

О СВЯЗИ ОРБИТАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ  
ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ  
ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА  
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.

$\pi$ ,  $\pi^*$ -ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛ,  
СОДЕРЖАЩИХ ГРУППЫ ОН

Е. А. Гаспилович и А. Н. Аношин

Проведен анализ формы колебаний, проявляющихся в квазилинейчатых спектрах Шпольского при температуре 4.2 К, трех молекул с внутримолекулярными водородными связями, содержащих группы С=О и ОН (оксипроизводные нафтохинона и антрахинона). Эти молекулы обладают флуоресценцией  $\pi$ ,  $\pi^*$ -типа (область 520—570 нм), т. е. вклад в образование низшего синглетного состояния вносит  $2p_z$ -орбиталь ( $l$ -орбиталь) атома кислорода групп СОН. Одни из наиболее интенсивных линий в спектрах флуоресценции исследованных молекул соответствуют возбуждению деформационных колебаний групп СОН. Низкочастотные колебания, проявляющиеся в спектре флуоресценции, обусловлены изменениями углов в молекулярных фрагментах, содержащих группы С=О и СОН. Колебаниям, связанным с изменениями в чисто бензольном фрагменте, соответствуют более слабые линии. Таким образом, колебательная структура спектра флуоресценции отражает орбитальную природу электронного перехода, а также свидетельствует о локализации части энергии электронного возбуждения на определенных колебательных степенях свободы многоатомной молекулы.

Преобразование чисто электронной энергии молекулы в колебательную происходит в результате электронно-колебательного взаимодействия. Это взаимодействие приводит к сдвигу  $\delta Q$  минимумов потенциальной энергии ядер вдоль нормальных координат, а также обуславливает зависимость волновых функций электронных состояний от ядерных координат. Согласно феноменологической теории цветности органических соединений, введение в молекулы ароматического ряда определенных атомных группировок  $\text{>C=C<}$ ,  $\text{>C=O}$ ,  $\text{>C=N-}$  и др. или OR, SR, NR и др. приводит к изменению окраски вещества [1]. Это явление связано с изменением положения в спектре электронного поглощения максимума длинноволновой полосы поглощения, которая диффузна в спектрах растворов красителей различной молекулярной структуры при комнатных температурах и имеет одинаковую форму и ширину более  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Эти факты привели к заключению о том, что поглощение молекулой кванта энергии, вызывающего изменение электронной плотности, приводит к преобразованию и равномерному распределению части этой энергии по всем колебательным степеням свободы многоатомной молекулы [2]. В рамках теории адиабатического приближения это заключение находит выражение, в частности, в том, что сдвиги  $\delta Q$  минимума потенциальной энергии возбужденного электронного состояния должны происходить вдоль всех нормальных колебательных координат  $Q$  и (или) волновая функция электронного состояния должна зависеть от всех  $Q$ . Однако развитие спектроскопии в течение последних двадцати лет [3-5] (методы получения структурных электронно-колебательных спектров в растворах, выяснение

причин уширения вибронных линий), по-видимому, опровергает эту точку зрения.

Методом Шпольского (растворы исследуемых соединений в парафиновых матрицах при низких температурах) удалось получить электронные спектры с разрешенной колебательной структурой многих многоатомных молекул: ароматических и с гетероатомом (S, O, N) [6-8]. Обнаружилось, что в электронно-колебательных спектрах проявляется малое число фундаментальных колебаний. В работах Шигорина и др. [9], Нурмухаметова и др. [10] отмечен интересный факт изменения колебательной структуры электронного спектра испускания в связи с изменением природы электронного перехода в ряду органических соединений, содержащих группу C=O. Так, при переходах  $n\pi^*$ -типа (переход с участием неподеленной пары электронов  $n$  группы C=O) в спектрах фосфоресценции наблюдается прогрессия по высокочастотным колебаниям групп C=O ( $\sim 1670 \text{ см}^{-1}$ ). При переходах  $\pi\pi^*$ -типа в спектрах фосфоресценции или флуоресценции доминируют прогрессии по другим высокочастотным колебаниям, связанным с колебаниями «скелетных» атомов углерода.

