

§ 4.1. Фосфоресценцияның пайда болу шарты. Ішкі және интеркомбинациялық конверсия

Жоғарыда қоздырушы жарық квантының жұтылу актісі мен флуоресценцияның сәуле шығару актісі арасындағы уақыттың шамамен 10^{-7} – 10^{-10} s құрайтыны атап өтілді. Сонымен бірге белгілі бір жағдайларда, мысалы, тұтқыр ерітінділерде және төмен температураларда флуоресценциядан сәуле шығару ұзақтығымен ерекшеленетін жаңа жарқырау пайда болады:

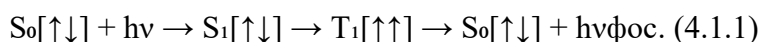
$$\tau \approx 10^{-4} - 10^2 \text{ s.}$$

С. И. Вавилов пен В. Л. Левшин жүргізген ұзаққа созылатын жарқырау процестерін зерттеу жұмыстарында ұзақ жарқыраудың екі түрі анықталды [1]. Бірінші түрдің спектрі флуоресценция спектрімен сәйкес келеді және ол баяулаған флуоресценция деп аталды. Ұзақ жарқыраудың екінші түрінің спектрі флуоресценция спектріне қатысты ұзынтолқынды аймаққа ығысқан және ол фосфоресценция деп аталды.

Ұзақ жарқырау процестерін теориялық тұрғыдан сипаттаудың алғашқы әрекетін Яблонский жасады [2]. Ұсынылған сұлбаға сәйкес молекуланың негізгі және қозған күйлерінен басқа, метатұрақты Р-күй деп аталатын үшінші күйі бар деп болжанды. Осы модель аясында ұзаққа созылатын сәуле шығарудың байқалуын түсіндіруге мүмкіндік туды, алайда метатұрақты Р-күйдің табиғаты ұзақ уақыт бойы анықталмады.

Метатұрақты күйлердің табиғаты туралы дұрыс түсінікті алғаш рет Льюис [3] және А. Н. Теренин [4] ұсынды. Алайда [3] еңбектің авторлары триплеттік күй туралы болжам айтқанымен, оған молекулалардың электрондық құрылымын талдау нәтижесінде емес, тек химиялық түсініктер негізінде келгенін атап өткен жөн.

А. Н. Теренин өзінің классикалық [4] еңбегінде басты жағдайды — молекулалардың әртүрлі орбитальдарында спиндердің бағыттары бірдей болатын күйлердің болуы мүмкін екенін көрсетті. Бұл ретте метатұрақты деңгейдің қатысуымен жүретін электрондық ауысулардың қарапайым белгіленуі енгізілді:



Мұнда бағдаршалар спиндердің бағыттарын, ал квадрат жақшалар молекулалық орбитальдарды білдіреді. S_0 және S_1 — сәйкесінше молекуланың негізгі және қозған синглеттік күйлері, ал T — триплеттік күй. Бағдаршалардың бағыты спиндік моменттердің бағдарлануын көрсетеді.

Молекуланың триплеттік күйінің табиғаты туралы қазіргі түсініктерді қарастырайық.

Электрондар саны жұп болатын барлық дерлік молекулалардың негізгі күйінде молекулалық орбитальдар электрондар жұбымен толтырылған. Паули принципіне сәйкес бір орбитальды алып жатқан электрондардың бағыттары қарама-қарсы болады. Демек, негізгі күйдегі молекуланың қорытқы спиндік кванттық саны нөлге тең.

Жарық кванты жұтылған кезде электрондардың біреуі жоғарғы орбитальға өтеді. Бұл электронның спині төменгі орбитальда қалған электронның спиніне қатысты бір бағытта немесе қарама-қарсы бағытта бағдарлануы мүмкін. Бірінші жағдайда спиндердің параллель бағдарлануы нәтижесінде қорытқы спиндік кванттық сан:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

болады. Егер жүйе молекула электрондарының орбитальдық қозғалысынан туындаған ішкі магнит өрісінде орналасса, спиннің проекциясы +1, 0 және −1 мәндерін қабылдай алады. Спиндік кванттық санның осы үш мәні әртүрлі энергияларға сәйкес келеді. Сондықтан молекула триплеттік күйде болады деп айтылады.

