

УДК 538.9

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-76-87>

О зависимости скорости дезактивации триплетных возбуждений ряда молекул от их потенциала ионизации и заряда ядра тяжелых атомов растворителя

М. В. Ерина^{1✉}, М. И. Дерябин¹

¹ Северо-Кавказский федеральный университет
ул. Пушкина, д. 1, г. Ставрополь 355017, Россия

✉ e-mail: Shishlina@mail.ru

Резюме

Цель. Установить характер и причины зависимости изменения излучательной константы скорости дезактивации триплетных возбуждений ряда молекул, обусловленного эффектом внешнего тяжелого атома, от их потенциала ионизации из основного состояния и энергии первого возбужденного синглетного состояния.

Методы. Использованы кинетические методы определения константы скорости дезактивации триплетных возбуждений органических молекул в твердых растворах при 77 К. В качестве растворителя были использованы *n*-гептан (нейтральный), четыреххлористый углерод и бромистый бензол (содержащие тяжелые атомы хлора и брома). Исследуемыми молекулами были коронен, трифенилен, фенантрен, нафталин и дифенил.

Результаты. Установлена линейная зависимость между ростом потенциала ионизации, величиной энергии первого возбужденного синглетного состояния и увеличением изменения скорости излучательной дезактивации триплетных возбуждений исследованных молекул в четыреххлористом углероде. Показано, что рост изменения излучательной скорости дезактивации этих молекул с увеличением их потенциала ионизации обусловлен уменьшением разности энергий ионизации и первого возбужденного синглетного состояния.

Заключение. Результаты исследования показали, что между увеличением излучательной скорости дезактивации триплетных возбуждений исследованных молекул и их потенциалом ионизации существует линейная зависимость. Линейная зависимость наблюдается также между ростом скорости излучательной дезактивации триплетных возбуждений этих молекул и первым возбужденным синглетным состоянием. С ростом потенциалов ионизации исследуемых молекул уменьшается разность между энергией ионизации и энергией первого возбужденного синглетного состояния. Это является причиной увеличения скорости дезактиваций триплетных возбуждений молекул при увеличении их потенциала ионизации.

Ключевые слова: твердые растворы; органические молекулы; фосфоресценция; тяжелые атомы.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Ерина М. В., Дерябин М. И. О зависимости скорости дезактивации триплетных возбуждений ряда молекул от их потенциала ионизации и заряда ядра тяжелых атомов растворителя // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 1. С. 76–87. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-76-87>

Поступила в редакцию 11.12.2023

Подписана в печать 06.02.2024

Опубликована 26.03.2024

On the Dependence of the Rate of Deactivation of Triplet Excitations of a Number of Molecules on Their Ionization Potential and the Charge of the Nucleus of Heavy Atoms of the Solvent

Marina V. Erina¹✉, Mikhail I. Deryabin¹

¹ North-Caucasus Federal University,
1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation

✉ e-mail: Shishlina@mail.ru

Abstract

Purpose. Establish the nature and reasons for the dependence of the change in the radiative rate constant of deactivation of triplet excitations of a number of molecules, caused by the effect of an external heavy atom, on their ionization potential from the ground state and the energy of the first excited singlet state.

Methods. Kinetic methods were used to determine the rate constant for the deactivation of triplet excitations of organic molecules in solid solutions at 77 K. The solvents were *n*-heptane (neutral), carbon tetrachloride and benzene bromide (containing heavy chlorine and bromine atoms). The molecules studied were coronene, triphenylene, phenanthrene, naphthalene and biphenyl.

Results. A linear relationship has been established between an increase in the ionization potential, the energy value of the first excited singlet state, and an increase in the change in the rate of radiative deactivation of triplet excitations of the studied molecules in carbon tetrachloride. It is shown that the increase in the change in the radiative deactivation rate of these molecules with an increase in their ionization potential is due to a decrease in the difference between the ionization energies and the first excited singlet state.

Conclusion. The results of the study showed that there is a linear relationship between the increase in the radiative deactivation rate of triplet excitations of the studied molecules and their ionization potential. A linear relationship is also observed between the increase in the rate of radiative deactivation of triplet excitations of these molecules and the first excited singlet state. As the ionization potentials of the molecules under study increase, the difference between the ionization energy and the energy of the first excited singlet state decreases. This is the reason for the increase in the rate of deactivation of triplet excitations of molecules with an increase in their ionization potential.

Keywords: Solid solutions; organic molecules; phosphorescence; heavy atoms.

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Erina M. V., Deryabin M. I. On the Dependence of the Rate of Deactivation of Triplet Excitations of a Number of Molecules on Their Ionization Potential and the Charge of the Nucleus of Heavy Atoms of the Solvent. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024; 14(1): 76–87. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-76-87>

Received 11.12.2024

Accepted 06.02.2024

Published 26.03.2024

Введение

Влияние молекул растворителя в твердом состоянии, содержащих ядра тяжелых атомов (обычно галогенов Cl, Br, I), на запрещенные по спину переходы в органических молекулах называют эффектом внешнего тяжелого атома. Впервые его наблюдал Каша [1] в 1952 г. С тех пор этот эффект был объектом интенсивных

экспериментальных исследований, результаты которых обобщены в монографии [2]. В ней влияние тяжелых атомов на спин-запрещенные переходы объясняется на базе гипотезы Каша [1], основанной на том, что внешние тяжелые атомы матрицы усиливают спин-орбитальную связь возмущенной примесной молекулы. Основ-

ными механизмами, приводящими к усилению спин-орбитальной связи, считаются обменные взаимодействия и вклад состояний с переносом заряда. В этих случаях усиление $T_1 \rightarrow S_0$ перехода в молекулах углеводородов происходит за счет заимствования интенсивности от возбуждения ${}^3P_1 \leftarrow P_0$ внешнего тяжелого атома. Это делает невозможным при общем рассмотрении определять, какой из механизмов обменный или с переносом заряда преобладает.

