

ВЛИЯНИЕ ВИБРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛАХ НА ИЗМЕНЕНИЯ ИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРИТЕЛЯ

И. А. Арьев и Г. Г. Дядюша

Рассмотрено влияние слабого смешивания электронных состояний молекулы на сдвиги ее вибронных уровней под действием растворителя. Электронно-колебательные взаимодействия могут приводить к существенным отклонениям от зависимостей сдвигов электронных полос от свойств окружения, не учитывающих эти взаимодействия. Отклонения нелинейны, они наиболее существенны для слабых переходов; в поглощении сдвиги полос, соответствующих смешивающим колебаниям, отличаются от сдвигов 0,0-полос. Сопоставление с экспериментом проведено для растворов нафталина, фенантрена и азулена.

В теориях, описывающих влияние ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между растворенным веществом (хромофором) и растворителем на сдвиги электронных спектров молекул растворенного вещества, изложенных и упомянутых в [1, 2] и их более поздних модификациях, в том числе [3-5], неявно предполагается, что величина сдвига какого-либо электронного уровня молекулы $E^{(i)}$ не зависит от положения других электронных уровней той же молекулы. Вибронное взаимодействие электронных состояний молекулы приводит к «расталкиванию» ее электронных уровней, и такое предположение неверно, но оно остается справедливым для тех положений уровней W_i , которые они должны были бы занимать в отсутствие вибронного смешивания. Рассмотрение влияния смешивания электронных состояний на положение вибронных полос проводится в данной работе на основании результатов, полученных Фултоном и Гутерманом для описания положений уровней, слабо связанных электронно-колебательным взаимодействием [6]. Результаты рассмотрения сопоставляются со сдвигами полос поглощения нафталина, фенантрена и азулена.

Если не рассматривать колебания, не участвующие в смешивании электронных состояний, то в случае слабого спаривания, по Фултону и Гутерману [6],

$$E^{(1)} = W_1 + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \frac{A^2 l^2}{2(W_2 - W_1 + \hbar \omega)} - \frac{n A^2 l^2 (W_2 - W_1)}{(W_2 - W_1)^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (1)$$

$$E^{(2)} = W_2 + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + \frac{A^2 l^2}{2(W_2 - W_1 - \hbar \omega)} + \frac{n A^2 l^2 (W_2 - W_1)}{(W_2 - W_1)^2 - \hbar^2 \omega^2}. \quad (2)$$

Здесь l и ω — силовая постоянная и круговая частота смешивающего колебания, $A = \sqrt{\hbar/M\omega}$ — амплитуда нулевых колебаний, M — эффективная масса атомов, участвующих в колебании, n — номер колебательного уровня. $Al \ll W_2 - W_1$, $\omega_1 = \omega_2 = \omega_g = \omega$, отличные от нуля интенсивности в данном приближении разрешены только для $n=0$ и 1.

Из (1) и (2) следует, что сдвиги реальных полос поглощения, обусловленных переходами между нулевым электронным уровнем и уровнями

$E^{(1)}$ и $E^{(2)}$, равны

$$\Delta\nu^{(1)} = \frac{(E_p^{(1)} - E_p^{(g)}) - (E_r^{(1)} - E_r^{(g)})}{hc} = \Delta\nu_1 + \frac{A^2 l^2}{2} \frac{\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1}{(\nu_2 - \nu_1 + \Omega)^2 + (\nu_2 - \nu_1 + \Omega)(\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1)} + + n A^2 l^2 \frac{[(\nu_2 - \nu_1)^2 + \Omega^2](\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1) - (\nu_2 - \nu_1)(\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1)^2}{[(\nu_2 - \nu_1 + \Delta\nu_2 - \Delta\nu_1)^2 - \Omega^2][(\nu_2 - \nu_1)^2 - \Omega^2]}, \quad (3)$$

$$\Delta\nu^{(2)} = \frac{(E_p^{(2)} - E_p^{(g)}) - (E_r^{(2)} - E_r^{(g)})}{hc} = \Delta\nu_2 - \frac{A^2 l^2}{2} \times \times \frac{\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1}{(\nu_2 - \nu_1 - \Omega)^2 + (\nu_2 - \nu_1 - \Omega)(\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1)} - - n A^2 l^2 \frac{[(\nu_2 - \nu_1)^2 + \Omega^2](\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1) - (\nu_2 - \nu_1)(\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1)^2}{[(\nu_2 - \nu_1 + \Delta\nu_2 - \Delta\nu_1)^2 - \Omega^2][(\nu_2 - \nu_1)^2 - \Omega^2]}, \quad (4)$$