Күйдің мультиплеттілігі мынаған тең:

$$J = 2S + 1.$$

Демек, электрондар саны жұп болатын молекулалардың анағұрлым тұрақты негізгі күйінің мультиплеттілігі 1-ге тең, яғни ол синглеттік немесе дара күй болады.

Жоғарғы орбитальға қоздырылған электронның спині екі түрлі бағытта болуы мүмкін. Сондықтан әрбір электрондық ауысу кезінде, негізінде, екі түрлі қозған күй — синглеттік және триплеттік күйлер пайда болуы мүмкін. Осы себепті энергетикалық деңгейлерді қайта құрып, әрбір қозған деңгейге бір триплеттік күйді қосу керек. Бұл ретте спиндері қарама-қарсы бағытталған, бір орбитальды алып жатқан электрондар жұбына сәйкес келетін негізгі синглеттік күй ерекшелік болады.

Хунд ережесі атомдар үшін ғана емес, молекулалар үшін де орындалады. Сондықтан оларға сәйкес келетін синглеттік күйлермен салыстырғанда триплеттік деңгейлердің энергиясы төмен болады. Әдетте молекуланың негізгі күйінде триплеттік және синглеттік деңгейлер энергиялары бойынша жақсы ажыратылады.

Сәуле шығару арқылы өмір сүру уақыты өте ұзақ болғандықтан, триплеттік молекулалар әртүрлі сәуле шығарусыз процестерге қатысу арқылы өз энергиясын оңай жоғалтады. Мысалы, сұйық ерітінділерде олар қоршаған молекулалармен соқтығысу кезінде өте белсенді болады. Триплеттік күйдегі молекулалар еріткіштің жұптаспаған электрондары бар молекулаларымен, мысалы, оттегі молекулаларымен дезактивацияланады. Мұндай заттар өте төмен концентрацияларда да күшті сөндіргіш әсер көрсетуі мүмкін.

Осы себептен бөлме температурасына жақын температуралардағы сұйық ерітінділердің фосфоресценциясы соңғы уақытқа дейін өте сирек жағдайларда ғана байқалды. Сондықтан сәуле шығарусыз процестердің жылдамдығын затты қатты ортаға ауыстыру арқылы едәуір төмендетуге болады. Мұндай жағдайларда көптеген заттар интенсивті фосфоресценцияға ие болады.

Көрсетілген түсініктер негізінде Теренин—Льюис сұлбасы деп аталған энергетикалық деңгейлер мен олардың арасындағы ауысулар сұлбасы құрылды. Бұл сұлба күрделі молекулалық жүйелердің қысқа және ұзақ жарқырауының табиғатын толық түсіндіруге және осы процестерге сандық сипаттама беруге мүмкіндік береді [5].

66-суретте келтірілген бұл сұлбаға сәйкес әрбір молекулада бір уақытта электрондық деңгейлердің екі жүйесі — синглеттік S жүйесі және триплеттік T жүйесі болады. Осы деңгейлердің арасында сәуле шығаратын және сәуле шығарусыз ауысулар жүруі мүмкін.

