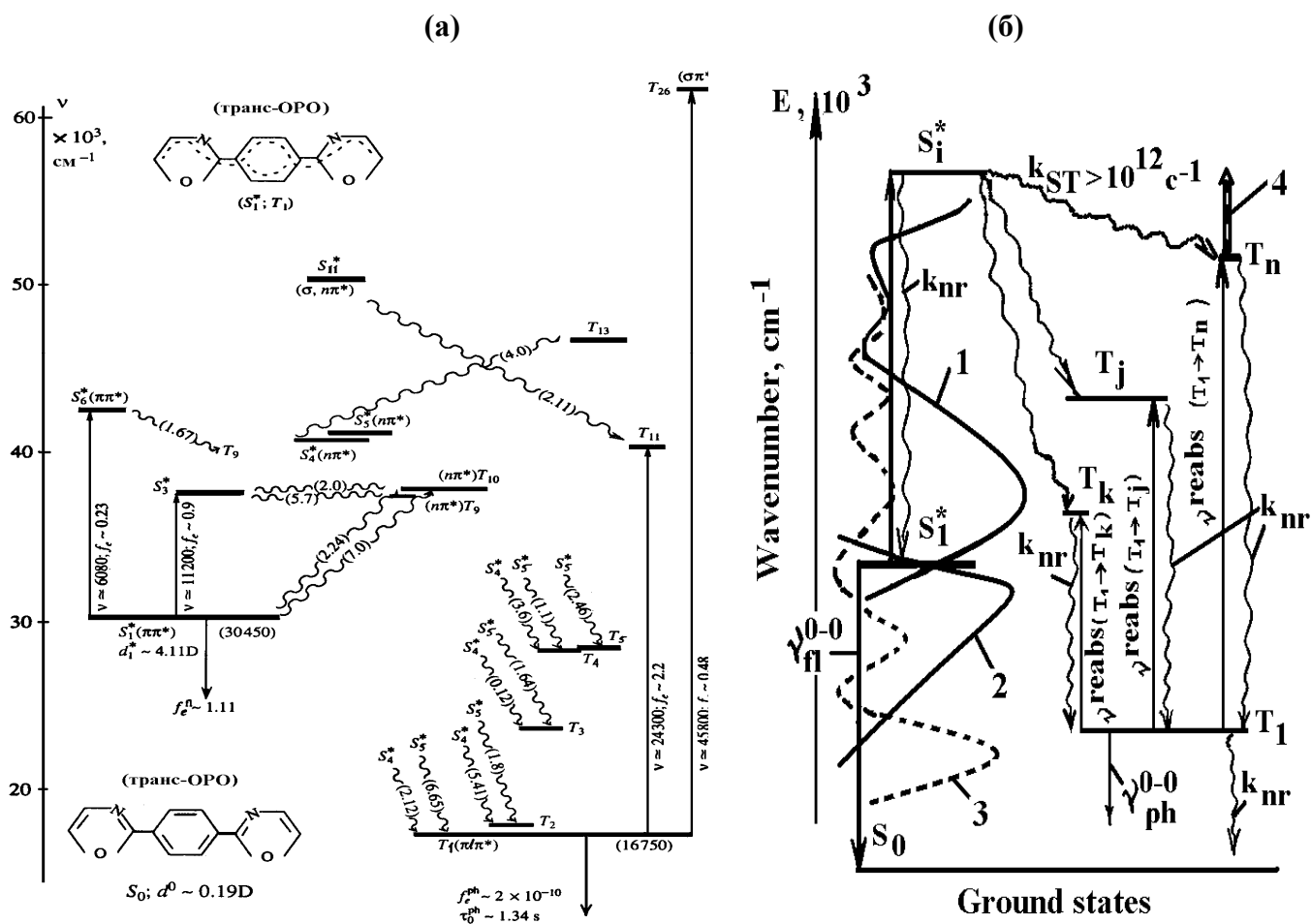


Рис. 6. Полные схемы S_i^* и T_j ЭВС ($\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ типов) для (а) молекулы 1,4-фенилен-2,2'-бисоксазола (ОРО) полученные методом ЛКАО-МО ССП КВЧПДП/С. Числами на линиях указаны частоты (ν) и (f^0) силы осцилляторов переходов $S_0 \rightarrow S_i^*$, $S_1^* \rightarrow S_0$, $S_1^* \rightarrow S_i^*$ и $T_1 \rightarrow T_j$, $T_1 \rightarrow S_0$. (б) Схема последовательности синглетных безизлучательных переходов и формирования механизма многоступенчатой фотоионизации (4) молекул при электронно-колебательном возбуждении триплет-триплетных переходов $T_1 \rightarrow T_j$. Первоначально возбуждаются электронно-колебательные синглет-синглетные переходы $S_1^* \rightarrow S_i^*$, вследствие которых заселяются высоковозбужденные состояния (S_i^*), а затем осуществляется интеркомбинационная конверсия (k_{ST}) с промежуточными триплетными T_j состояниями и внутренняя конверсия (k_{nr}) вниз $T_1 \approx T_j$ за время меньше, чем 10^{-13} с. (1) – спектр поглощения, (2) – спектр флуоресценции, (3) – спектр наведенного триплет-триплетного поглощения ($T_1 \rightarrow T_j$), (4) – адиабатический электронный переход в фотоионизационный квазиконтинуум

В новых комплексах программ для методов ЛКАО-МО ССП КВ ЧПДП/С для всех молекул в рядах появилась возможность в диапазоне частот (100000 - 3000) cm⁻¹ одновременно рассчитать положение спектров электронного поглощения (переходы $S_0 \rightarrow S_i^*$) и наведенного накачкой перепоглощения, широкие полосы которых формируются