Предлагались и другие механизмы усиления интеркомбинационных переходов в органических молекулах внешними тяжелыми атомами. Авторами [3] исследован вклад в усиление спин-орбитальной связи и увеличение дипольного момента перехода $S_1 \leftarrow S_0$ тяжелыми атомами. Последняя причина в [4] рассматривается ими как главная в усилении спин-запрещенных переходов. В [5] выполнен критический анализ выводов, сделанных авторами этих работ, и показано, что состояния с переносом заряда могут дать ту же зависимость, что и в [4], поскольку потенциалы ионизации коррелируют с поляризуемостью.

В [6] выполнены теоретические исследования для этилен и аниона галогеновых комплексов. Результаты исследования этой модельной системы использованы авторами в качестве аргумента того, что влияние внешнего тяжелого атома на моменты синглет-триплетных переходов должны описываться как эффект «back-charge-transfer» от тяжелого атома растворителя к примесной молекуле [7].

В [8] показано, что эффект внешнего тяжелого атома может быть обусловлен как переносом электрона к внешнему тяжелому атому от молекулы люминофора, так и, наоборот, от внешнего тяжелого атома к молекуле люминофора, в зависимости от того молекула люминофора проявляет себя как «base» или «acid» относительно тяжелого атома. Авторы [8] также

подчеркивают, что существенное влияние на усиление спин-орбитальной связи может оказывать влияние структуры примесных молекул на специфические взаимодействия между ними и тяжелыми атомами твердой матрицы. Несмотря на многолетние исследования влияния различных факторов, указанных выше, на запрещенные по спину переходы в органических молекулах в эффекте внешнего тяжелого атома, современное состояние теории не позволяет в общем случае количественно предсказывать их усиление.

Усиление спин-орбитальной связи тяжелыми атомами наблюдается и когда они входят в состав органических молекул. В этом случае говорят о внутреннем эффекте тяжелого атома, который подробно описан в обзоре [9]. Авторы [9] делают вывод, что в этом случае современное состояние теории также не позволяет количественно предсказывать влияние тяжелых атомов на фотофизические параметры молекул.

При внутреннем эффекте тяжелого атома, как и при внешнем, усиление запрещенных по спину переходов в органических молекулах тем больше, чем больше заряд ядра галогенов [2]. При внешнем эффекте тяжелого атома изменение скорости интеркомбинационных переходов в молекулах может зависеть от их потенциалов ионизации. В [10] показано, что $T_1 \leftarrow S_0$ поглощение усиливается, когда потенциал ионизации углеводорода уменьшается. Мы сравнили энергии ионизации трифенилена (7,89 эВ [11]) и дифениленсульфида (8,14 эВ [12]) с изменением констант скоростей дезактивации их триплетных возбуждений Δk при переходе от нейтрального растворителя (гептана) к растворителю, содержащему тяжелые атомы (четыреххлористому углероду (CCl_4)), при 77 К. Были использованы времена затухания фосфоресценции в этих растворителях для трифенилена из [13] и

дифениленсульфида из [14]. Для трифенилена $\Delta k = 0,534 \text{ с}^{-1}$, а для дифениленсульфида $\Delta k = 1,17 \text{ с}^{-1}$, что противоположно зависимости, указанной в [10].

Таким образом, несмотря на значительные успехи в понимании механизма эффекта внешнего тяжелого атома, имеются разногласия относительно вклада различных процессов в усиление запрещенных по спине переходов органических молекул. Более того, современное состояние теории не позволяет количественно предсказать величину изменения скорости дезактивации триплетных возбуждений молекул под влиянием внешних тяжелых атомов в общем случае. Поэтому задача накопления экспериментально установленных закономерностей о влиянии внешних тяжелых атомов на дезактивацию триплетных возбуждений разнообразных молекулярных систем остается актуальной на современном этапе исследований.

В настоящей работе использованы константы скоростей дезактивации триплетных возбуждений ряда полициклических ароматических углеводородов (ПАУ): дифенила (ДФ), нафталина (Н), фенантрена (Ф), трифенилена (Т) и коронена (К) в поликристаллических растворителях: нейтральном *n*-гептане и содержащем тяжелые атомы CCl_4 при 77 К. Сравнение величины Δk для исследованных молекул при переходе от *n*-гептана к CCl_4 в качестве растворителя показало линейную зависимость этой величины от их энергии ионизации E_i из основного S_0 -состояния, так и от разности энергий E_i и E_{S_1} – энергии первого возбужденного синглетного состояния. Последнее согласуется с предположением о том, что промежуточные состояния с переносом заряда могут вносить основной вклад в усиление спин-орбитальной связи.