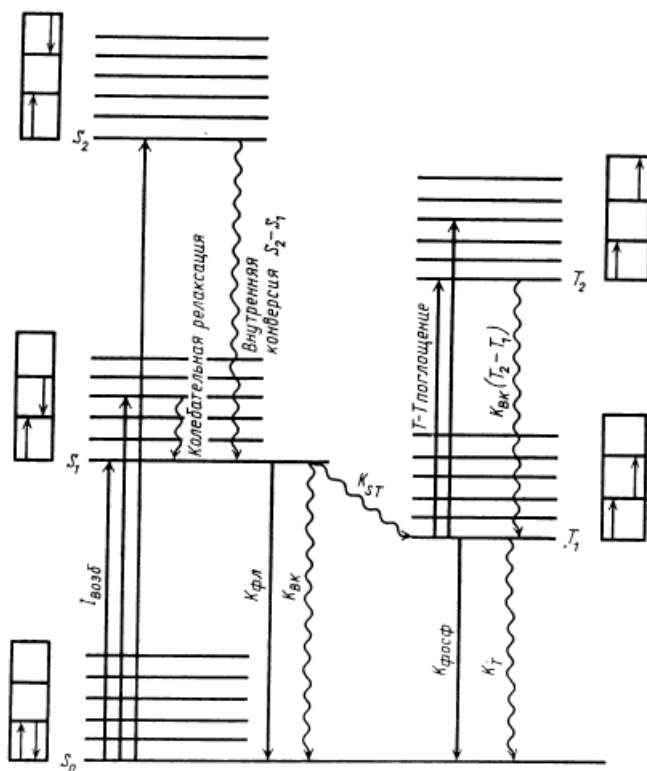
Сәуле шығаратын ауысулар бірдей мультиплеттілікке ие күйлер арасында орындалады. Сұлбада олар тұтас бағдаршалармен көрсетілген. Бұл синглет—синглет және триплет—триплет ауысулары.

Сәуле шығарусыз процестер жарықты жұтпай немесе шығармай жүзеге асады. Мұндай процестер кезінде электрондық немесе тербелмелі энергия жылуға айналады. Сәуле шығарусыз ауысулардың екі түрі бар.

Бірінші түрі — бірдей мультиплеттілікке ие әртүрлі электрондық күйлер арасындағы молекулаішілік сәуле шығарусыз ауысу. Оларға синглет—синглеттік $S_1 \rightarrow S_0$ және триплет—триплеттік $T_2 \rightarrow T_1$ ауысулары жатады. Мұндай ауысулар ішкі конверсия деп аталады.

Сәуле шығарусыз ауысулардың екінші түрі — әртүрлі мультиплеттіліктерге ие синглеттік және триплеттік күйлер арасындағы ауысулар: $S_1 \rightarrow T_1$ және $T_1 \rightarrow S_0$. Мұндай процестер интеркомбинациялық конверсия деп аталады. Сұлбада сәуле шығарусыз ауысулар толқынды бағдаршалармен көрсетілген.

66-суретте тиісті энергетикалық деңгейлердің жанындағы тіктөртбұрыштарда молекулалық орбитальдардың конфигурациялары және молекуланың жоғарғы екі электронының спиндік бағыттары көрсетілген.



66-сурет. Молекуланың триплеттік және синглеттік күйлерінің энергетикалық деңгейлерінің сұлбасы және интеркомбинациялық конверсия.

Жарықпен қоздырылған кезде заттың молекулалары бастапқыда әртүрлі қозған синглеттік деңгейлерге өтеді. Одан кейін дезактивацияның әртүрлі процестері жүреді. Қоздыру нәтижесінде S_1 деңгейіне өткен молекуланың дезактивациясын мысал ретінде қарастырайық. Мұндай молекула өзінің энергиясын дезактивацияның әртүрлі процестері арқылы жоғалтуы мүмкін [6].

Процесс	Константа скорости
$h\nu_0 + S_0 \rightarrow S_1$ (возбуждение),	$I_{\text{возб}}$ (4.1.2)
$S_1 \rightarrow S_0 + \text{тепло}$ (внутренняя конверсия),	$k_{\text{вк}}[S_1]$ (4.1.3)
$S_1 \rightarrow T_1 + \text{тепло}$ (интеркомбинационная конверсия),	$k_{ST}[S_1]$ (4.1.4)
$T_1 \rightarrow S_0 + \text{тепло}$ (интеркомбинационная конверсия)	$k_T[T_1]$ (4.1.5)
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фос}}$ (фосфоресценция),	$k_{\text{фос}}[T_1]$ (4.1.6)
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фл}}$ (флуоресценция),	$k_{\text{фл}}[S_1]$ (4.1.7)
$T_1 \xrightarrow[\text{активация}]{\text{термическая}} S_1$ (замедленная флуоресценция),	$k_e[T_1]$, (4.1.8)

где $[S_1]$ и $[T_1]$ — концентрации молекул в возбужденных синглетном и в первом триплетном состояниях соответственно.