характеристиками переходов $S_1^* \rightarrow S_i^*$ и $T_1 \rightarrow T_j$ (рис. 5, 6 и 7) до акта испускания света.

С данными ЭКВ переходами до акта испускания света в системах ЭВС связывается наличие высокой скорости нарастания наведенных активных потерь в молекуле, даже при значениях КВФЛ = 1,0 и сечений вынужденного испускания (СВИ) $\sigma_{\text{reabs}}^{S-S} = 10^{15} \text{ см}^2$. [1 - 5]. Величины сечений в спектрах наведенного накачкой поглощения $\sigma_{\text{reabs}}^{S-S}(v^{\text{exit}})$ и $\sigma_{\text{reabs}}^{T-T}(v^{\text{exit}})$ и $\sigma_{\text{reabs}}^{S-S}(v^{\text{osc}})$ и $\sigma_{\text{reabs}}^{T-T}(v^{\text{osc}})$ определяются только по коэффициентам экстинкции в спектрах $S_1^* \rightarrow S_i^*$ и $T_1 \rightarrow T_j$ перепоглощения на длинах волн накачки и ГОИ.

В самом общем случае на параметры ГОИ соединений оказывают влияние пять основных вариантов относительного расположения спектров поглощения, флуоресценции (усиления) и наведенного поглощения. Отметим, что даже если заселение T_j состояний при ИКК происходит, минуя рабочий S_1^* синглетный уровень, то основным фактором, определяющим способность соединения ГОИ на вынужденных переходах $S_1^* \rightarrow S_0$, является относительное либо разнесение либо перекрывание в спектре ЭВС полос предельного усиления и наведенного $T_1 \rightarrow T_j$ поглощения. Поэтому, ГОИ может быть всегда получена даже для тиофенсодержащих соединений при низком КВФЛ $\gamma_{fl} = 0,36$, а также для монозамещенных бициклических соединений **PO-COOH** или **PO-COOCH₃** с КВФЛ $\gamma_{fl} = 0,2$ [1 - 3] (рис. 5 а).