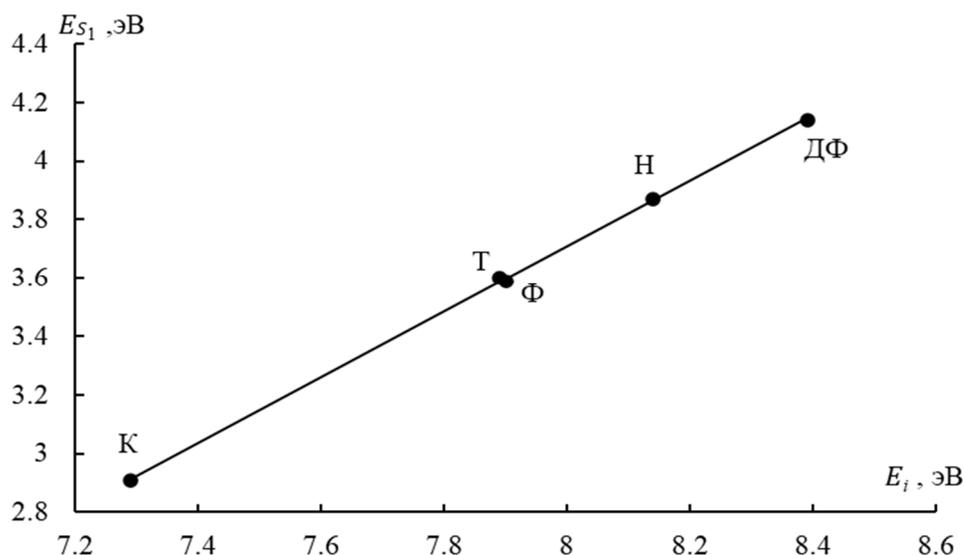
Материалы и методы

Константы скоростей дезактивации триплетных возбуждений молекул определялись как величины, обратные временам затухания их фосфоресценции в соответствующем растворителе $k = 1/\tau$. Кривые затухания фосфоресценции записывались на спектрометре ДФС-12 с фотоприемником НАМАМАТСУ Н11890, работающем в режиме счета фотонов.

В качестве объектов исследования были выбраны ПАУ: дифенил, нафталин, фенантрен, трифенилен и коронен. В зависимости от способа соединения бензольных фрагментов они относятся к трем различным категориям аренов. Нафталин, фенантрен и трифенилен относятся к группе ката-производных. Нафталин относится к аценовым производным, а фенантрен и трифенилен – к феновым производным данной группы. Вторая категория – это пери-производные, к которой относится коронен. Дифенил относится к третьей категории, в которой бензольные кольца могут соединяться не путем аннелирования, а через С–С-связь. Каждая из этих категорий характеризуется своими особенностями формирования электронной структуры в зависимости от молекулярной структуры. Несмотря на эти различия для исследуемых ПАУ в последовательности коронен, фенантрен, трифенилен, нафталин и дифенил имеется определенная закономерность. В данной последовательности возрастает энергия E_{S_1} первого возбужденного синглетного состояния (табл. 1). Значения E_{S_1} , приведенные в таблице 1, определены нами по длинам волн 0-0 перехода квазилинейчатых спектров флуоресценции, взятых из [15]. Между энергией ионизации молекул данного ряда E_i (табл. 2) и энергией E_{S_1} наблюдается линейная зависимость (рис. 1).

Таблица 1. Длины волн и энергии 0-0 переходов исследуемых ПАУ**Table 1.** Wavelengths and energies of 0-0 transitions of the studied PAHs

ПАУ	К	Т	Ф	Н	ДФ
$\lambda_{0-0}, \text{Å}$	4262	3431	3458	3203	2997
E_{S_1}, eV	2,909	3,614	3,585	3,871	4,137

**Рис. 1.** Зависимость энергии E_{S_1} исследованных ПАУ от их энергии ионизации из S_0 -состояния**Fig. 1.** Dependence of the energy E_{S_1} of the studied PAHs on their ionization energy from the S_0 -state

С ростом E_i линейно возрастает E_{S_1} . Это явилось основанием взять данную группу молекул в качестве объектов исследования для изучения зависимости Δk от их E_{S_1} и E_i .

Все вещества были марки «хч» и не подвергались дополнительной очистке. Сравнение квазилинейчатых спектров люминесценции исследуемых молекул в *n*-гептане при 77 К с данными, приведенными в [15], показало отсутствие свечения каких-либо примесей в исследуемой спектральной области. При наличии мультиплетной структуры в квазилинейчатых спектрах фосфоресценции, исследовалась кинетика длинноволнового компонента (короткоживущих центров) [13].

Растворители также были марки «хч». Критерием их чистоты служило отсутствие ими поглощения света, используе-

мого для возбуждения люминесценции исследуемых молекул. Возбуждение коронена и трифенилена осуществлялось азотным лазером ЛГИ - 21 ($\lambda = 337,1$ нм), другие молекулы возбуждались ксеноновой лампой ДКСШ - 150 с фильтром 290 нм ($\Delta\lambda = 32$ нм). Ослабление интенсивности возбуждающего света в 10 раз не влияло на кинетику затухания регистрируемой интенсивности и ее распределение в спектрах фосфоресценции. Это подтверждало отсутствие заметного влияния реабсорбции излучения молекулами в триплетном состоянии на регистрируемую интенсивность фосфоресценции и позволило считать, что время ее затухания равно времени распада триплетных возбуждений [16]. Энергии ионизации исследуемых молекул взяты из литературы, указанной в таблице 2.

