

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ В ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В. П. Клочков и В. Л. Богданов

Исследовано распределение интенсивности в электронных спектрах в области коротковолновых полос поглощения органических соединений в парах и растворах. Установлена корреляция между характером распределения интенсивности в электронно-колебательных спектрах и их интегральной интенсивностью.

1. Как известно, распределение интенсивности в электронно-колебательных спектрах определяется в основном величиной сдвига потенциальных кривых взаимодействующих электронных состояний. Поскольку величина этого сдвига зависит от ядерной и электронной структуры молекул, то исследование распределения интенсивности в спектрах может быть источником ценной информации о свойствах молекул.

Основными объектами исследований в настоящей работе были органические соединения, в спектрах которых в той или иной мере проявляется колебательная структура. В спектрах таких соединений характер распределения интенсивности определяется, как известно, строением молекул, температурой и влиянием среды.

Здесь исследуется зависимость от температуры распределения интенсивности в коротковолновых полосах поглощения ряда молекул. Исследования длинноволновых полос, выполненные в работах [1-6], показали, что распределение интенсивности в спектрах органических соединений удовлетворительно описывается простой формулой [1]¹

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{\nu_n}{\nu_0} \frac{x^{2n}}{n!}, \quad (1)$$

где I_n , I_0 — интенсивности n -го вибронного максимума и 0,0-полосы, ν_n и ν_0 — их частоты,

$$x^2 = 158,92 \frac{k}{\nu_{\text{кол.}}} R^2 \quad (2)$$

$$R^2 = \sum_i \Delta r_i^2. \quad (3)$$

Если для разных веществ и различных электронных переходов $k/\nu_{\text{кол.}} = \text{const}$, то x^2 может использоваться как величина, характеризующая изменение междядерных расстояний Δr_i при переходе. Для исследуемых здесь соединений частоты $\nu_{\text{кол.}}$, наиболее активные в электронном переходе, слабо различаются ($\sim 1300-1500 \text{ см}^{-1}$); величины k (силовая постоянная) для одной и той же частоты $\nu_{\text{кол.}}$ также различаются слабо для разных соединений [1]. Имея в виду сказанное, в дальнейшем распределение интенсивности будем характеризовать величиной x^2 . При $x^2 < 1$ интен-

¹ Эта формула близка к полученным в работах [7-9].

сивность 0,0-полосы больше интенсивности всех вибронных полос (см., например, рис. 1—3); при $x^2 > 1$ максимальную интенсивность имеет один из высших вибронных максимумов.

Основные исследования распределения интенсивности выполнены на веществах в паровой фазе, чтобы исключить возможность ошибки при

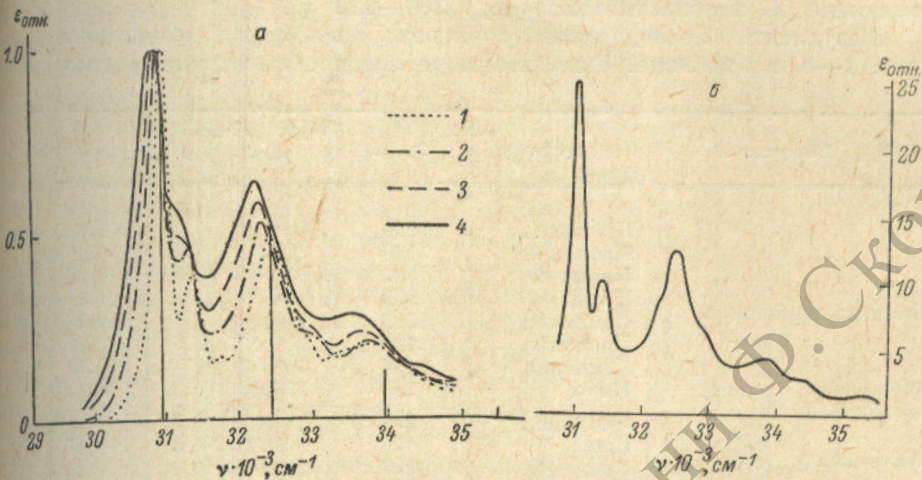


Рис. 1. Спектры поглощения (вторая полоса) пирена.

а — пары: 1 — 396, 2 — 473, 3 — 523, 4 — 573° К; б — раствор, $T=293^{\circ}$ К.

интерпретации результатов, поскольку в работах [10-14] была показана необходимость учета влияния спектральной зависимости эффективного поля световой волны на распределение интенсивности в спектрах растворов.

2. Методика измерений спектров поглощения паров описана ранее [15]. Была несколько изменена оптическая схема: системой обычных и полу-

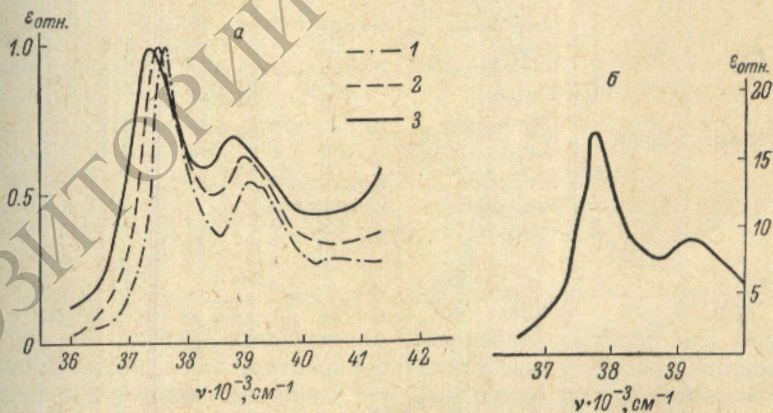


Рис. 2. Спектры поглощения пирена (третья полоса).

а — пары: 1 — 423, 2 — 523, 3 — 627° К; б — раствор, $T=293^{\circ}$ К.

прозрачных зеркал световой поток от источника направлялся через кювету и по каналу сравнения. С помощью вращающегося диска с вырезами на щель монохроматора попеременно попадал то световой поток, идущий через кювету, то по каналу сравнения. Диспергирующим прибором служил двойной монохроматор. Применение двойного монохроматора обусловлено заметным влиянием рассеянного света на результаты измерений в области длин волн короче 250 нм.

Было исследовано распределение интенсивности при разных температурах в коротковолновых полосах спектров поглощения паров антрацена, 9-метилантрацена, 2-винилантрацена, 1,2-бензантрацена,² пирена и родамина 6G. Для сравнения измерено также распределение интенсивности в коротковолновых полосах растворов антрацена, 9-метилантрацена и родамина 6G в области температур 290—115° К.

Результаты исследований спектров поглощения представлены на рис. 1—6 и в таблице. Зависимость распределения интенсивности от тем

Вещество	Среда	T, °К	$\epsilon_{\text{макс.}}$	f	x^2	Подо	
9-Метилантрацен	{	Пропанол	293	9850	0.28	1.02	1
		Пропанол	120	14500	0.27	0.9	1
		Пары	391	10900	0.39	0.92	1
		Пары	573	10500		1.1	1
		Пропанол	293	193000	3	0.48	2
		Пропанол	120	264000	2.9	0.36	2
		Глицерин	293	162000	5	0.49	2
Антрацен	{	Пары	353	246000	5.3	0.63	2
		Пропанол	293	7200	0.24	1.14	1
		Пары	490	7100	0.3	1.17	1
		Пропанол	293	208000	4.3	0.46	2
2-Винилантрацен	{	Пары	372	209000	6	0.57	2
		Этанол [18]	Комнатная	7200		1.28	1
		Пропанол	293	6200	0.24	1.27	1
		Этанол [18]	Комнатная	140000		0.67	2
1,2-Бензантрацен	{	Пропанол	293	122000	3.5	0.67	2
		Пары	423			< 0.85	2
		Изо-октан [23]	Комнатная	95000		0.91	2
		Пары	392			0.89	2
Родамин 6G	{	Этанол	Комнатная	230000	3	0.29	1
		Изо-бутанол	293			0.30	1
		Изо-бутанол	138			0.18	1
Пирен	{	Изо-октан [24]	Комнатная	59800		0.48	2
		Пары	423	56000	0.9	0.50	2
		Изо-октан [24]	Комнатная	57200		0.54	3
		Пары	423	44000		0.55	3
1,4-Дифенилбутадиеп	{	Пропанол	Комнатная	43000	2.1	1.54	1
		Пары	498	28400	2.25	2.1	1
Коронен	{	н.-Октан	Комнатная	203000		0.35	3
		Глицерин	Комнатная			0.54	3
		Пары	553			0.53	3

пературы для полос, отвечающих электронным переходам на высокие электронные уровни, имеет такой же характер, как и для длинноволновых электронно-колебательных полос^[2, 16, 17]: с повышением температуры относительная интенсивность вибронных максимумов растет тем быстрее, чем больше n — номер колебательного уровня возбужденного состояния (рис. 1, 2).

Распределение интенсивности в коротковолновых полосах, как и в длинноволновых, удовлетворительно описывается формулой (1). На рисунках вертикальными линиями для $n > 1$ показаны рассчитанные значения интенсивности вибронных максимумов. В среднем соответствие рассчитанных и экспериментальных интенсивностей для коротковолновых полос

² Производные антрацена были нам предоставлены А. С. Черкасовым, которому мы выражаем искреннюю признательность.

хуже, чем для длинноволновых. По-видимому, это обусловлено более сильным для первых влиянием перекрытия полос, отвечающих разным электронным переходам.

При сопоставлении формы коротковолновых и длинноволновых полос исследованных соединений обращает на себя внимание характерное распределение интенсивности, присущее подавляющему числу коротковолновых полос: длинноволновый максимум, который обычно интерпретируется как принадлежащий 0,0-переходу, имеет максимальную интенсивность; интенсивность вибронных полос постепенно падает по мере удаления от 0,0-полосы. Наиболее наглядно это видно в спектрах пирена (рис. 1) и 1,2-бензантрацена (рис. 3). В спектрах остальных исследованных соединений вследствие размытия колебательной структуры проявляется только по одному вибронному переходу. [У антрацена и 9-метилантрацена колебательные максимумы лучше разрешены в спектрах растворов при низких температурах (рис. 4)]. Однако указанная выше особенность распределения интенсивности сохраняется и здесь. У 2-винилантрацена (рис. 6) в парах наблюдается появление продукта разложения, спектр которого, изменяясь со временем, искажает распределение интенсивности. Характер распределения интенсивности в области второго электронного перехода 2-винилантрацена хорошо виден в спектре раствора (см. [18] и рис. 6).

3. Естественно возникает вопрос о причинах, обуславливающих отмеченное выше характерное распределение интенсивности в коротковол-

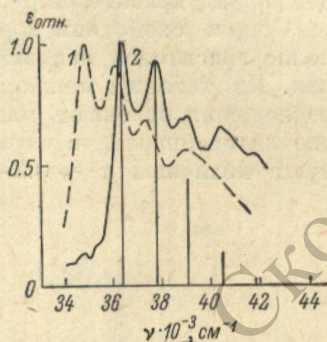


Рис. 3. Спектры поглощения 1,2-бензантрацена (вторая полоса).

1 — раствор в пропаноле, $T = 293^\circ \text{K}$; 2 — пары, $T = 426^\circ \text{K}$.

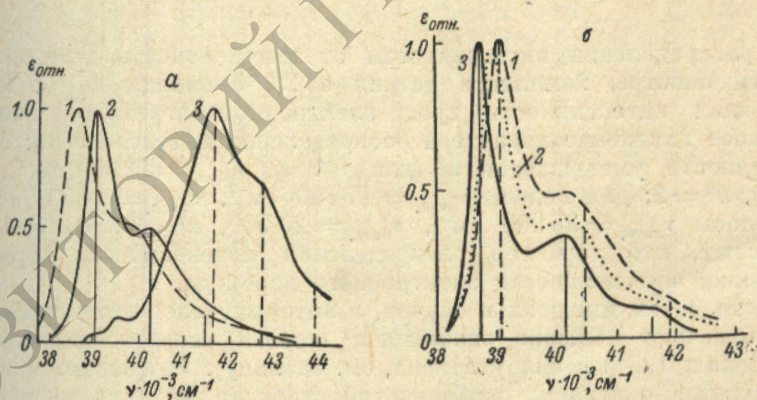


Рис. 4. Спектры поглощения 9-метилантрацена (вторая полоса).

а: 1 — раствор в глицерине, $T = 349^\circ \text{K}$; 2 — раствор в пропаноле, $T = 293^\circ \text{K}$; 3 — пары, $T = 353^\circ \text{K}$; б: раствор в пропаноле: 1 — 293, 2 — 223, 3 — 120° K.

новых полосах поглощения. Не претендуя на полное решение задачи, отметим некоторые стороны явления, которые представляют интерес с точки зрения изучения связи свойств молекул и распределения интенсивности в спектрах.

Прежде всего напомним, что высокая относительная интенсивность 0,0-полосы свидетельствует о малом различии равновесных конфигураций молекулы в основном и возбужденном состояниях.

Исследование распределения интенсивности в длинноволновых полосах органических соединений [1-6] показывает, что соотношение интен-

сивностей вибронных максимумов в этих полосах бывает самым разнообразным. Имеется большое число веществ, в длинноволновых полосах которых интенсивность 0,0-полосы заметно больше интенсивности вибронных максимумов, т. е. распределение интенсивности подобно наблюдаемому в коротковолновых полосах. К таким соединениям относится целый ряд красителей [5, 6].

Общим свойством коротковолновых полос исследованных веществ являются высокие значения коэффициентов поглощения. Из таблицы можно видеть, что большим значениям коэффициента поглощения отвечают малые величины x^2 , характеризующие распределение интенсивности в спектре (наиболее интенсивным полосам соответствуют величины $x^2 \sim 0.2-0.6$). В качестве наглядного примера приведем

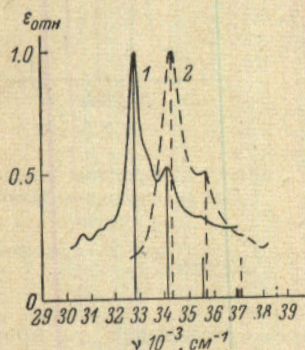


Рис. 5. Спектры поглощения коронена (третья полоса).

1 — раствор в глицерине, $T = 293^\circ \text{K}$, 2 — пары, $T = 558^\circ \text{K}$.

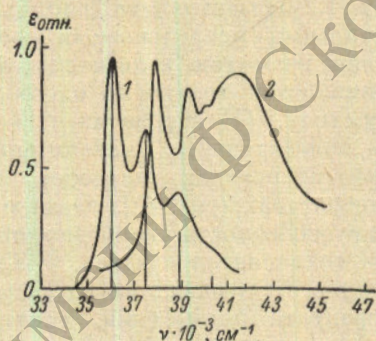


Рис. 6. Спектры поглощения 2-винилантрацена (вторая полоса).

1 — раствор в пропаноле, $T = 293^\circ \text{K}$; 2 — пары, $T = 423^\circ \text{K}$.

мости распределения интенсивности от интенсивности перехода можно привести спектры комплекса натрия с 2,2'-бипридином [19]. По мере возрастания интенсивности трех электронных переходов происходит монотонное изменение характера распределения интенсивности: с ростом интенсивности уменьшается x^2 (для полосы $\nu_{\text{макс.}} = 12\,000 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\text{макс.}} = 1550$, $x^2 = 1$; для полосы $\nu_{\text{макс.}} = 17\,800 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\text{макс.}} = 6450$, $x^2 = 0.88$; для полосы $\nu_{\text{макс.}} = 25\,900 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\text{макс.}} = 29\,500$, $x^2 = 0.54$). Эти данные показывают, что характер распределения интенсивности коррелирует с величиной интенсивности электронного перехода.

Вместе с тем имеются и случаи, в которых более интенсивным переходам отвечают меньшие значения x^2 (сравни силы осцилляторов и x^2 для пирена и 1,4-дифенилбутадиена, см. таблицу). Указанные факты свидетельствуют о влиянии особенностей строения молекул на обе характеристики спектров (интенсивность и распределение интенсивности). Молекулы пирена и 1,4-дифенилбутадиена обладают различным строением: первая состоит из конденсированных ядер, а во второй бензольные ядра связаны цепочкой чередующихся двойных и одиночных связей.

Большой интерес представляют данные об изменении распределения интенсивности в родственных соединениях. Так, для рядов полиенов и полиинов наблюдается с увеличением длины сопряженной цепи возрастание интенсивности переходов, сопровождающееся уменьшением изменения междудерных расстояний при электронных переходах [9]. Следствием этого является существенное изменение распределения интенсивности: с увеличением длины цепи вклад интенсивности 0,0-полосы в интегральную интенсивность перехода возрастает [9, 20]. Однако в ряду дифенилполиенов $\text{Ph}-(\text{CH}=\text{CH})_m-\text{Ph}$ при увеличении m возрастания

силы осциллятора не наблюдается (об этом свидетельствуют данные по длительности возбужденного состояния, рассчитанные по интегральному поглощению [21]); вместе с тем характер перераспределения интенсивности свидетельствует о существенном уменьшении величины x^2 (интенсивность 0,0-полосы возрастает от $\sim 24\,000$ до $130\,400$ [22]). При приближительном сохранении величины силы осциллятора f ширина отдельных электронно-колебательных полос существенно уменьшается [22, 23]). Влияние деталей структуры молекулы на корреляцию между интенсивностью электронного перехода и распределением интенсивности в спектре заслуживает дальнейших исследований.

В заключение благодарим Б. С. Непорента за внимание.

Литература

- [1] E. F. McCoy, I. G. Ross. *Australian J. Chem.*, **15**, 573, 1962.
- [2] В. П. Ключков, С. М. Коротков. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **29**, 1353, 1965.
- [3] В. П. Ключков. *Опт и спектр.*, **19**, 33, 1965.
- [4] В. П. Ключков, С. М. Коротков. *Опт и спектр.*, **20**, 582, 1966.
- [5] В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий. *Опт. и спектр.*, **25**, 77, 1968.
- [6] В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий. *Опт. и спектр.*, **22**, 979, 1967.
- [7] С. И. Пекар, М. А. Кривоглаз. *Тр. ИФАН УССР*, в. 4, 37, 1953.
- [8] С. И. Пекар. *Усп. физ. наук*, **50**, 197, 1953.
- [9] H. Kuhn, W. Huber, F. Vár. *Calcul des fonctions d'onde Moleculaire*, 179, 1958.
- [10] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. *ДАН СССР*, **145**, 1025, 1962.
- [11] Н. Г. Бахшиев. Докт. дисс., Л., 1965.
- [12] Н. Г. Бахшиев, В. М. Коровина. *Опт. и спектр.*, **22**, 35, 1967.
- [13] В. М. Коровина, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **25**, 302, 1968.
- [14] В. М. Коровина, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **26**, 100, 1968.
- [15] В. П. Ключков. *ЖФХ*, **29**, 1432, 1955.
- [16] В. П. Ключков, А. М. Макушенко. *Опт. и спектр.*, **15**, 52, 1963.
- [17] В. П. Ключков, С. М. Коротков. *Опт. и спектр.*, **16**, 833, 1964.
- [18] А. С. Черкасов. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **27**, 628, 1963.
- [19] Y. Torii, T. Yazaki, Y. Kaizu, S. Murasato, H. Kabajashi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2264, 1969.
- [20] F. Bohlmann. *Chem. Ber.*, **86**, 63, 657, 1953.
- [21] Z. V. Birks, D. Z. Dyson. *Proc. Roy. Soc.*, **A275**, 135, 1963; В. П. Ключков. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **34**, 632, 1970.
- [22] М. В. Волжкенштейн. *Строение и физические свойства молекул*, АН СССР, М.-Л., 1955.
- [23] K. W. Hausser, R. Kuhn, G. Seitz. *Zs phys. chem.*, **29**, 391, 1935.
- [24] R. S. Becker, I. S. Singh, E. A. Jackson. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2144, 1963.

Поступило в Редакцию 23 апреля 1970 г.