

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ У ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИМЕРОВ В СЛУЧАЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

А. А. Иванов, А. А. Пурецкий и В. И. Пермогоров

При образовании молекулы из двух одинаковых хромофоров (димер) возникают весьма специфические явления в электронно-колебательных спектрах, связанные со снятием вырождения возбужденного электронного состояния. Одним из таких явлений является «электронно-колебательное заимствование». Получена количественная оценка величины заимствованной интенсивности и эти результаты были сравнены с теорией, разработанной Фултоном и Гутерманом. Наблюдается вполне приличное согласие между теорией и экспериментом.

В работах [1-4] было показано, что электронно-колебательная связь в димере может приводить к различным спектральным эффектам. В частности, в случае сильной связи, когда  $\varepsilon$  — энергия взаимодействия мономеров в димере, отнесенная к одному колебательному кванту, много больше константы электронно-колебательного взаимодействия  $y$ , теория [1, 2] предсказывает уменьшение при димеризации отношения интенсивности пика однофононного перехода к интенсивности бесфононного пика  $W_{01}/W_{00}$  ровно в два раза. Однако детальное изучение [3, 4] этого вопроса на примере внутримолекулярных димеров (бисцианинов) [5, 6] показало, что в случае сильной связи необходимо учитывать члены первого порядка по  $\kappa = (m/M)^{1/4}$ .

Кроме того, теория предсказывает также так называемое явление электронно-колебательного заимствования (vibrational borrowing) [1, 2].

Явление электронно-колебательного заимствования, вообще говоря, хорошо известно — именно благодаря ему запрещенные по симметрии электронные переходы (например, полоса поглощения бензола при 260 нм) проявляются в спектрах поглощения. Однако точную количественную оценку величины заимствованной интенсивности удается получить только для димеров [1, 2], где электронно-колебательное заимствование проявляется в том, что в каждой из  $\pm$  электронно-колебательных полос димера проявляется  $\mp$  полоса мономера, сдвинутая относительно главного максимума каждой из полос на один колебательный квант  $\hbar\Omega$  в сторону коротких длин волн.

Одна из прогрессий каждой полосы димера ( $|M_+|^2$  для «+» полосы,  $|M_-|^2$  для «-» полосы) определяется переходами на различные колебательные уровни  $\nu$  по нормальной координате  $Q_+$  димера, при этом по нормальной координате  $Q_-$  происходит переход на нижнее колебательное состояние ( $\mu_{\pm}=0$ ).<sup>1</sup> Другая электронно-колебательная прогрессия ( $|\alpha|^2|M_-|^2$  для «+» полосы и  $|\beta|^2|M_+|^2$  для «-» полосы), обусловленная электронно-колебательным заимствованием, определяется переходами по координате

<sup>1</sup> Напомним, что  $Q_+$  и  $Q_-$  — нормальные координаты димера [1-3] — определяются через нормальные координаты мономеров  $A$  и  $B$  следующим образом:  $Q_{\pm} = \frac{Q_A \pm Q_B}{\sqrt{2}}$ .

$Q_+$ , но связана с переходами на следующий колебательный уровень ( $\mu_{\pm}=1$ ) по координате  $Q_-$ . Последнее обстоятельство сдвигает эту прогрессию в сторону больших энергий на один колебательный квант  $\hbar\Omega_{\pm}$ . Учет изменения колебательных частот в «+» и «-» состояниях по координате  $Q_-$  во втором порядке теории возмущений приводит к различным сдвигам этих прогрессий от главного максимума:  $\hbar\Omega_+ = \hbar(\Omega + \Delta\Omega_2)$  для «+» полосы и  $\hbar\Omega_- = \hbar(\Omega - \Delta\Omega)$  для «-» полосы.