Результаты и их обсуждение

Времена затухания фосфоресценции исследуемых молекул в *n*-гептане τ_1 и в CCl_4 τ_2 приведены в таблице 2. Здесь же указаны экспериментально определенные

значения изменения констант скоростей $\Delta k^e = \tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}$ при замене *n*-гептана на CCl_4 и энергии ионизации молекул E_i . Как видно из таблицы, Δk закономерно уменьшается с уменьшением E_i .

Таблица 2. Определенные экспериментально значения Δk^e и рассчитанные по формуле (1) Δk^t

Table 2. Experimentally determined values of Δk^e and calculated by formula (1) Δk^t

ПАУ	E_i , эВ	τ_1 , с	τ_2 , с	Δk^e , с ⁻¹	Δk^t , с ⁻¹
К	7,29 [17]	8,30	3,30	0,183	0,194
Т	7,89 [11]	14,20	1,65	0,532	0,518
Ф	7,90 [18]	3,65	1,12	0,526	0,524
Н	8,14 [19]	2,40	0,93	0,658	0,653
ДФ	8,39 [20]	4,10	0,96	0,798	0,788

Для установления характера этой зависимости был построен ее график, представленный на рисунке 2. Как видно, экспериментальные значения Δk^e хорошо укладываются на прямую,

что указывает на линейную зависимость Δk от E_i . Угол наклона прямой к оси E_i $\alpha = 0,54$ с⁻¹/эВ. Пересечение прямой с осью E_i показало наличие некоторого предельного значения $E_{0i} = 6,93$ эВ.

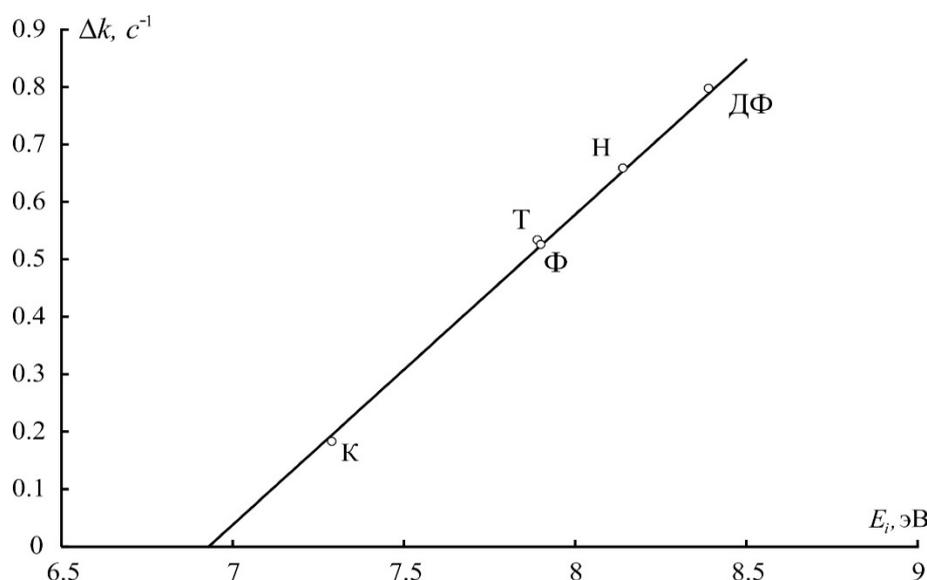


Рис. 2. Зависимость Δk от E_i : сплошная линия – рассчитанная по формуле (1); точки – экспериментальные значения

Fig. 2. Dependence of Δk on E_i : solid line – calculated according to formula (1); points - experimental data

Считается, что внешние тяжелые атомы усиливают преимущественно скорость излучательной дезактивации триплетных возбуждений в трифенилене в

присутствии ионов йода [21], в нафталине и дифениле в четыреххлористом бензоле [22] и трифенилена в бромбензоле [23].

Это позволяет предположить, что тяжелые атомы CCl_4 не оказывают заметного влияния на изменение скорости излучательной дезактивации триплетных возбуждений молекул, у которых $E_i < E_{0i}$. Исходя из полученных значений α и E_{0i} , получено следующее выражение, описывающее зависимость Δk от E_i для исследованных молекул в CCl_4 :

$$\Delta k^t = 0,54(E_i - 6,93). \quad (1)$$

Рассчитанные по формуле (1) значения Δk^t (с^{-1}) приведены в таблице, которые отличаются от экспериментального значения Δk^e для коронена на 6% и менее, чем на 3% для других молекул.