Выражение для квантового выхода флуоресценции можно записать в виде

$$B_{\text{фл}} = k_{\text{фл}}[S_1]/I_{\text{возб}}. \quad (4.1.9)$$

Так как

$$I_{\text{возб}} = (k_{ST} + k_{\text{фл}} + k_{\text{вк}})[S_1], \quad (4.1.10)$$

$$\text{то } B_{\text{фл}} = k_{\text{фл}} / (k_{ST} + k_{\text{фл}} + k_{\text{вк}}). \quad (4.1.11)$$

Аналогично для выхода фосфоресценции можно записать

$$B_{\text{фос}} = k_{\text{фос}}[T_1]/I_{\text{возб}}. \quad (4.1.12)$$

Для k_{ST} согласно схеме, представленной на рис. 66, можно записать

$$k_{ST}[S_1] = (k_T + k_{\text{фос}})[T_1]. \quad (4.1.13)$$

Тогда

$$B_{\text{фос}} = \frac{k_{\text{фос}}k_{ST}[S_1]}{I_{\text{возб}}(k_T + k_{\text{фос}})} = \frac{k_{\text{фос}}k_{ST}}{(k_T + k_{\text{фос}})(k_{ST} + k_{\text{фл}} + k_{\text{вк}})}. \quad (4.1.14)$$

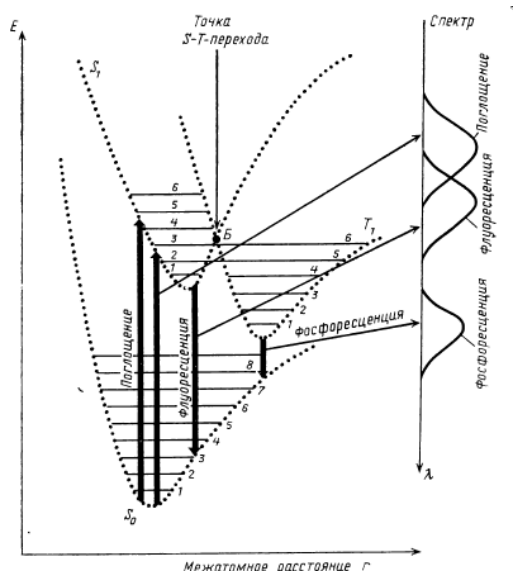
Из (4.1.11) и (4.1.14) легко определяется соотношение между квантовыми выходами флуоресценции и фосфоресценции

$$B_{\text{фос}}/B_{\text{фл}} = \frac{k_{\text{фос}}}{k_{\text{фл}}} \left(\frac{k_{ST}}{k_T + k_{\text{фос}}} \right). \quad (4.1.15)$$

Флуоресценциямен ($\tau_{\text{фл}} \approx 10^{-9}$ s) және фосфоресценциямен ($\tau_{\text{фос}} \approx 10^{-4} - 10^2$ s) салыстырғанда ішкі конверсия әлдеқайда жылдам, шамамен $10^{-10} - 10^{-13}$ s ішінде жүзеге асатынын атап өткен жөн. Синглеттік және триплеттік деңгейлердің тербелмелі релаксациясы да шамамен 10^{-13} s уақыт ішінде жүреді.

$S_1 \rightarrow T_1$ ауысуы бір-біріне жақын энергетикалық күйлер арасында жүретіндіктен, интеркомбинациялық конверсияның жылдамдығы ішкі конверсия жылдамдығымен шамалас болуы тиіс. Алайда бұл ауысуға спин бойынша тыйым салынғандықтан, оның орындалу уақыты шамамен 10^{-7} s болады. Демек, мұндай ауысулар флуоресценция процестерімен табысты бәсекелесе алады.