Величина электронно-колебательного заимствования, а именно величина коэффициентов  $|\alpha|^2$  и  $|\beta|^2$ , согласно работе Фултона и Гутермана [1, 2], может быть определена по формулам

$$|\alpha|^2 = \frac{y^2}{2(1+2\epsilon)^2}, \quad (1)$$

$$|\beta|^2 = \frac{y^2}{2(1-2\epsilon)^2}. \quad (2)$$

Относительная величина заимствованной интенсивности в длинноволновой полосе больше, чем в коротковолновой, так как при изменении знака  $\pm$  полосы на противоположный, величина  $\epsilon$  также меняет знак. В дальнейшем для определенности предполагается, что «+» состояние имеет большую энергию. В случае сильной связи ( $|\epsilon/y| \gg 1$ ) этим эффектом обычно пренебрегают из-за его малости, однако благодаря использованной методике нам удалось измерить его величину.

#### Методика эксперимента

Исследовались спиртовые растворы красителей с одним, а также с двумя одинаковыми хромофорами при температуре, близкой к азотной  $-77^\circ \text{K}$ . Рассматриваемые красители, имеющие две одинаковые хромофорные группы, служат хорошей моделью димера [5, 6]. Структурные формулы исследованных красителей приведены в табл. 1.

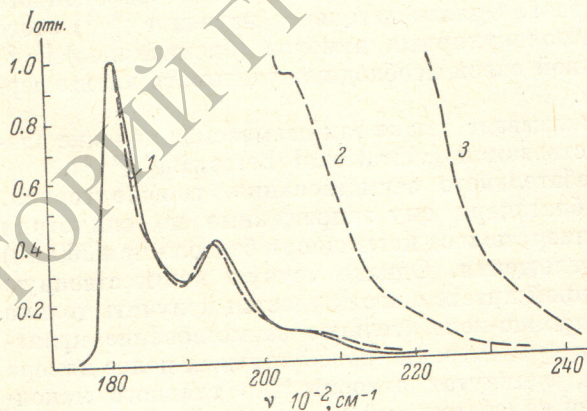


Рис. 1. Сравнение контуров полос поглощения (сплошная линия) и возбуждения люминесценции (штриховая линия).

Кривые 2 и 3 — продолжение кривой 1 с увеличением соответственно в 10 и 100 раз.

В наших условиях опыта (при концентрациях  $-10^{-6} \text{M}$ ) агрегация красителя отсутствовала.

Присутствие примесей контролировалось с помощью спектров люминесценции по их изменению при изменении частоты возбуждающего света. Содержание примесей было меньше 3%.