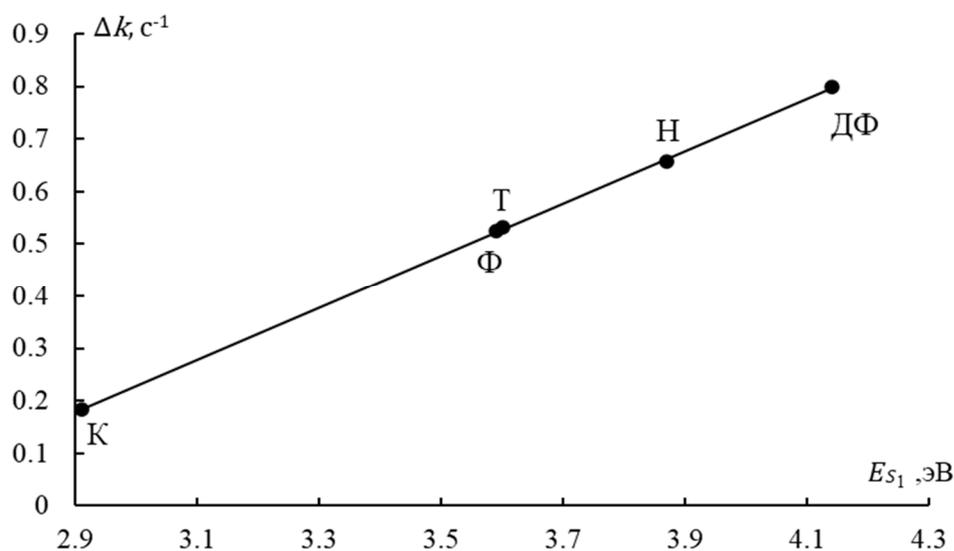


Рис. 3. Зависимость Δk от энергии 0-0 перехода $S_1 \rightarrow S_0$

Fig. 3. Dependence of Δk on the energy of the 0-0 transition $S_1 \rightarrow S_0$

Таким образом, наблюдается только пропорциональная зависимость между абсолютным изменением константы скорости излучательной дезактивации триплетных возбуждений Δk , исследованных молекул, от их E_{S_1} и E_i при переходе от нейтрального растворителя *n*-гептана к растворителю CCl_4 , содержащему тяжелые атомы. Эта зависимость указывает на возможный вклад в усиление спин-

линейная зависимость наблюдается и между Δk и E_{S_1} (рис.3), которая хорошо описывается выражением, подобным (1):

$$\Delta k = 0,496(E_{S_1} - 2,54). \quad (1a)$$

При сравнении энергий первого возбужденного триплетного состояния T_1 с изменениями Δk не было обнаружено связи между ними. Также не было обнаружено связи между относительным изменением констант скоростей излучательной дезактивации триплетных возбуждений молекул с их E_i , E_{S_1} и E_{T_1} .

орбитальной связи молекул состояний с переносом заряда [2] из состояния S_1 . Это предположение подтверждает зависимость Δk от разности $\Delta E_{S_1,i} = E_i - E_{S_1}$, приведенная на рисунке 4. Как видно, с уменьшением разности $\Delta E_{S_1,i}$ значение Δk возрастает. Данная зависимость объясняет, почему с ростом E_i молекул Δk может также возрастать.

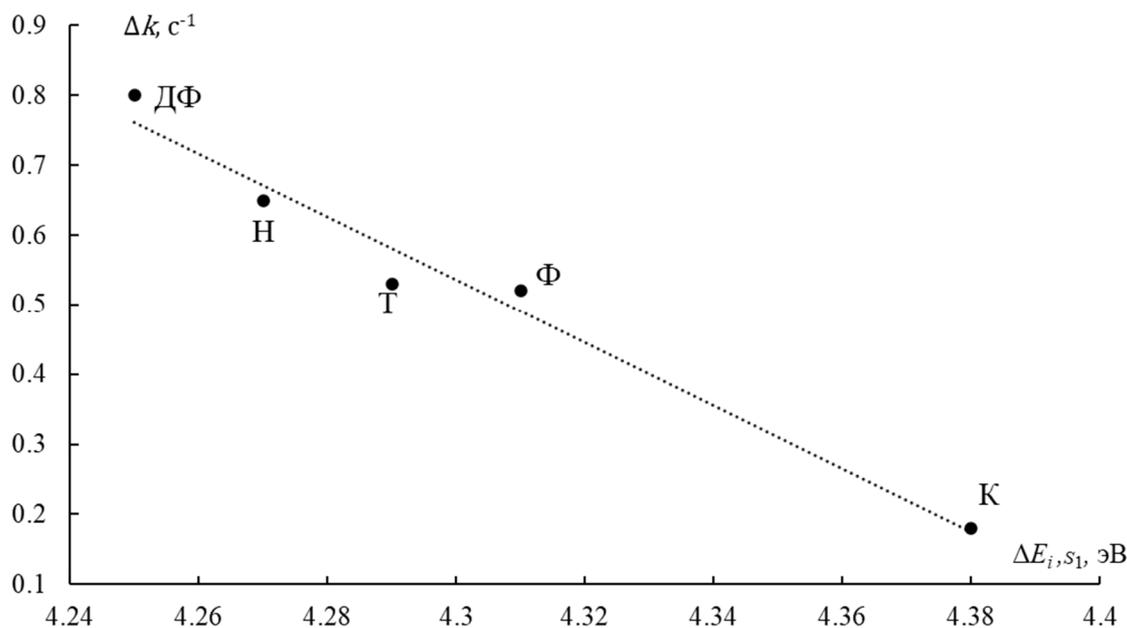


Рис. 4. Зависимость Δk от разности энергий $E_i - E_{S_1} = \Delta E_{i,S_1}$

Fig. 4. Dependence of Δk on the energy difference $E_i - E_{S_1} = \Delta E_{i,S_1}$