Қатты орталардағы $S_1 \rightarrow S_0$ ішкі конверсиясының ықтималдығы аз және оны көп жағдайда ескермеуге болады. $T_1 \rightarrow S_0$ интеркомбинациялық конверсиясының ұзақтығы шамамен $10^{-2} - 10^2$ s және ол фосфоресценция процесімен бәсекелесе алады.



67-сурет. Екіатомды молекуланың электрондық қозған және негізгі күйлерінің потенциалдық энергия қисықтары арасындағы ауысулар.

Интеркомбинациялық конверсия. Сәуле шығарусыз S—T ауысуларын қарастырған кезде потенциалдық қисықтар әдісін қолдану ыңғайлы. Әрине, күрделі молекулалардағы молекулаішілік процестерді сипаттау кезінде көпөлшемді потенциалдық беттерді қарастырған дұрысырақ болар еді. Алайда зерттелетін процестерді сапалық тұрғыдан сипаттау үшін екіөлшемді диаграммалар жеткілікті (67-сурет).

Молекула қоздырылған кезде ол негізгі S_0 күйінен қозған S_1 күйінің тербелмелі деңгейлерінің біріне, мысалы $V' = 1-6$ деңгейлерінің біріне өтеді. Тербелмелі релаксация нәтижесінде молекула қозу энергиясының артық бөлігін тез жоғалтып, S_1 күйінің нөлдік тербелмелі деңгейіне өтеді. Флуоресценция S_1 күйінен негізгі қозбаған S_0 күйінің әртүрлі тербелмелі деңгейлеріне кейінгі ауысулар нәтижесінде пайда болады.

Алғашқы қозған синглеттік S_1 және триплеттік T_1 күйлерінің потенциалдық қисықтары белгілі бір Б нүктесінде қиылысады деп есептейік. Спин-орбиталық әрекеттесу болған кезде молекула уақыттың бір бөлігін $S_1(V' = 1)$ күйінде, ал уақыттың бір бөлігін онымен изоэнергетикалық $T_1(V'' = 4)$ күйінде өткізеді (67-сурет).

Одан әрі тербелмелі релаксация нәтижесінде $T_1(V'' = 4) \rightarrow T_1(V'' = 0)$ ауысуы жүзеге асады. Егер S_1 және T_1 күйлерінің тербелмелі деңгейлері арасындағы қашықтық үлкен болса, молекула триплеттік күйде қалады.

Б нүктесі — ядролардың тербелістері үшін бұрылу нүктесі және бір мезгілде S_1 мен T_1 күйлерінің энергиялары бірдей болатын нүкте. Бұл нүктеде ядролардың тербелмелі қозғалысының кинетикалық энергиясы нөлге тең. Тербелмелі релаксация салдарынан $T_1(V'' = 0)$ күйіне конверсиялану үшін Б нүктесінде спиннің қайта бағдарлануы қажет.

Осылайша, ішкі конверсия мен интеркомбинациялық конверсияның арасындағы жалғыз айырмашылық — ішкі конверсия кезінде спиннің қайта бағдарлануы қажет емес, ал интеркомбинациялық конверсия кезінде спиннің қайта бағдарлануы міндетті. Бұл айырмашылық олардың жылдамдықтарының арақатынасынан да көрінеді:

$$k_{\text{BK}}(S_1 \rightarrow S_0) / k_{\text{ST}}(S_1 \rightarrow T_1) \approx 10^6.$$

Табиғаты бірдей $S_1 \rightarrow T_1$ және $T_1 \rightarrow S_0$ интеркомбинациялық конверсияларының жылдамдықтарының айырмашылығы $T_1 \rightarrow S_0$ энергетикалық интервалының $S_1 \rightarrow T_1$ энергетикалық интервалынан әдетте едәуір үлкен болуымен түсіндіріледі. Сонымен бірге kT константасының шамасы $T_1 \rightarrow S_0$ энергетикалық интервалының тербелмелі қабысу интегралына пропорционал болатыны анықталған.

[7] еңбекте $T_1 \rightarrow S_0$ энергетикалық интервалының азаюы тербелмелі қабысу интегралының артуына әкелетіні көрсетілген. [7] бойынша сәуле шығарусыз ауысулардың орындалуы үшін потенциалдық энергия беттерінің классикалық қиылысуы міндетті емес. Бір электрондық күйден екінші күйге ауысу туннельдену процесі арқылы да жүзеге асуы мүмкін.

Спин-орбиталық әрекеттесу. Кванттық-механикалық іріктеу ережелеріне сәйкес мультиплеттіліктері әртүрлі күйлер арасындағы кез келген сәуле шығаратын немесе сәуле шығарусыз ауысуға қатаң тыйым салынады. Бұл тыйым электронның спиндік және орбитальдық қозғалысы нәтижесінде пайда болатын магниттік дипольдердің өзара әрекеттесуі салдарынан ішінара жойылады. Мұндай әрекеттесу спин-орбиталық әрекеттесу деп аталады.

Спин-орбиталық әрекеттесудің физикалық мәнін түсіну үшін координаталар жүйесі электронмен, ал ядро А атомымен байланысқан бірэлектронды атомның классикалық моделін қарастырайық. Бұл жағдайда ядро электронның айналасында айналады. Ядро электр зарядына және үдеуге ие болғандықтан, релятивистік магнит өрісі пайда болады. Оның бағыты ядро орбитасының жазықтығына перпендикуляр болады.

Екінші магнит өрісі электрон спинінің айналмалы қозғалысының нәтижесінде пайда болады. Бұл өрістің бағыты электрон спинінің осі бойымен бағытталады. Электрон спинінің қозғалысы туғызған осы өрістердің өзара әрекеттесуі спин-орбиталық әрекеттесу деп аталады. Оның энергиясы [8]:

$$W = [\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}] \cdot S / (2m^2 c^2), \quad (4.1.16)$$

мұндағы S — спиндік импульс моменті, c — жарық жылдамдығы, m және e — электронның массасы мен заряды, $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ — оның импульсі, $\mathbf{E}$ — ядроның электр өрісінің кернеулігі.

Қарастырылған модельден бірқатар маңызды қорытынды жасауға болады: спин-орбиталық әрекеттесу — релятивистік құбылыс; оның энергиясы ядро зарядының артуымен ұлғаяды; электрон ядроға неғұрлым жақын орналасса, спин-орбиталық әрекеттесу соғұрлым күшті болады.

Спин-орбиталық әрекеттесу мына процестерге әсер етеді:

$$S_1 \xrightarrow{kST} T_1, \quad (4.1.17)$$

$$T_1 \xrightarrow{kT} S_0, \quad (4.1.18)$$

$$T_1 \xrightarrow{k\phi_{oc}} S_0 + h\nu_{\phi_{oc}}. \quad (4.1.19)$$

Мультиплеттіліктері әртүрлі екі күйдің арасындағы ауысу спиндік моменттің өзгеруімен қатар жүруі тиіс. Қозғалыс мөлшері моментінің сақталу заңына сәйкес пайда болатын спиндік моменттің айырмасы басқа моменттердің өзгеруі арқылы өтелуі керек.

Алайда Рассел—Саундерс ережесіне сәйкес [9] электрондардың спиндік S және орбитальдық L бұрыштық моменттері әлсіз байланысқан. Сондықтан ешқандай қосымша спиндік момент пайда болып, сәуле шығару өрісінде жоғала алмайды. (4.1.17) және (4.1.18) ауысуларына бұл жағдайда тыйым салынады.