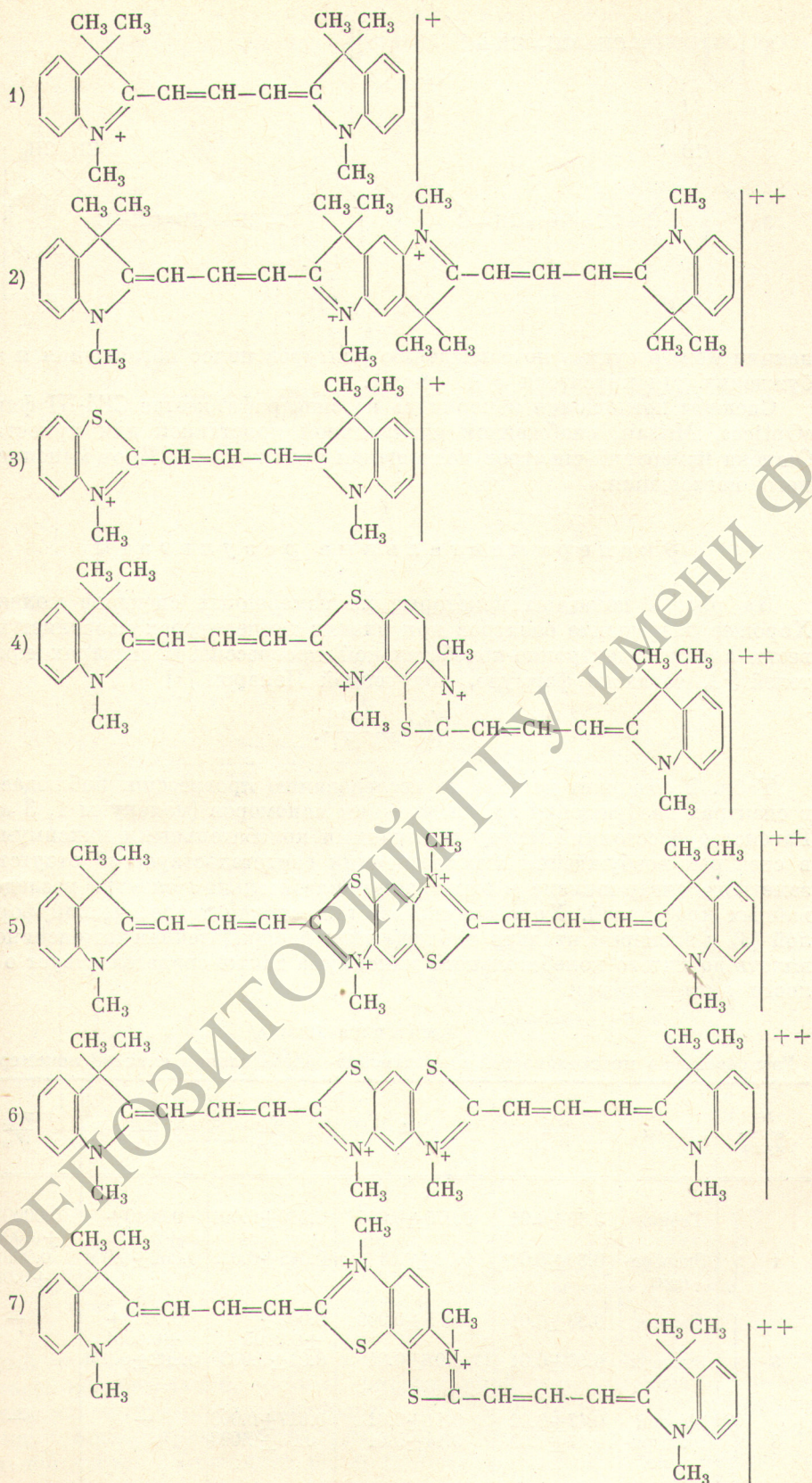
Устройство кристата позволяло измерять спектры поглощения, люминесценции, поляризации и возбуждения люминесценции на одном и том же образце без его размораживания.

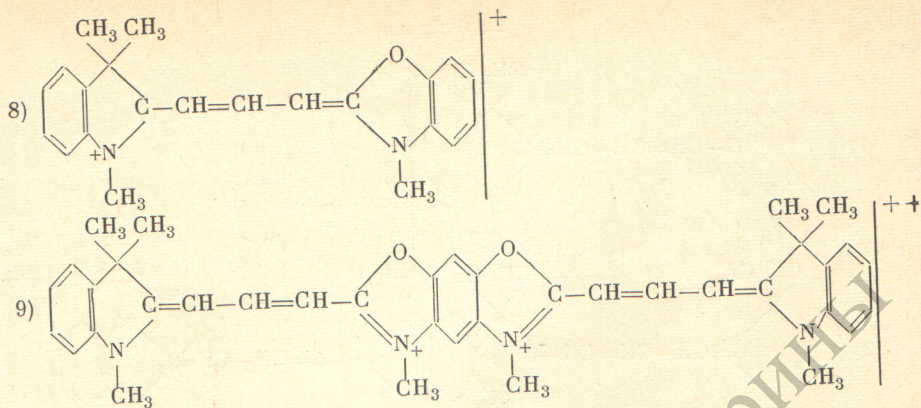
Спектр люминесценции рассчитывался с учетом

на реабсорбцию. Спектр поляризации люминесценции измерялся по обычной схеме с двумя поляризаторами — один неподвижный, а другой, скачкообразно поворачивающийся на  $90^\circ$ .