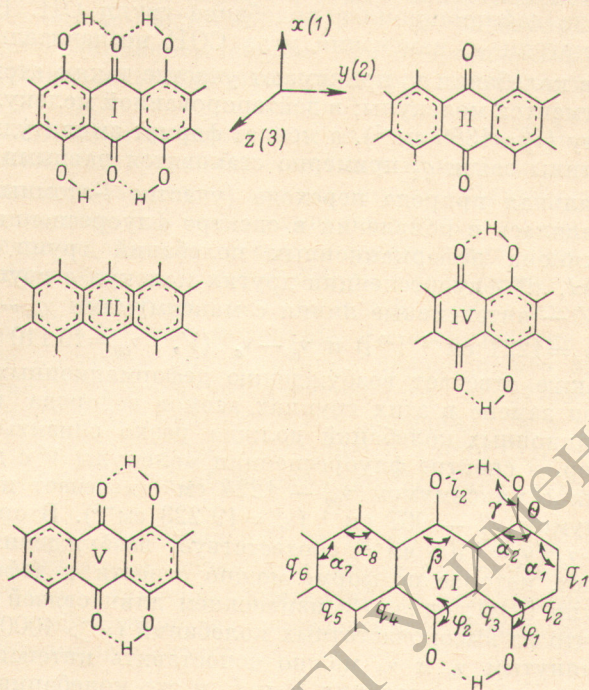
Представляет интерес выявление симметрии и формы колебаний, наблюдаемых в спектре люминесценции, так как число их обычно мало, и рассмотрение молекул с различной орбитальной природой возбужденного электронного состояния ( $n\pi^*$ ;  $\pi\pi^*$ ;  $\pi l\pi^*$ ). Будут рассмотрены плоские молекулы, содержащие группу C=O (с  $n$ -электронами) и гетероатомы O, S, N (с  $l$ -электронами). Эти молекулы обладают различными временными характеристиками излучения и различной последовательностью в расположении триплетных и синглетных уровней энергии разной орбитальной природы ( $n\pi^*$ ;  $\pi\pi^*$ ;  $\pi l\pi^*$ ), т. е. относятся к различным спектральным типам [7, 11]. Вследствие плоского строения молекул молекулярные орбитали с  $n$ - и  $\sigma$ -электронами отличаются свойствами симметрии от молекулярных орбиталей с  $\pi$ - и  $l$ -электронами ( $l$  — неподеленная пара электронов гетероатома, участвующая в  $\pi$ -сопряжении).

В данной работе рассмотрены молекулы, принадлежащие V спектральному типу и содержащие группы OH (см. рисунок). К V спектральному типу принадлежат молекулы с низшими синглетными и триплетными состояниями  $\pi\pi^*$ - или  $\pi l$ ,  $\pi^*$ -типов. Они могут обладать и флуоресценцией и фосфоресценцией; к ним принадлежат, например, все ароматические углеводороды и, в частности, рассматриваемые нами молекулы с группами OH. На рисунке представлены структурные формулы, а также собирательная модель (VI) различных рассматриваемых в данной работе молекул с обозначениями эквивалентных углов и связей, принимающих участие в нормальных колебаниях. В спектрах люминесценции проявляются колебания молекул в основном электронном состоянии; для интерпретации их симметрии и формы проводился теоретический расчет нормальных колебаний молекул, а также исследовались инфракрасные спектры (ИК) образцов в таблетках из KBr и CsF, а также ИК спектры поликристаллических пленок в поляризованном свете.

Появление полносимметричных колебаний и прогрессии по ним в спектрах люминесценции свидетельствует об изменении ядерной конфигурации молекулы в возбужденном электронном состоянии по сравнению с основным без изменений ее симметрии. В кондоновском и гармоническом приближениях (основная модель [12]) при возбуждении электронного состояния молекулы происходит сдвиг минимума потенциальной энергии возбужденного электронного состояния вдоль нормальных координат  $Q_s$ . Сдвиг этот ( $\delta Q_s$ ) обусловлен электронно-колебательным взаимодействием, и в первом порядке теории возмущений выражается следующим образом:

$$\delta Q_s = \Delta_s \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_s'}} = \frac{\langle \Psi_g^0 | \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_s'} \right)_0 | \Psi_g^0 \rangle}{\omega_s^2},$$