где индексы г и р обозначают молекулу-хромофор в газовой фазе и в растворе, $\nu_i = (W_{ig} - W_{gr})/hc$, Ω — волновое число смешивающего колебания, а $\Delta\nu_i$, равные $\nu_{ip} - \nu_i$, представляют обычные адиабатические части сдвигов, учитываемые, например, в [1-5] (они зависят от дипольных моментов, поляризуемостей и т. д. [1-5]). Как видно из (3) и (4), реальные сдвиги $\Delta\nu^{(i)}$ отличаются от них из-за вибронного взаимодействия тем больше, чем больше параметры взаимодействия Al и чем меньше разности частот $\nu_2 - \nu_1$. Поправки к $\Delta\nu_i$, описываемые для полосы 0,0 вторыми, а для полосы 0,0+ Ω третьими членами в (3) и (4), нелинейно зависят от разностей $\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1$ и не зависят в явном виде от природы $\Delta\nu_i$. Следовательно, если вибронные взаимодействия достаточно велики, то зависимости $\Delta\nu^{(i)}$ от свойств растворителя должны обнаруживать нелинейные отклонения от формул, предложенных в [1-5].

Согласно [3, 7], зависимость сдвигов электронных спектров молекул веществ, растворенных в жидких n-парафинах, от плотности растворителя ρ аппроксимируется формулой

$$\Delta\nu = C\rho^a, \quad (5)$$

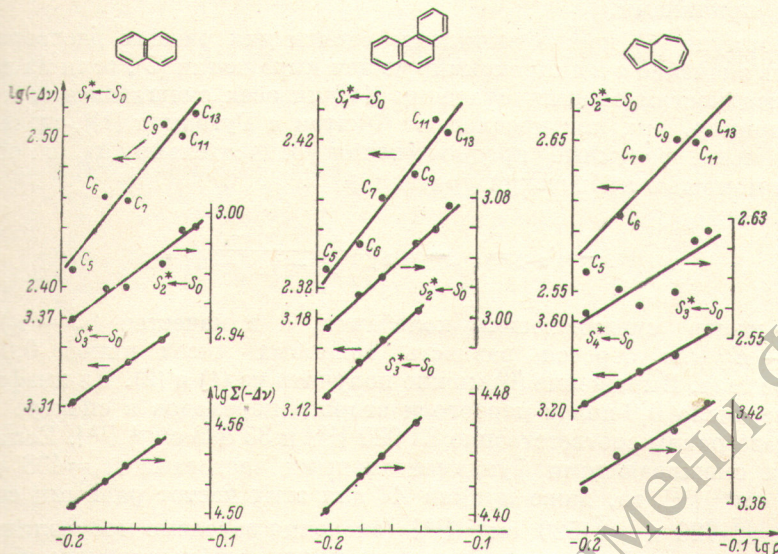
где C — коэффициент, одинаковый для всех n-парафинов от C_5 до C_{15} (он зависит, в частности, от изменения дипольного момента и поляризуемости хромофора при электронном переходе), а на значение параметра a влияет соотношение размеров молекулы-хромофора r_0 и полости r , в которой она помещается. Если r уменьшается при увеличении ρ , то $a > 1$, если увеличивается, $a < 1$, при $r = \text{const}$ $a = 1$ [3, 7]. В отсутствие вибронного взаимодействия значение a для всех электронных переходов должно быть одинаково; из (3) и (4) следует, что при вибронном спаривании величина этого параметра для разных переходов должна быть разной. При отрицательных $\Delta\nu_i$ и $|\Delta\nu_1| < |\Delta\nu_2|$ $a > a_2$.¹

На рисунке представлены графики зависимости $\lg[-\Delta\nu(\lg\rho)]$ для нескольких электронных переходов нафталина, фенантрена и азулена, построенных по экспериментальным данным Вейгана [8]. У первых двух веществ вибронное взаимодействие нижних возбужденных состояний с верхними (через посредство фундаментальных мод) слабое [9], у азулена — сильное [10]. Значения параметра a [тангенсы углов наклона графиков $\lg(-\Delta\nu)$ к оси $\lg\rho$] для нафталина равны 1.3 (переход $S_1^* \leftarrow S_0$, $f = 0.002$),

¹ Для произвольного ряда химически инертных по отношению к хромофору растворителей нужно сравнивать (например, применяя логарифмирование) отклонения от линейности зависимостей $\Delta\nu(\varphi)$ для разных электронных переходов, где φ — функция универсальных взаимодействий хромофора с растворителем, задаваемая, например, в виде, предложенном в [1] или [2], при необходимости вводя поправки на несоответствие между r_0 и r [3-5].

0.7 ($S_2^* \leftarrow S_0$, $f=0.18$) и 0.7 ($S_3^* \leftarrow S_0$, $f=1.70$), для фенантрена 1.3 ($S_1^* \leftarrow S_0$, $f=0.003$), 0.9 ($S_2^* \leftarrow S_0$, $f=0.18$) и 0.9 ($S_3^* \leftarrow S_0$, $f=1.09$), а для азулена 1.0 ($S_1^* \leftarrow S_0$, $f=0.08$), 0.7 ($S_3^* \leftarrow S_0$, $f=0.1$) и 0.6 ($S_4^* \leftarrow S_0$, $f=1.10$), что качественно соответствует предсказаниям (3) и (4).

Меньшим (чем для отдельных переходов) отклонениям от зависимостей, предложенных для $\Delta\nu$ в [1-5], подвержены суммы экспериментальных значений сдвигов спектров переходов на взаимодействующие электронные



Зависимости $\lg(-\Delta\nu)$ от $\lg \rho$ для отдельных переходов нафталина, фенантрена и азулена (три верхних графика для каждого хромофора) и для сумм трех сдвигов (нижние графики).

уровни $\Sigma \Delta\nu^{(i)}$ [просуммируйте, например, (3) и (4)]. Значения a , вычисленные по суммам сдвигов спектров двух первых переходов нафталина и фенантрена и второго и четвертого переходов азулена (предполагается, что наиболее сильное электронно-колебательное взаимодействие осуществляется для S_1^* - и S_2^* -состояний нафталина и фенантрена [9] и S_1^* - S_4^* -состояний азулена [10]), равны соответственно 0.9, 1.0 и 0.6; по суммам сдвигов спектров всех названных переходов — 0.8, 1.0 и 0.6. Оба набора величин близки к соответствующим значениям этого параметра для наиболее интенсивных переходов, чего и следовало ожидать, поскольку $\Delta\nu_i$ симметричны силам осцилляторов f [1] и для больших из $\Delta\nu^{(i)}$ доля нелинейной добавки к $\Delta\nu_i$ уменьшается. Значения a для сумм сдвигов согласуются с выводами работы [3] относительно связи a с энергией взаимодействия ароматических соединений с молекулами н.-парафинов. Действительно, трехядерный фенантрен сильнее взаимодействует с окружением, чем двухядерные нафталин и азулен, и соответственно значение a для фенантрена больше, чем для нафталина и азулена.

* В [3] по другой полосе этого перехода получилось $a=0.5$. Сделавшая нами проверка значений положений полос нафталина, исследованных в [8], по методике, использованной в [8], привела к значениям a , совпадающим с полученными по данным [8]. Возможно, что разница значений a , полученных по разным полосам второго перехода нафталина, вызвана не столько экспериментальными погрешностями, сколько наложением на спектр второго перехода полос поглощения первого, интенсивность которых вблизи второго перехода резко возрастает за счет колебательного заимствования, и изменением частот смешивающихся колебаний при переходе от газа к растворам. Оба явления обсуждаются ниже. Следует подчеркнуть, что эти различия значений a не влияют на основные выводы ни [3], ни данной работы.

Из (3) следует, что для длинноволновых переходов значения частот смешивающих колебаний в поглощении должны быть меньше, чем во флуоресценции, а в поглощении растворов меньше, чем в поглощении паров. Для смешивающих фундаментальных частот оба явления действительно наблюдаются в спектрах нафталина (см. табл. 4 в [11]) и азулена [10]. Для азулена они достаточно убедительно объясняются электронно-колебательным взаимодействием [10], тогда как небольшие изменения смешивающих фундаментальных частот нафталина могут вызываться и другими причинами.

По формуле (3) можно вычислить сдвиги для разных растворителей и оценить значение a в аппроксимирующем выражении (5), если из данных по интенсивностям оценить значения A_l для всех смешивающих колебаний (например, так, как предлагают Фултон и Гутерман [6]), сделать более или менее разумные предположения относительно $\Delta\nu_i$ и оценить $\nu_2 - \nu_1$ с помощью кубических уравнений

$$(\nu_2 - \nu_1)_{k-1} = (\nu_2 - \nu_1)_k + \frac{A_k^2 l_k^2 (\nu_2 - \nu_1)_k}{(\nu_2 - \nu_1)_k^2 - \Omega_k^2} \quad (6)$$

где k — номер смешивающего колебания, а в качестве $(\nu_2 - \nu_1)_{k-1=0} = (E^{(2)} - E^{(1)})/hc$ берется разность волновых чисел пиков 0,0-полос в спектре газа. Выражение (6) можно получить из (1) и (2). Для нафталина волновые числа 0,0-полос первого и второго переходов в спектре поглощения газа равны соответственно 32 020 [11] и 35 896 см^{-1} [12]. Если ограничиться смешивающими фундаментальными частотами $\Omega_1 = 438 \text{ см}^{-1}$ и $\Omega_2 = 911 \text{ см}^{-1}$ [11], то, даже приняв A_l для этих частот равными соответственно $\sqrt{2} \cdot 720$ и $\sqrt{2} \cdot 520 \text{ см}^{-1}$ [13] (значения заведомо преувеличенные, поскольку они требуют нереальных, на порядок больших, чем на самом деле, изменений частот при переходе от спектра поглощения газа [11] к спектру раствора в дуроле [14]), ни при каких допустимых $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ вычисленные значения $\Delta\nu_i$ и (I/a) не совпадают с экспериментальными одновременно [например, при $\Delta\nu_2 = \Delta\nu^{(2)}$, $\Delta\nu_1 = 0$ и линейной зависимости между $\Delta\nu_i$ и $\rho a = 1.5$, что неплохо согласуется с $a = 1.3$ для первого перехода при $\Delta\nu_i = C \rho^{0.8}$, но значения $\Delta\nu^{(1)}$ оказываются при этом в пять раз меньше экспериментальных]. Таким образом, если электронно-колебательные взаимодействия являются единственной причиной различия закономерностей смещений разных электронных уровней молекулы в полях растворителей, то наиболее сильное спаривание электронных состояний происходит через посредство не фундаментальных частот, а составных тонов (или обертонов) подходящей симметрии. Прямыми подтверждениями этого предположения являются полное несоответствие спектров поглощения твердого раствора [14] и паров [11] нафталина, начиная приблизительно с середины интервала между 0,0-полосами первого и второго переходов, и резкое увеличение интенсивности колебательной структуры первого перехода вблизи второго в спектре твердого раствора [14, 15], приписываемое [14, 15] вибронным взаимодействиям.

В заключение обратим внимание на следующие два обстоятельства: 1) если между хромофором и растворителем имеют место только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, то различие в закономерностях сдвигов полос, принадлежащих к различным электронным переходам наряду с колебательным взаимодействием, может быть признаком вибронного взаимодействия в молекулах-хромофорах; 2) поскольку при выводе формул (3) и (4) не делалось никаких специальных предположений о природе сдвига $\Delta\nu_i$, то они должны быть справедливы, например, в случае, когда между хромофором и окружением имеются донорно-акцепторные взаимодействия, что следует учитывать при рассмотрении причин сдвигов спектров хромофоров.

Литература

- [1] В. Липатей. В сб.: Современная квантовая химия, гл. 2—5. «Мир», М., 1968.
- [2] Н. Т. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [3] Н. А. Арьев. Теор. и эксп. химия, 10, 415, 1974.
- [4] Н. А. Арьев. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1948, 1975.
- [5] Н. А. Арьев. Опт. и спектр., 40, 19, 1976.
- [6] R. L. Fulton, M. Gouterman. J. Chem. Phys., 35, 1059, 1961.
- [7] Н. А. Арьев, А. С. Тарасевич. Теор. и эксп. химия, 9, 315, 1973.
- [8] O. E. Weigang, Jr. J. Chem. Phys., 33, 892, 1960.
- [9] Т. Н. Болотникова, О. Ф. Ельникова. Опт. и спектр., 36, 292, 1974.
- [10] A. R. Lacey, E. F. McCoy, I. G. Ross. Chem. Phys. Lett., 21, 233, 1973.
- [11] D. P. Craig, J. M. Hollas, M. F. Redies, S. C. Wait. Phil. Trans. Roy. Soc. London, A253, № 1035, 543, 1961.
- [12] T. Iredale, J. W. White. Trans. Farad. Soc., 56, 1719, 1960.
- [13] Т. Н. Болотникова, О. Ф. Ельникова. Опт. и спектр., 36, 895, 1974.
- [14] D. S. McClure. J. Chem. Phys., 22, 1668, 1954.
- [15] D. S. McClure. J. Chem. Phys., 24, 1, 1956.

Поступило в Редакцию 30 мая 1977 г.