Если квантовый выход постоянен по полосе поглощения, то изменяя частоту света возбуждения люминесценции, мы получим спектр поглощения. О правильности методики получения спектров возбуждения люминес-

Таблица 1





ценции можно судить по совпадению контуров полос поглощения и возбуждения для красителя 1 на рис. 1.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре CF4-NI фирмы «Optica», Милан, снабженном специальной приставкой для криостата. Ошибка измерений спектров поглощения равнялась —2% от максимального поглощения.

### Экспериментальные результаты

На рис. 2 показаны некоторые из измеренных спектров молекул. Хорошее разрешение спектров при низких температурах позволяет провести анализ электронно-колебательной прогрессии в спектрах красителей [7], согласно формуле, полученной Пекаром [8]

$$\frac{W_{0v'}}{W_{00'}} = \frac{y^{2v'}}{v'!} \quad (3)$$

Табл. 2 содержит данные по исследованию прогрессии, наблюдаемой в спектрах возбуждения люминесценции мономеров (молекулы 1, 3 и 8). Равенство расстояний между различными колебательными максимумами в спектрах возбуждения люминесценции свидетельствует об отсутствии заметного ангармонизма в электронно-колебательном спектре исследованных красителей. Хорошее соответствие между теоретической формулой (3) и экспериментально наблюдаемым распределением интенсивности вплоть до пятого колебательного максимума также свидетельствует о малости ангармонизма.

Таблица 2

Распределение интенсивностей в электронно-колебательном спектре мономеров

№ молекулы	Метод	$\frac{W_{01}}{W_{00}}$	$\frac{W_{02}}{W_{00}}$	$\frac{W_{03}}{W_{00}}$	$\frac{W_{04}}{W_{00}}$	$\frac{W_{05}}{W_{00}}$
1	Теория	0.39±0.01	0.075±0.005	0.010±0.001	0.0010± ±0.0001	0.00008± ±0.00001
	Эксперимент	0.39±0.01	0.08±0.01	0.015±0.003	0.002±0.001	0.0002± ±0.0001
3	Теория	0.36±0.01	0.065±0.003	0.008± ±0.0005	0.0007± ±0.0001	—
	Эксперимент	0.36±0.01	0.07±0.01	0.01±0.003	0.002±0.001	—
8	Теория	0.47±0.02	0.11±0.01	0.017±0.003	—	—
	Эксперимент	0.47±0.02	0.14±0.01	0.03±0.003	—	—

Изучение коротковолновой полосы димера по спектрам возбуждения в том случае, когда интенсивность ее очень мала (например, для молекулы 5 на рис. 2, в), позволяет заметить в ней нарушение электронно-колебательной прогрессии, задаваемое формулой (3). Расстояние между первыми