где  $\Psi_g^0$  — кондоновская электронная функция основного электронного состояния  $g$ ;  $\omega$  и  $\omega'$  — угловые частоты гармонических колебаний в основном и возбужденном электронных состояниях,  $\Delta$  — безразмерный сдвиг вдоль нормальной координаты. Как известно, относительная интенсивность электронно-колебательной линии, соответствующей возбуждению одного кванта колебаний  $\omega_g$ , пропорциональна величине  $\Delta_g^2/2$  с точностью до частотного множителя. Таким образом, зная формы колебаний многоатомной молекулы, можно (принимая во внимание соотношение между



Структурные формулы молекул.

I — 1,4,5,8-тетраоксиантрахинон; II — 9,10-антрахинон; III — антрацен; IV — 1,4-диоксиантрахинон; V — 1,4-диоксиантрахинон; VI — собирательная модель молекул для обозначения углов и связей.

сдвигом по нормальной координате, формой колебания и изменением длины связей и углов молекулы [13]) судить по наиболее интенсивным линиям в спектрах люминесценции о том, в каких атомных группах преимущественно происходят изменения длин связей и углов в возбужденном электронном состоянии. Проведенный количественный расчет изменений длин связей и углов молекулы I (см. рисунок) подтвердил правильность выводов указанного выше полуколичественного рассмотрения [14].

Присоединение групп OH к молекуле 9,10-антрахинона (II, см. рисунок) значительно сдвигает спектр электронного поглощения в более длинноволновую область [15]. Это явление может быть связано с участием  $2p_z$  (или  $l$ -) атомных орбиталей атомов кислорода группы OH в формировании низшего возбужденного электронного состояния. Действительно, расчет электронного спектра молекулы I в приближении CNDO/S, показал, что низшее возбужденное электронное состояние  ${}^1B_{2u}$  соответствует в основном одноэлектронному переходу и является  $\pi l, \pi^*$ -состоянием, вклад в которое  $l$ -электронов составляет  $\sim 14\%$  [16].

Спектры флуоресценции рассматриваемых молекул I, IV и V (см. рисунок) в растворах в н.-парафинах при температуре 4.2 К и избирательном возбуждении в области OO-перехода — тонкоструктурные с ширинами линий  $\sim 7 \text{ см}^{-1}$ . В спектре флуоресценции молекулы I [17] ( $\nu_{00} = 17\,664 \text{ см}^{-1}$

не проявляются колебания групп  $C=O$  ( $\nu=1600 \text{ см}^{-1}$ ), а из линий, соответствующих возбуждению других нормальных высокочастотных колебаний молекулы симметрии  $a_g$ , лишь две с максимумами  $\nu_{00}-\nu_c$ , где  $\nu_c=1257 \text{ см}^{-1}$ , и  $\nu_{00}-\nu_d$ , где  $\nu_d=1397 \text{ см}^{-1}$ , имеют значительную интенсивность (0.27 и 0.28 единиц соответственно). Колебание  $\nu_c$  является деформационным колебанием группы  $COH$  (т. е. колебанием с изменением угла  $\gamma$ , см. рисунок, VI) и в дейтерированной по группам  $OH$  молекуле  $I$  снижается до  $\nu_c^D=940 \text{ см}^{-1}$ . Колебание  $\nu_d$  по форме таково, что его можно также принять за деформационное колебание групп  $OH$ . В остальных колебаниях симметрии  $a_g$  изменения угла  $COH$  незначительны. Однако в отличие от  $\nu_c$  в колебании  $\nu_d$  принимают участие также атомы углерода бензольных фрагментов молекулы; в дейтерированной молекуле оно почти не меняет частоту ( $\nu_d^D=1386 \text{ см}^{-1}$ ), а меняет форму: амплитуды изменения углов  $\gamma$ ,  $\varphi_1$  и длины связи  $q_2$  примерно становятся равными.

Итак, орбитальная природа перехода (участие  $l$ -атомных орбиталей групп  $OH$ ) проявилась в появлении в спектре флуоресценции молекулы тетраоксидантрахинона деформационных колебаний групп  $OH$  [17-19].