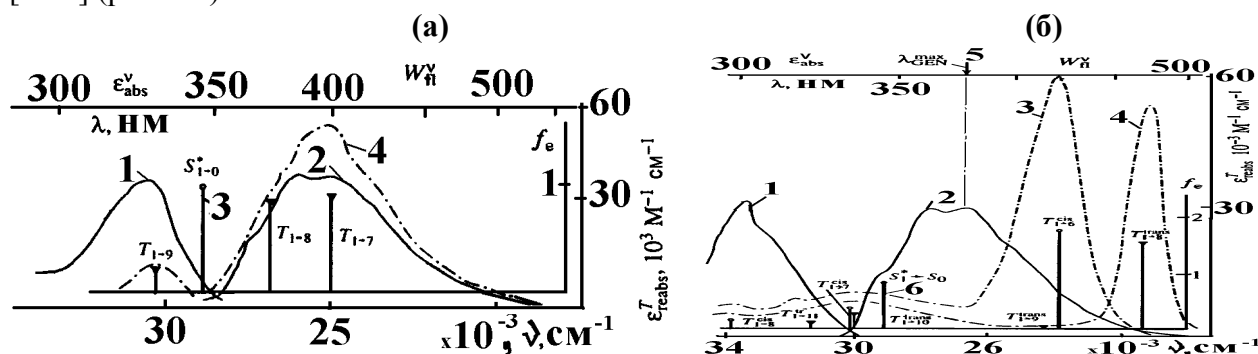


Рис. 7. (а) Спектры: (1) УФ поглощения (ϵ^v_{abs}), (2) - флуоресценции (W_n^v) и (4) - триплет-триплетного поглощения ($T_1 \rightarrow T_{8,7,6,9,10,11}$ переходы) ($\epsilon^v_{\text{reabs}}$) для молекулы 2'-тиенил-2,5'-биоксазол (**TOO**) в растворе этанола, (6) и (3) частота 0-0 электронного $S_1^* \rightarrow S_0$ перехода (метод ЧПДП/С). (б) Спектры (1) УФ поглощения (ϵ^v_{abs}), (2) - флуоресценции (W_n^v) и триплет- триплетного поглощения ($T_1 \rightarrow T_{8,7,6,9,10,17}$ переходы) ($\epsilon^v_{\text{reabs}}$) для цис- (3) и транс- (4) изомеров молекулы 2'-фенил-2,5'-биоксазол (**POO**) в растворе этанола и (5) - спектр ГОИ

Это подтвердил эксперимент по получению наименьшей пороговой плотности энергии накачки для молекулы 1,4-фенилен-2,2'-бисоксазол (**OPO**) (с эквивалентными группами атомов в структуре) в растворе этанола при возбуждении лазером с длинами волн 308 и 248 нм (возбуждение в высокие ЭВС) (рис. 5) [1, 5 - 7].

АБСОЛЮТНЫЙ КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПРЕДЕЛЬНАЯ ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ФРОНТА ИМПУЛЬСА НАКАЧКИ

Из результатов квантовохимических исследований в моделях ЛКАО-МО ССП КВ ЧПДП/С и ПППДП/С рядов многоатомных молекул следует, что можно определить величину абсолютного КВФЛ (γ_{fl}) или КВФФ (γ_{ph}) из схемы БИП и ИП переходов по величинам констант скоростей ИКК ($\sum_i k_{ST}$) и ВК ($\sum_i k_{BK}$), которые при внутримолекулярных релаксационных процессах между всеми типами ЭВС молекул сильно отличаются по скоростям (вследствие различной заселённости отличных по орбитальной природе термов) и при отсутствии влияния любых внешних факторов среды [7]. В монографии [1] предложены следующие формульные соотношения:

$$\gamma_{fl} = k_{S_1^* \rightarrow S_0} \left(k_{S_1^* \rightarrow S_0} + k_{S_1^* \approx S_0} + \sum_{i=1, j=1}^{n, m} k_{S_i^* \approx T_j} \right), \quad (15)$$

$$\gamma_{ph} = k_{T_1 \rightarrow S_0} \sum_{i=1, j=1}^{n, m} k_{S_i^* \approx T_j} \left(k_{S_1^* \rightarrow S_0} + k_{S_1^* \approx S_0} + \sum_{i=1}^n k_{S_1^* \approx T_m} \right) \left(k_{T_1 \rightarrow S_0} + k_{T_1 \approx S_0} + k^*(T_1 \rightarrow T_j) \right), \quad (16)$$

где $k_{S_1^* \rightarrow S_0}$ и $k_{T_1 \rightarrow S_0}$ - константы скорости флуоресценции и фосфоресценции, $\sum_{i=1, j=1}^{n, m} k_{S_i^* \approx T_j}$ - суммарная константа скорости ИКК между всеми типами СОВ S_i^* и T_j ЭВС, $k^*(T_1 \rightarrow T_j)$ - эмпирическая константа, численное значение которой зависит от эффективности фотоионизации, $k_{S_1^* \approx S_0}$ и $k_{T_1 \approx S_0}$ - константы скорости БИП из нижних S_1^* и T_1 ЭВС.

Установлено, что эффективность поглощения энергии накачки и перепоглощения энергии ГОИ, зависит от скоростей ВК и ИКК между нижними и высоковозбужденными синглетными и триплетными ЭВС. Поэтому, предложено рассчитывать требуемую длительность фронта импульса накачки (крутизну) по следующей формуле, которая характеризует влияние наведенных накачкой активных потерь на частотах накачки и ГОИ, с использованием измеренных и квантовохимически рассчитанных спектрально-флуоресцентных характеристик [1]:

$$t_{lp} \leq \frac{2}{\sum_i k_{ST}} \left\{ \left[\frac{\sigma_{31}^{gen}(v^{osc}) - \sigma_{3SS}^{reabs}(v^{osc})}{\sigma_{2TT}^{reabs}(v^{osc})} \right] - \left[\frac{\sigma_{13}^{abs}(v^{exit}) - \sigma_{3SS}^{reabs}(v^{exit})}{\sigma_{2TT}^{reabs}(v^{exit})} \right] \right\}, \quad (17)$$

где $\sigma_{31}^{gen}(v^{osc})$, $\sigma_{3SS}^{reabs}(v^{osc})$ и $\sigma_{2TT}^{reabs}(v^{osc})$ СВИ и сечения наведенного поглощения на длине волны ГОИ, а также сечения $\sigma_{13}^{abs}(v^{exit})$, $\sigma_{3SS}^{reabs}(v^{exit})$ и $\sigma_{2TT}^{reabs}(v^{exit})$ на длине волны накачки.

Установлено, что требуемое t_{lp} изменяется в диапазоне от 100 фс до 100 мкс [1, 7, 12]. Показано, что увеличение влияния наведенного синглет-синглетного или триплет-триплетного до акта испускания света поглощения в канале накачки всегда должно приводить к уменьшению t_{lp} . Методами квантовой химии найдено, что в нижних S_1^* и T_1 ЭВС активные осцилляторы (химически связанные группы атомов в структуре соединения) при делокализации энергии возбуждения когерентны как с полем накачки и ГОИ, так и между собой [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, характеристики ЭВС: абсолютный КВФЛ и ВЖФЛ и ВЖФФ, коэффициент преломления и дисперсия среды, модовый режим, диапазон перестройки и порог ГОИ, механизмы фотоионизации, термодеструкции и величина колебательного разогрева, а также сближение по величинам констант скоростей нарастания коэффициента усиления и наведенных накачкой активных потерь в ЭВС молекул и другие параметры нелинейно зависят от свойств накачки в разных средах. Показано, что:

1). Впервые в рамках одного исследования получены фундаментальные закономерности, связывающие изменение спектро-энергетических свойств и характеристик электронно-возбужденных состояний и перекрестных переходов при разных типах накачки, а также строение рядов N-, O-, S- гетероароматических молекул в разных средах с

характером сверхтонкого электронно-ядерного взаимодействия в основном состоянии.

Это позволило установить как и какие тонкие преобразования пространственного и электронного строения соединений в рядах и разных средах влияют на локализацию полной электронной плотности на ядрах в основном состоянии, а также между параметрами накачки и структурой делокализации электронно-колебательного возбуждения в каждом из синглетных и триплетных ЭВС и многоступенчатых переходов.

2). Разработаны физические основы спектрально-расчетного метода, с помощью которого стало возможным оптимизировать геометрическое строение и требуемые спектро-энергетические и генерационные свойства соединений и их комплексов. В основу метода положена установленная методами квантовой химии связь между методами оптики и ядерного магнетизма в различных средах и при разных параметрах накачки.

4). Найдены “оптимальные” структуры молекул – три- и пентациклические *фенил-, фурил-, тиенил- бисазолы*, для которых полученные изменения спектрально-флуоресцентных характеристик позволяют прогнозировать ряды соединений с соответствующими длинами волн поглощения, флуоресценции и фосфоресценции в широком спектральном диапазоне под любой известный источник УФ накачки без изменения соотношения ($KVFL/VJFL = \gamma_{fl}/\tau_{fl}$).

5). При увеличении числа циклов в структуре от двух до трех для соединений с новым типом химической структуры би- и бисоксазолов начиная с длин волн $320 \div 330$ нм, в УФ области спектра получено заметное улучшение спектрально-флуоресцентных и генерационных характеристик: KVFL и KVFF, сечений поглощения и вынужденного испускания.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращения:

ЭВС - электронно-возбужденные состояния;

ГОИ – генерация оптического излучения;

KVFL – квантовый выход флуоресценции

KVFF – квантовый выход фосфоресценции;

VJFL и VJFF – время жизни флуоресценции и фосфоресценции;

СВИ – сечение вынужденного испускания;

ЯМР 1H и ^{13}C - ядерный магнитный резонанс для ядер водорода и углерода;

ИК – инфракрасное поглощение;

РРС (КРС) – рамановское (или комбинационное) рассеяние света;

Индексы:

fl – флуоресценция;

ph - фосфоресценция;

вк- внутренняя конверсия;

ST – интеркомбинационная конверсия;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Обухов А.Е.** Спектроскопия основного и возбужденных состояний многоатомных соединений в разных условиях. Москва: Изд-во “Спутник+”, 2010. 274 с. (ББК 22.344. О-26. ISBN 978-5-9973-0657-1.).

2. **Обухов А. Е.** Фотопроцессы, строение, структура возбужденных электронных состояний в рядах сложных гетероароматических молекул // Известия РАН. Сер. физ. 1992. Т. 56. №. 9. С. 210 - 224.

3. **Обухов А.Е.** Возбужденные электронные состояния и генерация излучения в рядах сложных многоатомных молекул //Квантовая электроника. 1992. Т. 19. №. 12. С. 1164 - 1171.

4. **Обухов А.Е.** Возбужденные состояния, строение и генерация УФ излучения в рядах сложных молекул // Оптика и спектроскопия. 1993. Т. 74. № 2. С. 257 265.

5. **Обухов А.Е.** Возбужденные состояния, фотофизические свойства и структура переходов сложной молекулы 1,4-фенилен-2,2'-бисоксазол // Квантовая электроника. 1993. Т. 20. №. 9. С. 863 - 873.
6. **Obukhov A.E.** Photoprocesses; Evolution of the Properties of Excited States and Transitions in Series of Laser - Active N, O, S Heterocyclic Molecules; and the Influence of Conditions // Laser Physics. 1996. V. 6. №. 5. P. 890 - 905.
7. **Obukhov A.E.** The Physical Principles of Simulating the Structure and Photophysical Properties of Complex Heteroaromatic Compounds by Means of the LCAO MO SCF Methods // Laser Physics. 1997. V. 7. №. 5. P. 1102 - 1131.
8. **Obukhov A.E.** Regularities of Variation in Spectral-Fluorescence Properties and the Nature of Intramolecular Interaction in N, O, S Series of Heterocyclic Azoles in the UV Range of Optical Spectrum // Laser Physics. 1999. V. 9. №. 3. P. 699 - 722.
9. **Obukhov A.E.** LCAO MO CSF CI INDO/S Quantum-Chemical Calculations of Characteristics of Electronic Transitions Involving Excited States in UV Absorbtion, Stimulated Emission, and Pump-Induced Reabsorption Spectra in N, O, S Series of Heteroaromatic Molecules // Laser Physics. 1999. V. 9. №. 3. P. 723 - 735.
10. **Obukhov A.E.** The Structure of Spin-Orbital Transitions in N, O, S Azoaromatic Molecules with Allowance for High-Lying Singlet and Triplet States Populated with a Pump in LCAO MO CSF CI INDO/S Models // Laser Physics. 1999. V. 9. №. 4. P. 927 - 939.
11. **Obukhov A.E.** Localizations Spin-Orbitaling Interactions and Transitions in the Pump Spectrum Reabsorbtions in the Excited Singlet and Triplet States of the Laser-Activ Molecules in the Modeles LCAO MO CSF CI INDO/S Methods // Laser Physics. 2000. V. 4. №. 2. P. 347-358.
12. **Obukhov A.E.** The Influence of Electronicaly Excited Triplet States on The Photophysical Properties of Poliatomic Heterocyclic Azoles as Laser Active Elements // Laser Physics. 2000. V. 7. №. 2. P. 1101 – 1135.

A. E. Obukhov

*Moscow Power Engineering Institute (Technical University), Russia,
111250, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14, E-mail: aobukhov@fo.gpi.ru*

EXCITED ELECTRONIC STATES, STRUCTURE, ABSORPTION, LUMINESCENCE, AND GENERATION OF LIGTH IN THE SERIES MULTIATOMIC COMPOUNDS IN AGGREGATION OF THE MATTER

The spectral-luminescence studies demonstrated that the shift of the fluorescence and generation of light wavelength to the range $\lambda_{abs,fl,gen}^{osc}(\nu) = 260 - 760 \text{ nm}$ with the decrease of the number of cycles or groups of atoms in the structure of molecules is accompanied by the decrease of the fluorescence quantum yield γ_{fl} from 1,0 to 0,0001, the rate of the radiation decay k_{fl} from 10^9 s^{-1} to 10^6 s^{-1} . In the given research practically important results are given and is shown, that the complex experimental-settlement method is necessary for new technologies in optics and spectroscopy for forecasting the structure and properties for multinuclear of compounds, allowing to units the isolated of results received from the different of the methods. The applications of quantum-mechanical models for the study of processes of deactivation in complex molecules offers fundamental advantages over probability of models. In LCAO MO CSF CI INDO/S methods, the wave function of the quantum compounds of contains the information on each the atom and spectral parameters of atoms (of the methods - nuclear magnetic resonans (NMR ^{13}C and ^1H), infrared absorption (IR), laser and, lamp pumping, luminescence, and other).

ABSORPTION, FLUORESCENCE, LASER, SPECTROSCOPY, COMPOUNDS, EXCITED ELECTRONIC STATES, QUANTUM YIELDS, LIFETIME, GENERATION OF LIGHT, CROSS SECTION, RADIATIVE DECAY, QUANTUM-CHEMISTRY.