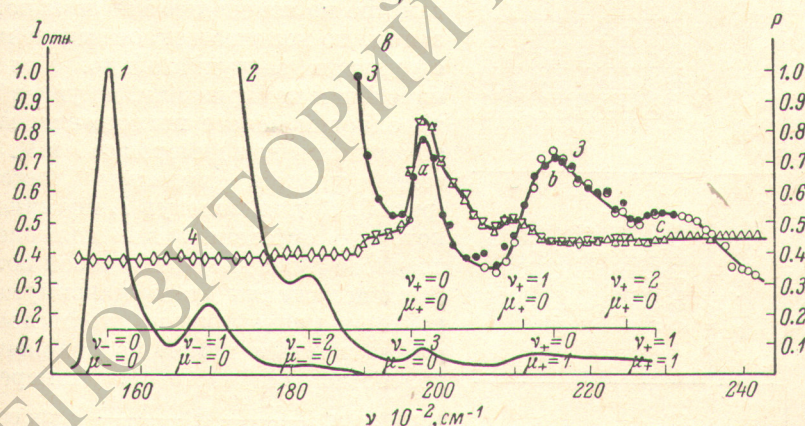
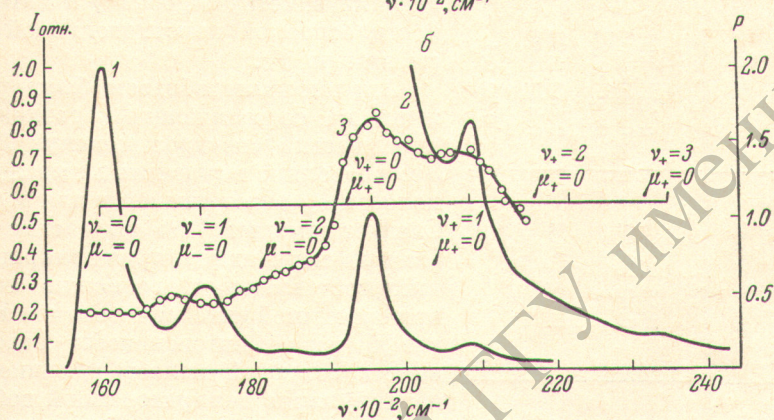
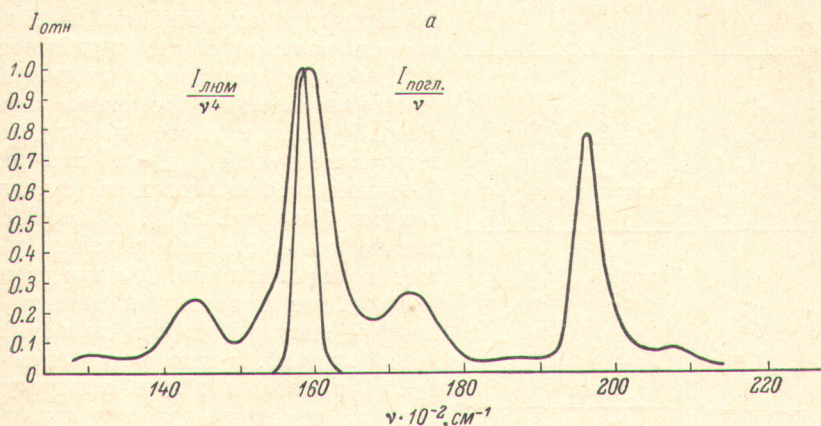


Рис. 2.

а — спектры люминесценции и поглощения; б — спектры возбуждения (1 и 2) и поляризации (3) люминесценции молекулы 7; в — спектры возбуждения люминесценции (кривые 1, 2 и 3) и спектр поляризации люминесценции (кривая 4) молекулы 5; двойные точки на кривых 3 и 4 обозначают исследование интенсивности в главной и первой колебательной полосах спектра люминесценции.

двумя максимумами коротковолновой полосы а и б на рис. 2, в заметно больше колебательной частоты, определяемой как расстояние между двумя максимумами длинноволновой полосы. В то же время расстояние между вторым и третьим максимумами б и с на рис. 2, в равно этой колебательной частоте. Поведение поляризации на этом участке спектра го-

Таблица 3  
Константы электронно-колебательного взаимодействия в мономерах и димерах

№ молекулы и ее тип	$y_-$			$y_+$		$\frac{y}{\sqrt{2}}$	$\frac{y_- + y_+}{2}$	$\left  \frac{e}{y} \right $
	поглощение	возбуждение	люминесценция	поглощение	возбуждение			
3, мономер	0.63±0.01	0.60±0.01	0.63±0.01	—	—	—	—	—
4, димер	0.44±0.01	0.40±0.01	0.42±0.01	0.45±0.03	0.44±0.01	0.44±0.01	0.44±0.02	1.51±0.02
7, димер	0.52±0.01	0.53±0.01	0.49±0.01	0.33±0.02	0.38±0.02	0.44±0.01	0.44±0.02	2.15±0.02
6, димер	0.49±0.01	—	0.48±0.01	—	0.40±0.02	0.44±0.01	0.44±0.02	2.22±0.02
8, мономер	0.71±0.02	0.68±0.02	0.71±0.01	—	—	—	—	—
9, димер	0.58±0.01	0.56±0.01	0.58±0.01	0.40±0.02	0.44±0.02	0.50±0.02	0.50±0.02	2.35±0.02
5, димер	0.52±0.01	0.49±0.01	0.54±0.01	—	0.34±0.03	0.44±0.01	0.43±0.02	2.48±0.02
1, мономер	0.64±0.01	0.62±0.01	0.66±0.01	—	—	—	—	—
2, димер	0.64±0.01	0.64±0.01	0.71±0.01	—	0.5±0.1	0.45±0.01	0.57±0.06	2.58±0.02