В спектрах  $\pi l$ ,  $\pi^*$  флуоресценции других молекул с группами  $OH$  — молекул  $IV$  и  $V$  — интенсивные линии с максимумами  $\nu_{00}-\nu_f$  ( $IV$ ,  $\nu_{00}=17750 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_f=1221 \text{ см}^{-1}$  [20]) и  $\nu_{00}-\nu_c$  ( $V$ ,  $\nu_{00}=19110 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_c=1224 \text{ см}^{-1}$ ) также отвечает возбуждению деформационных колебаний групп  $COH$ . При замене в этих группах атомов водорода на дейтерий частота деформационных колебаний должна резко снизиться. Действительно, например, в спектре флуоресценции молекулы  $V$  с двумя группами  $OD$ , линия с максимумом  $\nu_{00}-1224 \text{ см}^{-1}$  исчезает и появляется новая с максимумом  $\nu_{00}^D-967 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{00}^D=19223 \text{ см}^{-1}$ ). Вторая интенсивная линия  $\nu_{00}-\nu_d$  ( $\nu_d=1405 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует возбуждению опять-таки такого колебания, которое по форме можно отнести к деформационным колебаниям групп  $COH$ , однако с изменением длин связей  $q_2$  и  $q_3$ . Следует отметить, что из высокочастотных колебаний ( $\nu > 1000 \text{ см}^{-1}$ ) только двум вышеупомянутым  $\nu_c$  и  $\nu_d$  можно сопоставить интенсивные линии в спектрах флуоресценции молекул  $V$  и  $I$ , и это колебания, в основном связанные с изменением углов  $COH$ . Остальным высокочастотным колебаниям соответствуют более слабые линии. Подобная картина наблюдается и в спектре флуоресценции молекулы  $IV$ , только по интенсивности выделяется одна ( $\nu_{00}-\nu_f$ ), а не две линии.

Таким образом, в спектрах  $\pi l$ ,  $\pi^*$ -флуоресценции трех молекул, содержащих группы  $OH$ , наблюдаются интенсивные линии, соответствующие деформационным колебаниям групп  $COH$ , которые имеют  $l$ -атомные орбитали.

Представляет интерес сравнить форму колебания симметрии с частотой  $\nu_d=1408 \text{ см}^{-1}$  молекулы антрацена (см. рисунок, III), которому в спектре флуоресценции соответствует интенсивная линия [21] с формами колебаний  $\nu_d$  молекул  $I$ ,  $IV$  и  $V$  ( $\nu_d=1397$ ,  $1408$  и  $1405 \text{ см}^{-1}$ ). В молекуле антрацена при нормальном колебании  $\nu_d$  изменяются в основном длины связей  $q_4$ ,  $q_5$  и  $q_6$ , образующих крайние фрагменты. В соединениях с группами  $OH$  колебание  $\nu_d$  имеет другую форму: так, амплитуда изменения угла  $COH$  более чем в два раза превосходит амплитуду изменения длин связей, причем изменяются длины связей  $q_2$  и  $q_3$ , имеющих общий атом с группой  $COH$ . Например, в соединении  $V$  при колебании с частотой  $\nu_d=1405 \text{ см}^{-1}$  амплитуда изменения длин связей  $q_4$  и  $q_5$ , принадлежащих чисто бензольному фрагменту молекулы, на порядок меньше амплитуд изменения связей  $q_2$  и  $q_3$ . И, наконец, в соединениях с группами  $OH$  при колебании  $\nu_d$  происходят изменения углов  $CCO$  ( $\varphi_1$ ). Итак, в молекуле антрацена и молекулах с группами  $OH$  колебания, проявляющиеся в спектрах флуоресценции и имеющие почти одинаковую частоту ( $1403 \pm 5$ )  $\text{см}^{-1}$ , имеют разную форму.