При замене атома хлора в растворителе на тяжелые атомы с большим зарядом ядра Z величина Δk возрастает [2]. Это позволило предположить, что от заряда тяжелого атома зависят величины α и E_{0i} , если и в других кристаллических растворителях наблюдается подобная линейная зависимость между Δk и E_{0i} для данных молекул. У трифенилена константа скорости дезактивации триплетных возбуждений при замене *n*-гептана на бромистый бензол увеличивается на $\Delta k^e = 7,62 \text{ c}^{-1}$ [25]. Мы рассчитали это изменение, предположив, что $\alpha \sim Z$, а $E_{0i} \sim Z^{-3}$. Так как $Z_{Br}/Z_{Cl} = 2,059$, а $(Z_{Br}/Z_{Cl})^{-3} = 0,115$, то для исследованных молекул в бромбензоле

$$\Delta k^t = 1,11(E_i - 0,794). \quad (2)$$

С учетом E_i для трифенилена (см. табл. 2) рассчитанное значение по формуле (2) $\Delta k^t = 7,88 \text{ c}^{-1}$, что на 3,3% отличается от Δk^e .

Нами было определено значение времени затухания фосфоресценции нафталина в бромбензоле $\tau = 0,12 \pm 0,01 \text{ с}$.

Учитывая это значение τ , изменение константы скорости дезактивации триплетных возбуждений нафталина при замене *n*-гептана на бромбензол $\Delta k^e = 7,91 \text{ c}^{-1}$. Эта величина для нафталина, рассчитанная по формуле (2), $\Delta k^t = 8,15 \text{ c}^{-1}$, что на 3% больше Δk^e .

Таким образом, расчеты величины Δk для молекул трифенилена и нафталина при замене *n*-гептана на бромистый бензол при 77 К по формуле (2), учитывающей зависимость α и E_{0i} от Z , отличаются от экспериментальных значений менее чем на 3,5%. Такая разница находится в пределах ошибок измерений, что согласуется с указанной выше зависимостью α и E_{0i} от заряда ядер тяжелых атомов растворителя для исследованных молекул.

Выводы

Результаты экспериментальных исследований настоящей работы позволяют сделать следующие выводы:

1. Усиление запрещенных по спину переходов в результате возмущения внеш-

ними тяжелыми атомами может возрастать не только когда потенциал ионизации углеводорода уменьшается, но и когда он увеличивается.

2. Усиление спин-запрещенных переходов в эффекте внешнего тяжелого атома при увеличении потенциала ионизации углеводорода происходит, когда разность его энергий $\Delta E_{i, s_1}$ уменьшается.

3. Рост Δk с уменьшением $\Delta E_{i, s_1}$ указывает на то, что основной вклад в усиление спин-орбитальной связи изученных молекул в результате возмущения внешними тяжелыми атомами вносят промежуточные состояния с переносом заряда.

Список литературы

1. Kasha M. J. Collisional perturbation of spin-orbital coupling and the mechanism of fluorescence quenching. a visual demonstration of the perturbation // *Chem. Phys.* 1952. Vol. 20, is. 1. P. 71–74. <https://doi.org/10.1063/1.1700199>.
2. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
3. Strek W., Wierzchaczewski M. Is the external heavy atom effect of the spin-orbit coupling nature // *Acta Phys. Pol. A.* 1981. Vol. 60(6). P. 857–865.
4. Strek W., Wierzchaczewski M. J. External heavy atom effect on radiative spin-forbidden transitions // *Chem. Phys.* 1981. Vol. 58, is. 2. P. 185–193. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80055-9](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80055-9).
5. Минаев Б. Ф. Механизм влияния внешнего тяжелого атома на излучательные синглет-триплетные переходы // *Журнал прикладной спектроскопии.* 1985. Т. 43, № 2. С. 249–253.
6. Minaev B. F., Knuts S., Agren H. On the interpretation of the external heavy atom effect on singlet-triplet transitions // *Chem. Phys.* 1994. Vol. 181. P. 15–28. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(94\)85010-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(94)85010-0).
7. Baryshnikov G. V., Minaev B. F., Agren H. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117, is. 9. P. 6500–6537. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00060>.
8. External heavy-atom effect via orbital interactions revealed by single-crystal X-ray diffraction / X. Sun, B. Zhang, X. Li, C. O. Trindle, G. Zhang // *J. Phys. Chem. A.* 2016. Vol. 120 (29). P. 5791–5797. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b03867>.
9. Соловьев К. Н., Борисевич Е. А. Внутримолекулярный эффект тяжелого атома в фотофизике органических молекул // *Успехи физических наук.* 2005. Т. 175, вып. 3. С. 247–270. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0175.200503b.0247>.
10. McGlynn S. P., Sunseri R., Christodouleas N. External Heavy-Atom Spin-Orbital Coupling Effect. I. The nature of the interaction // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37, is. 8. P. 1818–1824. <https://doi.org/10.1063/1.1733374>.
11. Boschi R., Clar E., Schmidt W. Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. III. The effect of nonplanarity in sterically overcrowded aromatic hydrocarbons // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 60. P. 4406–4418. <https://doi.org/10.1063/1.1680919>.
12. Rušćić B., Kovač B., Klasinc L. Photoelectron spectroscopy of heterocycles. fluorene analogues // *Zeitschrift für Naturforschung.* 1978. Vol. 33a. P. 1006–1012. <https://doi.org/10.1515/zna-1978-0902>.
13. Дерябин М. И., Ерина М. В., Валюхов Д. М. Влияние тяжелых атомов на компоненты дублета спектра фосфоресценции трифенилена в четыреххлористом углероде // *Оптика и спектроскопия.* 2021. Т. 129, № 8. С. 1007–1009. <https://doi.org/10.21883/OS.2021.08.51195.1816-21>.
14. Коротаева Е. А., Наумова Т. М. Влияние тяжелого атома растворителя на вибронную структуру спектра фосфоресценции дифениленсульфида // *Оптика и спектроскопия.* 1977. Т. 42, вып. 5. С. 912–919.
15. Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А., Вальдман М. М. Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции ароматических молекул. М.: Изд-во МГУ, 1978. 175 с.

16. Бутлар В. А., Гребенщиков Д. М., Солодунов В. В. Некоторые особенности кинетики затухания фосфоресценции трифенилена // *Оптика и спектроскопия*. 1965. Т. XVIII, вып. 6. С. 1079–1081.
17. Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. 6. Applications to structural elucidation: "Circumanthracene" / E. Clar, J. M. Robertson, R. Schlogl, W. Schmidt // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, is. 6. P. 1320–1328. <https://doi.org/10.1021/ja00396a003>.
18. Thantu N., Weber P. M. Dependence of two-photon ionization photoelectron spectra on laser coherence bandwidth // *Chem. Phys. Lett.* 1993. Vol. 214, is. 3-4. P. 276–280. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)85634-z](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)85634-z).
19. Vibronic coupling in the ground cationic state of naphthalene: A laser threshold photoelectron [zero kinetic energy (ZEKE)-photoelectron] spectroscopic study / M. C. R. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama, K. Kimura // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, is. 10. P. 7763–7772. <https://doi.org/10.1063/1.464584>.
20. Ultraviolet photoelectron studies of polycyclic aromatic hydrocarbons. The ground-state electronic structure of aryloxiranes and metabolites of benzo[a]pyrene / I. Akiyama, K. C. Li, P. R. Le Breton, P. P. Fu, R. G. Harvey // *J. Phys. Chem.* 1979. Vol. 83, is. 23. P. 2997–3003. <https://doi.org/10.1021/j100486a012>.
21. Najbar J., Chodkowska A. External heavy atom effect on the decay of the triplet state of aromatic hydrocarbons. II. The decay functions of the phosphorescence and ESR signals of the triphenylene in the presence of the iodide ions // *J. Luminescence*. 1975/76. Vol. 11. P. 215–226. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(75\)90016-2](https://doi.org/10.1016/0022-2313(75)90016-2).
22. Komada S., Yamauchi S., Hirota N. Mechanisms of external heavy atom effects on the lowest excited triplet states: Naphthalene and biphenyl X traps // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82, no. 4. P. 1651–1660. <https://doi.org/10.1063/1.448397>.
23. Дерябин М. И., Ерина М. В., Валюхов Д. П. Некоторые особенности спектра и кинетики фосфоресценции трифенилена в бромбензоле при 77 К // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. 2020. Т. 17, № 3. С. 56–59. <https://doi.org/10.31429/vestnik-17-3-56-59>.

References

1. Kasha M. J. Collisional perturbation of spin-orbital coupling and the mechanism of fluorescence quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation. *Chem. Phys.*, 1952, vol. 20, is. 1, pp. 71–74. <https://doi.org/10.1063/1.1700199>
2. Mak-Glenn S., Adzumi T., Kinoshita M. Мolekulyarnaya spektroskopiya tripletного sostoyaniya [Molecular spectroscopy of the triplet state]. Moscow, Mir Publ., 1972. 448 p.
3. Strek W., Wierzchaczewski M. Is the external heavy atom effect of the spin-orbit coupling nature. *Acta Phys. Pol. A*, 1981, vol. 60(6), pp. 857–865.
4. Strek W., Wierzchaczewski M. J. External heavy atom effect on radiative spin-forbidden transitions. *Chem. Phys.*, 1981, vol. 58, is. 2, pp. 185–193. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80055-9](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80055-9)
5. Minaev B. F. External heavy-atom effects on radiative singlet-triplet transitions. *J. Appl. Spectr.*, 1985, vol. 43, is. 2, pp. 887–890. <https://doi.org/10.1007/BF00660769>
6. Minaev B. F., Knuts S., Agren H. On the interpretation of the external heavy atom effect on singlet-triplet transitions. *Chem. Phys.*, 1994, vol. 181, pp. 15–28. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(94\)85010-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(94)85010-0)
7. Baryshnikov G. V., Minaev B. F., Agren H. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon. *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, is. 9, pp. 6500–6537. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00060>
8. Sun X., Zhang B., Li X., Trindle C. O., Zhang G. External heavy-atom effect via orbital interactions revealed by single-crystal X-ray diffraction. *J. Phys. Chem. A*, 2016, vol. 120 (29), pp. 5791–5797. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b03867>
9. Solov'ev K. N., Borisevich E. A. Vnutrimolekulyarnyi effekt tyazhelogo atoma v fotofizike organicheskikh molekul [Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physics - Uspekhi*, 2005, vol. 48, pp. 231–253. <https://doi.org/10.1070/PU2005v048n03ABEH001761>

10. McGlynn S. P., Sunseri R., Christodouleas N. External heavy-atom spin-orbital coupling effect. I. The nature of the interaction. *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, is. 8, pp. 1818–1824. <https://doi.org/10.1063/1.1733374>
11. Boschi R., Clar E., Schmidt W. Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. III. The effect of nonplanarity in sterically overcrowded aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 60, pp. 4406–4418. <https://doi.org/10.1063/1.1680919>
12. Rušćić B., Kovač B., Klasinc L. Photoelectron spectroscopy of heterocycles. Fluorene analogues. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1978, vol. 33a, pp. 1006–1012. <https://doi.org/10.1515/zna-1978-0902>
13. Deryabin M. I., Erina M. V., Valyukhov D. P. Vliyanie tyazhelykh atomov na komponenty dubleta spektra fosforestsentsii trifenilena v chetyrekhkhlorigom uglerode [Influence of heavy atoms on the components of the phosphorescence spectrum doublet of triphenylene in carbon tetrachloride]. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 2021, vol. 129, is. 10, pp. 1092–1094. <https://doi.org/10.21883/OS.2021.08.51195.1816-21>
14. Korotaeva E. A., Naumova T. M. Vliyanie tyazhelogo atoma rastvoritelya na vibronnyuyu strukturu spektra fosforestsentsii difenilensul'fida [Effect of the heavy solvent atom on the vibronic structure of the phosphorescence spectrum of diphenylene sulfide]. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 1977, vol. 42, no. 5, pp. 912–919.
15. Teplickaya T. A., Alekseeva T. A., Val'dman M. M. Atlas kvazilineichatykh spektrov lyuminestsentsii aromaticheskikh molekul [Atlas of quasi-line luminescence spectra of aromatic molecules]. Moscow, MGU Publ., 1978. 175 p.
16. Butlar V. A., Grebenshchikov D. M., Solodunov V. V. Nekotorye osobennosti kinetiki zatukhaniya fosforestsentsii trifenilena [Some features of the phosphorescence decay kinetics of triphenylene]. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 1965, vol. XVIII, no. 6, pp. 1079–1081.
17. Clar E., Robertson J. M., Schlogl R., Schmidt W. Photoelectron Spectra of Polynuclear Aromatics. 6. Applications to Structural Elucidation: "Circumanthracene". *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, is. 6, pp. 1320–1328. <https://doi.org/10.1021/ja00396a003>
18. Thantu N., Weber P. M. Dependence of two-photon ionization photoelectron spectra on laser coherence bandwidth. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, vol. 214, is. 3-4, pp. 276–280. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)85634-z](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)85634-z)
19. Cockett M. C. R., Ozeki H., Okuyama K., Kimura K. Vibronic coupling in the ground cationic state of naphthalene: A laser threshold photoelectron [zero kinetic energy (ZEKE)-photoelectron] spectroscopic study. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, is. 10, pp. 7763–7772. <https://doi.org/10.1063/1.464584>
20. Akiyama I., Li K. C., Le Breton P. R., Fu P. P., Harvey R. G. Ultraviolet photoelectron studies of polycyclic aromatic hydrocarbons. The ground-state electronic structure of aryloxiranes and metabolites of benzo[a]pyrene. *J. Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, is. 23, pp. 2997–3003. <https://doi.org/10.1021/j100486a012>
21. Najbar J., Chodkowska A. External heavy atom effect on the decay of the triplet state of aromatic hydrocarbons. II. The decay functions of the phosphorescence and ESR signals of the triphenylene in the presence of the iodide ions. *J. Luminescence*, 1975/76, vol. 11, pp. 215–226. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(75\)90016-2](https://doi.org/10.1016/0022-2313(75)90016-2)
22. Komada S., Yamauchi S., Hirota N. Mechanisms of external heavy atom effects on the lowest excited triplet states: Naphthalene and biphenyl X traps. *J. Chem. Phys.*, 1985, vol. 82, no. 4, 1651–1660. <https://doi.org/10.1063/1.448397>
23. Deryabin M. I., Erina M. V., Valyuhov D. P. Nekotorye osobennosti spektra i kinetiki fosforestsentsii trifenilena v brombenzole pri 77 K [Some features of the spectrum and kinetics of phosphorescence of triphenylene in bromobenzene at 77 K]. *Ekologicheskii vestnik nauchnykh tsentrov ChES = Ekologicheskij vestnik nauchnyh centrov ChES*, 2020, vol. 17, no. 3, pp. 56–59. <https://doi.org/10.31429/vestnik-17-3-56-59>

Информация об авторах / Information about the Authors

Ерина Марина Васильевна, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры экспериментальной физики, Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Российская Федерация, e-mail: Shishlina@mail.ru; ORCID: 0000-0002-1806-7233

Marina V. Erina, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Experimental Physics, North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russian Federation, e-mail: Shishlina@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1806-7233

Дерябин Михаил Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры экспериментальной физики, Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Российская Федерация, e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru, ORCID: 0009-0008-4456-1607

Mikhail I. Deryabin, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Leading Researcher of the Department of Experimental Physics, North Caucasus Federal University, Stavropol, Russian Federation, e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru, ORCID: 0009-0008-4456-1607