Спин-орбитальдық әрекеттесуден туындайтын ауытқуларды ескерген кезде спиндік момент өзгермейтін шама ретінде қарастырылмайды. Бұл жағдайда толық бұрыштық момент спиндік еркіндік дәрежелерінен орбитальдық еркіндік дәрежелеріне және кері бағытта үздіксіз ауысады. Өртүрлі мультиплеттіліктері бар күйлердің қосындысы пайда болады және спин бойынша тыйым салу шартының күші жойылады:

$$\Delta S = 0.$$

Мұндай жағдайда тек толық бұрыштық момент:

$$J = L + S$$

сақталады. Электрлік дипольдік ауысулар үшін мына іріктеу ережесі орындалады:

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

Бірінші жуықтауда конфигурациялары бірдей күйлер арасындағы спин-орбитальдық байланысқа тыйым салынады. Бұл синглет—триплеттік ауысулар үшін мынадай іріктеу ережелерін береді:

$$n, \pi^* \rightleftharpoons \pi, \pi^* \quad (\text{рұқсат етілген}), (4.1.20)$$

$$n, \pi^* \rightleftharpoons n, \pi^* \quad (\text{тыйым салынған}), (4.1.21)$$

$$\pi, \pi^* \rightleftharpoons \pi, \pi^* \quad (\text{тыйым салынған}). (4.1.22)$$

68-сурет. Молекуланың төменгі қозған $\pi\pi^*$ - және $\pi\pi^*$ -күйлерінің салыстырмалы орналасуының әртүрлі жағдайларында жүзеге асатын ең ықтимал сәуле шығаратын және сәуле шығарусыз ауысулар.

[10; 11] еңбектерде келтірілген есептеулер $S \rightarrow T$ конверсиясы жылдамдықтарының константалары үшін мынадай мәндерді береді:

$$k_1(S\pi\pi^* \rightarrow T\pi\pi^*, S n\pi^* \rightarrow T n\pi^*) \approx 10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1},$$

$$k_2(S n\pi^* \rightarrow T\pi\pi^*, S\pi\pi^* \rightarrow T n\pi^*) \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

Ішкі конверсия жылдамдықтарының константалары мен сәуле шығару ауысуларының жылдамдық константаларын біле отырып:

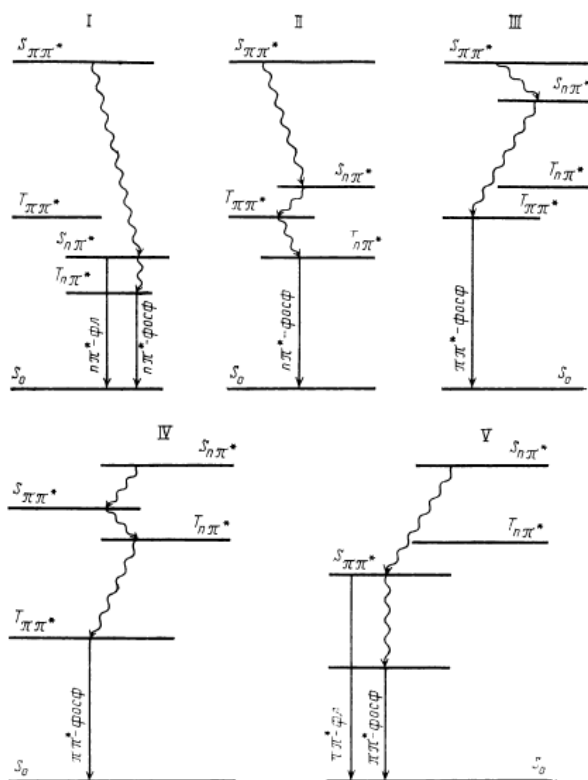
$$k_4(S n\pi^* \rightarrow S_0) \approx 10^6 \text{ s}^{-1},$$

$$k_5(S\pi\pi^* \rightarrow S_0) \approx 10^7 - 10^9 \text{ s}^{-1},$$

$$k_6(T n\pi^* \rightarrow S_0) \approx 10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1},$$

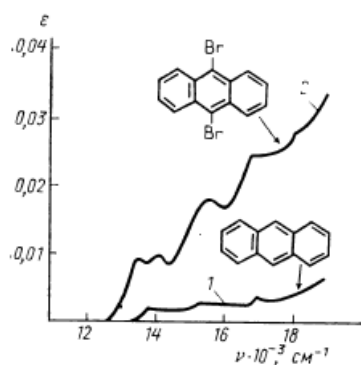
$$k_7(T\pi\pi^* \rightarrow S_0) \approx 10^{-1} - 10^1 \text{ s}^{-1},$$

тиісті сәуле шығарусыз ауысулар жылдамдықтарының константаларының арақатынасын анықтауға болады.

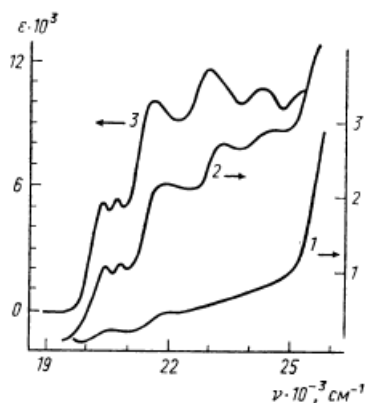


68-суретте төменгі қозған $\pi\pi^*$ - және $\pi\pi^*$ -күйлердің салыстырмалы орналасуының бес жағдайы үшін ең ықтимал сәуле шығаратын және сәуле шығарусыз ауысулар көрсетілген.

I типтегі молекулалар флуоресценцияға да, $T_{1\pi\pi^*}$ -күйден шығатын қысқа өмір сүретін фосфоресценцияға да ие болады. II типтегі молекулаларда $T_{1\pi\pi^*}$ -күйден тек қысқа өмір сүретін фосфоресценция байқалады. III және IV типтегі молекулалар $T_{1\pi\pi^*}$ -күйден тек ұзақ өмір сүретін фосфоресценцияға ие болады. V типтегі молекулаларда флуоресценция да, ұзақ өмір сүретін фосфоресценция да байқалады.



69-сурет. Антраценнің (1) және 9,10-дибромантраценнің (2) синглет—триплеттік жұтылу спектрлері.



70-сурет. Әртүрлі еріткіштердегі 1-хлорнафталин ерітінділерінің синглет—триплеттік жұтылу спектрлері: 1 — таза сұйықтық; 2 — $C_2H_4Br_2$ ерітіндісінде (1:2); 3 — C_2H_5I ерітіндісінде (1:2).

Ауыр атомның әсері. Егер S—T ауысуын жүзеге асыратын электрон орбитальдардың бірінде ауыр атомға жақын орналасса, спин-орбиталық әрекеттесу күшейеді. Ауыр атомдардың молекулаішілік әсерінің нәтижелері 69-суретте көрсетілген. Мұнда антраценнің (1-қисық) және 9,10-дибромантраценнің (2-қисық) синглет—триплеттік жұтылу спектрлері берілген [12].

Суреттен молекула құрамында ауыр атомның болуы синглет—триплеттік жұтылудың артуына әкелетіні көрінеді. Жалпы жағдайда молекуладағы сутегі атомын алмастырғыш ретінде ауыр атомға ауыстыру мынадай өзгерістерге әкеледі [8]: кфос шамасы ұлғаяды, Вфос/Вфл қатынасы артады, интеркомбинациялық конверсия жылдамдығының кST константасы ұлғаяды. Ал кфос немесе кT константаларының қайсысы ауыр атомға неғұрлым сезімтал екені әлі бізмәнді анықталған жоқ.

Ауыр атомдардың молекулааралық әсеріне мысал ретінде құрамында әртүрлі ауыр атомдар бар еріткіштердегі 1-хлорнафталин ерітінділерінің жұтылу спектрлері келтірілген (70-сурет) [8]. Бұл спектрлерден ауыр атомдары бар еріткіштерде $S_0 \rightarrow T_1$ ауысу осцилляторының күші артатыны көрінеді. Бұл құбылыстарда ауыр атомдар спин-орбиталық әрекеттесудің артуына және молекулааралық жүйелердің пайда болуына ықпал етеді.

Зерттелген молекулалық жүйелер негізінде ауыр атомның ішкі және сыртқы әсерлері көп жағдайда бір-біріне өте жақын деп есептеуге болады. Алайда бұл мәселе қосымша зерттеулер жүргізуді қажет етеді.