Вопит о том, что коротковолновая полоса димера представлена суммой двух полос, поляризованных перпендикулярно друг другу. Будем считать, что поляризация одной из них совпадает со значением поляризации в длинноволновой области спектра, а второй приписем максимальное возможное значение  $P \approx 1.7 \pm 0.1$ , которое наблюдается в коротковолновой полосе димера при большой интенсивности ее (см. для молекулы 7 на рис. 2, 6). В этом случае можно количественно выделить указанные полосы. На рис. 3, а представлены выделенные полосы для димера 6, исходный спектр которого показан штриховой линией. В спектре интенсивности  $I_-$  на рис. 3, а виден максимум  $b_-$ , дающий заметную добавку к интенсивности основной коротковолновой полосы димера  $I_+$ .

Аналогичным образом были разделены на составляющие коротковолновые участки спектров молекул 2 и 5. Это позволило вычислить в выделенных полосах  $I_+$  величины  $e$  и  $y$  для табл. 3. Следует заметить, что выделение двух взаимно-перпендикулярно поляризованных составляющих возможно только при сравнимой интенсивности их. В случае большой интенсивности основной коротковолновой полосы наличие перпендикулярно поляризованной добавки заметно по изменению значения поляризации, но количественное выделение его структуры затруднительно. Подобные изменения поляризации, но уже в длинноволновой полосе поглощения, можно обнаружить для димеров 4, 7 и 9. Здесь тоже удается выделить максимум (рис. 3, б) для молекулы 7, поляризация которого ориентирована к поляризации главного пика длинноволновой полосы. В расположении этого максимума характерно уменьшение расстояния между ним и главным пиком по сравнению с колебательной частотой. Измеренные величины  $\frac{e - \Delta e}{e}$  и  $\frac{e + \Delta e}{e}$  внесены в пятый и шестой столбцы табл. 4. Относительные интенсивности выделенных «дополнительных» пиков приведены в первом и третьем столбцах табл. 4. Величина пика сравнивалась с тем главным максимумом полос димера, который имел такую же поляризацию.

#### Обсуждение результатов

Спектры люминесценции изученных димеров зеркально симметричны соот-

Таблица 4  
Электронно-колебательное заимствование для димеров

№ молекулы	$\frac{b_+}{I_{\max}^+}$ , %	$\frac{y^2}{2(1-2\varepsilon)^2}$ , %	$\frac{b_-}{I_{\max}^-}$ , %	$\frac{y^2}{2(1+2\varepsilon)^2}$ , %	$\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega}$	$\frac{\Omega - \Delta\Omega}{\Omega}$	$\frac{\Delta\Omega}{\Omega}$
					экспер.	экспер.	теор.
2	—	$3.9 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.3$	$1.1 \pm 0.1$	$1.25 \pm 0.05$	—	$0.14 \pm 0.01$
4	$16 \pm 4$	$25 \pm 3$	$0.7 \pm 0.3$	$2.4 \pm 0.1$	—	$0.85 \pm 0.1$	$0.29 \pm 0.02$
5	—	$4.5 \pm 0.3$	$0.6 \pm 0.3$	$1.2 \pm 0.1$	$1.30 \pm 0.1$	—	$0.14 \pm 0.01$
6	—	$6.1 \pm 0.5$	$1.0 \pm 0.3$	$1.3 \pm 0.1$	$1.25 \pm 0.1$	—	$0.16 \pm 0.01$
7	$3.5 \pm 0.5$	$7.0 \pm 0.5$	$1.0 \pm 0.5$	$1.5 \pm 0.1$	—	$0.85 \pm 0.1$	$0.17 \pm 0.01$
9	$2.0 \pm 1.0$	$4.6 \pm 0.3$	$1.0 \pm 0.5$	$1.3 \pm 0.1$	—	—	$0.16 \pm 0.01$