Обратимся теперь к низкочастотным нормальным колебаниям. В спектрах флуоресценции молекул *I*, *IV* и *V* наблюдаются соответственно две, три и четыре интенсивные линии. Все, соответствующие им колебания —  $\nu_a=292 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_b=458 \text{ см}^{-1}$  в *I*;  $\nu_a=357 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_b=464 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_p=616 \text{ см}^{-1}$  в *IV*;  $\nu_a=310 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_a=419 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_b=457 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_k=872 \text{ см}^{-1}$  в *V* — являются в основном деформационными колебаниями, при которых изменяются углы  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ,  $\varphi_1$  и длина водородной связи  $l_2$ . Итак, появление низкочастотных и высокочастотных деформационных колебаний в спектрах люминесценции свидетельствуют об изменении углов молекул в возбужденном электронном состоянии. На этот экспериментальный факт следует обратить внимание, так как при теоретических расчетах колебательной структуры электронных спектров изменения углов пренебрегают [22].

Представляет интерес также тот факт, что колебаниям бензольного фрагмента молекулы *V* (высокочастотным и низкочастотным) в спектре флуоресценции соответствуют слабые линии. Например, возбуждению колебаний с частотой  $872 \text{ см}^{-1}$  (изменения углов  $\alpha_2$ ,  $\alpha_1$ ,  $\varphi_2$  и связи  $\theta$ ) отвечает интенсивная линия, а возбуждению деформационных колебаний бензольного фрагмента с частотой  $650 \text{ см}^{-1}$  (изменение углов  $\alpha_8$  и  $\alpha_7$ ) — слабая линия с интенсивностью, меньшей приблизительно в 4 раза.

Проведенное ранее для молекулы *I* исследование распределения интенсивности в спектре флуоресценции показало, что электронная волновая функция возбужденного электронного  $\pi l$ ,  $\pi^*$ -состояния зависит не от всех нормальных колебательных координат, а в основном только от одной  $Q'_c$ , соответствующей колебанию  $\nu'_c$  групп  $\text{СОН}$  [17]. По этой же координате наблюдается наибольший сдвиг  $\delta Q_c$  минимума потенциальной энергии.

Таким образом, колебательная структура спектров  $\pi l$ ,  $\pi^*$ -флуоресценции рассматриваемых молекул отражает орбитальную природу электронного перехода, а также свидетельствует о локализации части энергии электронного возбуждения на определенных колебательных степенях свободы многоатомной молекулы.

#### Литература

- [1] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. «Наука», Л., 1967.
- [2] М. А. Ельшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. ФМ, М., 1962.
- [3] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 71, 215, 1960; 80, 255, 1963.
- [4] Р. И. Персонов. Автореф. докт. дисс., Тарту, 1976.
- [5] И. С. Осадько. Усп. физ. наук, 128, 31, 1979.
- [6] В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий. Опт. и спектр., 25, 77, 1968.
- [7] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. «Химия», М., 1971.
- [8] Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева, М. М. Вальдман. Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции ароматических молекул. Изд. МГУ, М., 1977.
- [9] Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунихин. ДАН СССР, 137, 1416, 1961.
- [10] Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Л. А. Милешкина, Р. А. Озерова. Ж. физ. хим., 40, 2206, 1966.
- [11] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин. Ж. физ. хим., 40, 1154, 1966.
- [12] М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин. Усп. физ. наук, 116, 193, 1975.
- [13] А. А. Терехов, М. В. Приютов. Опт. и спектр., 24, 641, 1968.
- [14] Г. Т. Крючкова, Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин. Ж. физ. хим., 52, 51, 1978.
- [15] Н. А. Щеглова, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин. Ж. физ. хим., 38, 1963, 1964.
- [16] Е. А. Гастилович, А. Н. Аношин, В. М. Рябой. Ж. физ. хим., 55, 1981.

- [17] Е. А. Гаспилович, Г. Т. Крючкова, К. А. Мишенина,  
Д. Н. Шигорин. Опт. и спектр., 39, 235, 1975.  
[18] Д. Н. Шигорин. Ж. физ. и хим., 51, 1894, 1977.  
[19] Г. Т. Крючкова. Автореф. канд. дисс. М., 1979.  
[20] А. Н. Аношин, Д. Н. Шигорин, М. В. Горелик. Ж. физ. хим.,  
58, 761, 1979.  
[21] Т. И. Болотникова, О. Ф. Ельникова. Опт. и спектр., 36, 683, 1974.  
[22] В. И. Баранов, Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 47, 91, 1979.

Поступило в Редакцию 7 апреля 1980 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЬