

**ВНЕШНИЙ ТЯЖЕЛЫЙ АТОМ
В МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЕ.
КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫЙ СПЕКТР ИСПУСКАНИЯ
9,10-АНТРАХИНОНА ПРИ 4.2 К**

Н. С. Строкач и Д. Н. Шигорин

Исследовано влияние внешнего тяжелого атома на спектр флуоресценции 9,10-антрахинона в нормальных углеводородах при 77 и 4.2 К. Дана возможная интерпретация начальных полос исследуемого спектра, расположенных в более коротковолновой области, чем соответствующий 0—0-переход.

Тонкоструктурный спектр флуоресценции 9,10-антрахинона в кристаллической матрице нормального парафина ранее нами был детально исследован при 77 К в [1] и при 4.2 К в [2]. Однако природа самых коротковолновых полос в спектре 9,10-антрахинона при 77 К и частично при 4.2 К, расположенных в более коротковолновой области, чем 0—0-переход, осталась неясной. В настоящей работе мы предлагаем для них возможную интерпретацию в соответствии с данными наших дальнейших исследований.

В [2] мы показали, что при понижении температуры от 77 до 4.2 К ряд самых коротковолновых, слабых по интенсивности полос спектра, интенсивность которых в ~ 50 — 100 раз ниже самой интенсивной электронно-колебательной полосы, исчезают. Так, на рис. 1 и 2 (верхний спектр) представлен коротковолновый край исследуемого спектра 9,10-антрахинона при 77 и 4.2 К соответственно, стрелками указаны обе компоненты наблюдаемого мультиплета (расстояние между компонентами дублета ~ 100 см $^{-1}$) для рассматриваемых полос, обозначенных нами А1—А4, а также для 0—0-полосы, отчетливо наблюдаемой при 4.2 К и отсутствующей, либо скрытой другими более интенсивными полосами при 77 К. Как видно из рис. 1 и 2, в спектре при 4.2 К сохраняются только полосы А4, положения максимумов которых указаны для удобства сопоставления с полным спектром 9,10-антрахинона при 4.2 К представленным в [2]. Последние, как уже отмечалось в [2], по форме своей отличаются от других электронно-колебательных полос спектра, являются менее структурными и более уширенными. Из-за близости к 0—0-переходу (см. таблицу) они не могут быть связаны с возбуждением нормального колебания молекулы. Форма этих полос также говорит об ином их происхождении, по-видимому, аналогичном полосам А1—А3 при 77 К.

Положение полос А1—А4 и 0—0 в спектре флуоресценции 9,10-антрахинона при 77 К (в см $^{-1}$)

Обозначения полосы	Положение компонент		Обозначения полосы	Положение компонент	
	коротковолновая	длинноволновая		коротковолновая	длинноволновая
А1	22215	~ 22115	0—0	~ 21893	21797
А2	22094	~ 21990	А4	21840	21740
А3	21969	21879			

Ранее нами было показано, что из двух низколежащих электронных состояний $n\pi^*$ типа разной симметрии B_{1g} и A_u (симметрия равновесной конфигурации молекулы 9,10-антрахинона D_{2h} оси y, z в плоскости молекулы, z вдоль связей $C=O$) низшим является состояние ${}^3B_{1g}(n\pi^*)$, переход из которого в основное состояние соответствует наблюдаемой в спектре фосфоресценции 9,10-антрахинона (энергии состояний ${}^3B_{1g}$ и 3A_u полагаются равными, если пренебречь взаимодействием двух групп $C=O$). Надежные данные о расположении ${}^3A_u(n\pi^*)$ -состояния в молекуле 9,10-антрахинона отсутствуют; в недавно вышедшей работе [3] из спектра

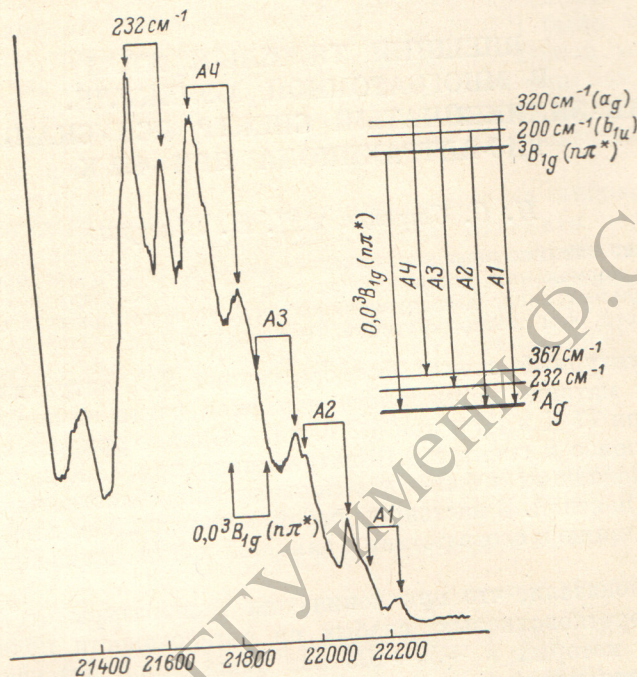


Рис. 1. Коротковолновые полосы спектра фосфоресценции 9,10-антрахинона в н-гептане при 77 К (ДФС-12, $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм) и их интерпретация.