ветвующим спектрам поглощения длинноволновых полос (рис. 2, а), причем форма спектра люминесценции сохраняется при возбуждении в коротковолновой полосе. Таким образом, из двух возбужденных состояний димера люминесцентным является нижнее.

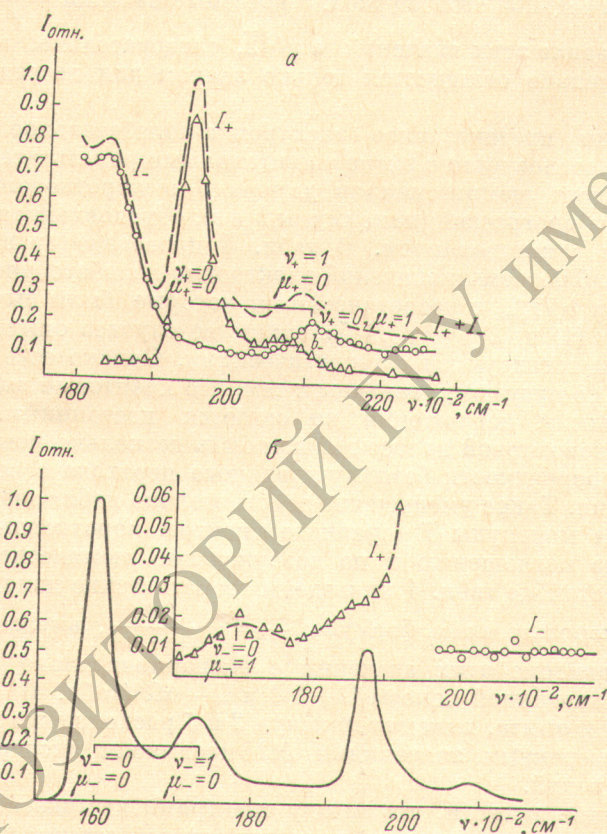


Рис. 3. Выделение двух ортогонально поляризованных компонент  $I_+$  и  $I_-$  из спектра возбуждения.

а — молекулы 6; б — молекулы 7.

В силу того что коротковолновая полоса всегда находится на спаде длинноволновой полосы димера, а также по ряду других причин [9] величина поляризации никогда не достигает теоретических значений ( $P=1/3$  и  $P=2$ ). Тем не менее во всех случаях в месте расположения коротковолновой полосы димера наблюдается закономерный рост величины  $P$ . Последнее обстоятельство помогает отождествить наблюдаемый максимум с коротковолновой полосой димера.

Как было показано в работах [3, 4], величина добавок  $\delta y_{\pm}$  к константам электронно-колебательного взаимодействия  $y_{\pm} = (y/\sqrt{2}) - \delta y_{\pm}$  определяются следующей формулой:

$$\delta y_{\pm} = \left( \frac{M\Omega}{2\hbar} \right)^{1/2} \frac{1}{M\Omega^2} \frac{\partial V_{\pm}}{\partial Q_{\pm}} \Big|_{Q_{\pm}=0}.$$

Поскольку величина  $V_{\pm}$  определяется выражением  $V_{\pm} = V_0(Q) \pm V_{12}(Q)$  в тех случаях, когда  $\frac{\partial V_0(Q)}{\partial Q_{\pm}} \Big|_{Q_{\pm}=0}$  мало, величины добавок  $\delta y_{\pm}$  будут отличаться только знаком и должно выполняться соотношение

$$\frac{y_- + y_+}{2} = \frac{y}{\sqrt{2}}. \quad (4)$$

Сравнение экспериментальных значений величин  $y$  для мономера с  $y_-$  и  $y_+$  для димера (табл. 3) показывает:  $y_- \neq y_+ \neq y/\sqrt{2}$ , что находится в соответствии с установленным ранее фактом [3, 4]. Для проверки соотношения (4) в седьмой столбец табл. 3 внесены значения  $\frac{y_- + y_+}{2}$ . Имеется хорошее совпадение этих значений с  $y/\sqrt{2}$ , следовательно, величины  $\delta y_+$  и  $\delta y_-$  действительно отличаются только знаком для исследованных димеров.

Теоретически предсказанное электронно-колебательное заимствование полностью согласуется с экспериментальными результатами. На спектрах возбуждения люминесценции димера 5 в коротковолновой полосе отчетливо видна прогрессия (максимумы  $b$  и  $c$ ), обусловленная электронно-колебательным заимствованием. В табл. 4 проведено сравнение экспериментально наблюдаемых значений электронно-колебательного заимствования  $b_+/I_{\max}^+$  и  $b/I_{\max}$  с теоретическими, которые были вычислены с помощью формул (1) и (2) [1, 2]. В большинстве случаев опытные значения интенсивностей согласуются с теоретическими. Однако есть и расхождения, которые, по-видимому, связаны с тем, что квантовый выход по обеим димерным полосам поглощения не остается постоянным. Квантовый выход в коротковолновой полосе должен быть несколько меньше из-за дополнительной вероятности безызлучательного перехода с верхнего электронного уровня. Такое уменьшение действительно наблюдается на опыте, например, для молекулы 7 (сравните спектры коротковолновых полос измеренных по поглощению и по возбуждению люминесценции).

В седьмом столбце табл. 4 приведены теоретические изменения частот. Для расчета использовалась формула:  $\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \pm \frac{2y^2\epsilon}{1-4\epsilon^2}$ , выведенная в работах [1, 2]. Сравнение этих значений с экспериментально наблюдаемым сдвигом заимствованной полосы  $\Omega + \Delta\Omega$  и  $\Omega - \Delta\Omega$  (табл. 4) говорит о согласии теории и опыта, хотя для молекул 2 и 5 расхождение между вычисленным и измеренным значениями  $\Delta\Omega$  превышает экспериментальную ошибку измерений.

В заключение заметим, что между спектрами люминесценции и соответствующими спектрами поглощения нет строгой зеркальной симметрии даже в том случае, когда колебательные максимумы имеют одинаковую интенсивность ( $y_{\text{люм.}} = y_{\text{погл.}}$ ). На спектрах люминесценции провал между колебательным плечом и главным максимумом всегда несколько глубже. Это связано с тем, что колебательная частота в спектрах люминесценции определяемая расстоянием между главным и колебательными пиками несколько больше частоты в спектрах поглощения. Такое изменение частот, связанное с изменением силовых постоянных, при возбуждении обычно незначительно и не учитывается в теории.

В заключение нам хочется поблагодарить М. Д. Франк-Каменецкого и А. В. Лукашина за постоянный интерес к работе и ценные теоретические обсуждения.



### Литература

- [1] R. L. Fulton, M. Gouterman. J. Chem. Phys., 35, 1059, 1961.  
[2] R. L. Fulton, M. Gouterman. J. Chem. Phys., 41, 2280, 1964.  
[3] А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий. Письма в ЖЭТФ, 14, 419, 1971.  
[4] А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий. Опт. и спектр., 32, 481, 1972.  
[5] В. И. Пермогоров, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко, А. И. Киприанов. ДАН СССР, 188, 1098, 1969.  
[6] В. И. Пермогоров. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1335, 1970.  
[7] В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий. Опт. и спектр., 25, 77, 1968; Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1560, 1968.  
[8] С. И. Пекар. Усп. физ. наук, 50, 197, 1953.  
[9] П. П. Теофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. ГИФМЛ, М., 1959.

Поступило в Редакцию 29 декабря 1971 г.

---