поглощения изотопически смешанного кристалла 9,10-антрахинона был определен энергетический интервал между $n\pi^*$ -состояниями ${}^3B_{1g}$ и 3A_u , равный 440 см^{-1} , однако у авторов нет полной уверенности в правильности выбора 0—0-полосы для перехода в одно из этих состояний. Ввиду близкого расположения электронных состояний ${}^3B_{1g}$ и 3A_u , следует выяснить, не относятся ли исследуемые коротковолновые полосы к электронному переходу из ${}^3A_u(n\pi^*)$ -состояния. В связи с тем что правила отбора для последнего (0—0-полоса и полосы полносимметричных колебаний) отличаются от правил отбора для ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_g$ -перехода (только полосы полносимметричных колебаний), мы сочли целесообразным попытаться отождествить принадлежность полос к колебаниям различной симметрии путем введения внешнего тяжелого атома, который, согласно результатам исследований в [4], вызывает усиление полносимметричных колебаний. На рис. 2 (внизу) представлен спектр фосфоресценции 9,10-антрахинона в н-гептане при 4.2 К, в который в качестве небольшой добавки введен гексил иодистый. Сопоставляя оба спектра как при 4.2, так и при 77 К, мы обнаружили, что при введении внешнего тяжелого атома вместо либо усиления отдельных полос (если они соответствуют полносимметричным колебаниям), либо отсутствия изменений в спектре (если эти полосы соответствуют полносимметричным колебаниям) на спектр 9,10-антрахинона, исследуемый нами ранее, накладывается новый спектр, который на основании нижесказанного как раз и следует связать с проявлением электрон-

ного перехода из близкорасположенного 3A_u ($n\pi^*$)-состояния. Во-первых, мультиплетность новых полос и ранее наблюдаемых в спектре резко различается как расстоянием между компонентами дублета ($\sim 40 \text{ см}^{-1}$ для новых полос и $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ для полос ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_g$ -перехода, вполне возможно, однако, что полоса, обозначенная *C* на рис. 2, также является одной из компонент новых полос), так и соотношением интенсивностей между ними. Во-вторых, новый спектр состоит из относительно интенсивной 0—0-полосы и полос, отвечающих полносимметричному колебанию с частотой 367 см^{-1} , как показано на рис. 2, и не представленных на этом рисунке полос, отвечающих полносимметричному колебанию с частотой 1675 см^{-1} . В [2] показано, что эти колебания сами в спектре 9,10-антрахинона (без добавки гексила иодистого) не проявляются, но возникают в комбинации с неполносимметричными (b_{1u}) колебаниями (т. е. по ним образуются прогрессии в спектре). Проявление 0—0-полосы и полносимметричных колебаний отвечает правилам отбора для перехода ${}^3A_u \rightarrow {}^1A_g$, но не ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_g$. Энергетический интервал между самыми интенсивными компонентами 0—0-полос для ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_g$ - и ${}^3A_u \rightarrow {}^1A_g$ -переходов порядка 60 см^{-1} . Следует подчеркнуть существенную особенность проявления влияния внешнего тяжелого атома в рассматриваемом случае — электронный переход ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_g$ в спектре фосфоресценции 9,10-антрахинона не пре-

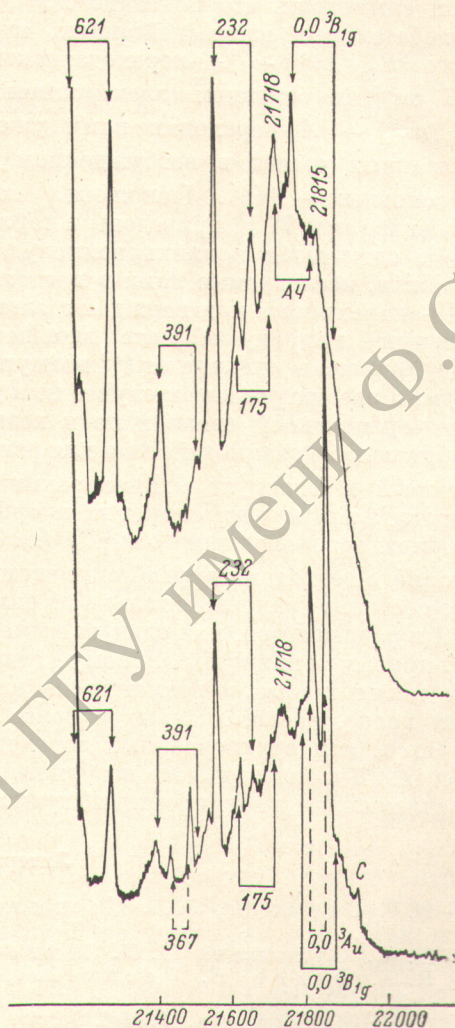


Рис. 2. Коротковолновая часть спектра фосфоресценции 9,10-антрахинона при 4,2 К (ДФС-12, $\lambda_{\text{возб.}} = 365 \text{ нм}$) в н-гептане (верхний спектр) и в н-гептане с добавкой гексила иодистого (нижний спектр).

терпевает никаких изменений в присутствии внешнего тяжелого атома; последний оказывает возмущающее действие на электронный переход из более высокорасположенного электронного состояния (3A_u). Это связано как с характером электронного перехода ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_g$, являющимся запрещенным по симметрии орбитальных электронных волновых функций, так и с близостью электронного состояния другой симметрии.

Заметим, что 0—0-полоса ${}^3A_u \rightarrow {}^1A_g$ -перехода расположена в области коротковолновой компоненты полосы *A4*. Мы считаем, что это случайное совпадение, так как длинноволновая компонента полосы *A4* осталась без изменения. Не претерпели при введении внешнего тяжелого атома также никаких изменений и более коротковолновые, чем *A4*, полосы в спектре при 77 К (*A1*—*A3*). Это дает основание связывать полосы *A1*—*A4* с переходом из ${}^3B_{1g}$ ($n\pi^*$)-состояния, а не из 3A_u ($n\pi^*$). Положение этих полос, обнаруженная зависимость их от температуры, особенность формы, проявляю-

щаяся при 4.2 К, дают нам основание полагать, что они ответственны за испускание с некоторых возбужденных колебательных уровней низшего возбужденного электронного состояния (${}^3B_{1g}(n\pi^*)$). Выполненная нами интерпретация рассматриваемых полос, как обусловленных переходами с участием двух самых низкочастотных колебаний b_{1u} и a_g типов симметрии, представлена на рис. 1. Колебание b_{1u} с частотой 232 см^{-1} (в основном электронном состоянии), как и все другие неполносимметричные колебания этой симметрии, что показано в [2], играет важную роль в электронно-колебательных взаимодействиях, приводящих к разрешению исследуемого ${}^3B_{1g}(n\pi^*) \rightarrow {}^1A_g$ -перехода; активная роль a_g -колебания с частотой 367 см^{-1} (в основном электронном состоянии) в ${}^3B_{1g}(n\pi^*) \rightarrow {}^1A_g$ - и ${}^3A_u(n\pi^*) \rightarrow {}^1A_g$ -переходах нами уже была отмечена выше. Изменение указанных частот в возбужденном состоянии ${}^3B_{1g}(n\pi^*)$ по сравнению с основным — 14%. Положения исследуемых коротковолновых полос в спектре при 77 К приведены в таблице, спектр при 4.2 К, как отмечено в [2], сдвигается в длинноволновую область на 30 см^{-1} .

Итак, исследуемые нами в настоящей работе спектры флуоресценции 9,10-антрахинона подтверждают электронную (но не электронно-колебательную) природу эффекта внешнего тяжелого атома, установленную в [4], однако в отличие от [4] возмущение внешним тяжелым атомом приводит в рассматриваемом случае не к усилению уже имеющейся в молекуле спин-орбитальной связи и не к возникновению нового механизма спин-орбитального взаимодействия для ранее наблюдаемого перехода ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_g$, который в молекуле 9,10-антрахинона является запрещенным по симметрии электронных спиновых и орбитальных функций, а к испусканию из близкорасположенного к ${}^3B_{1g}(n\pi^*)$ и более высокого по энергии электронного состояния другой симметрии (3A_u), переход из которого в основное состояние запрещен только по симметрии электронных спиновых функций и разрешается, как следует из настоящей работы, благодаря межмолекулярному спин-орбитальному взаимодействию. В настоящей работе мы также показали возможность интерпретации электронно-колебательных полос, расположенных в более коротковолновой области, чем 0—0-переход, как обусловленных переходами с возбужденных колебательных состояний самого низкого возбужденного электронного состояния, однако предложенная интерпретация нуждается в дальнейшем подтверждении.

Литература

- [1] Н. С. Строкач, Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин. ДАН СССР, 1976.
- [2] Н. С. Строкач, Д. Н. Шигорин. Опт. и спектр., 43, 64, 1977.
- [3] К. Е. Drahe, Н. Veenvliet, D. A. Wiersma. Chem. Phys. Lett., 35, 469, 1975.
- [4] G. W. Robinson. J. Mol. Spectr., 6, 58, 1961; G. G. Glachino, D. R. Kearns. J. Chem. Phys., 53, 3886, 1970; B. W. Gash, S. D. Colson. J. Chem. Phys., 59, 3528, 1973.

Поступило в Редакцию 27 февраля 1976 г.