

УДК 535.34+535.37 : 547.672

ОСОБЕННОСТИ КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРОВ АНТРАЦЕНА

Т. Н. Болотникова, В. А. Жуков, Л. Ф. Уткина и В. И. Шапошников

На основе исследования спектров антрацена в условиях эффекта Шпольского и поляризованных спектров поглощения монокристаллов *n*-парафинов, активированных антраценом, при 77 и 4 К дана интерпретация области чисто электронного перехода антрацена, определен дихроизм полос поглощения, уточнены параметры вибронного взаимодействия.

Молекула антрацена входит в число объектов, хорошо изученных спектроскопическими методами. К настоящему времени определены частоты нормальных колебаний молекулы в основном и первом возбужденном состояниях, дано отнесение колебаний по симметрии [¹⁻³]. Установлено, что сопряженные спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны, а распределение интенсивности определяется главным образом франк-кондоновским (*FC*) взаимодействием [⁴]. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению спектров антрацена, эта молекула по-прежнему привлекает внимание исследователей. Ряд особенностей вибронных спектров антрацена до сих пор не находит должного объяснения.

1. В квазилинейчатом спектре флуоресценции антрацена в *n*-гептане ширина головного «мультиплета» $\Delta\nu \sim 390 \text{ см}^{-1}$, что совпадает с частотой полностью симметричного ПС колебания молекулы антрацена, активного в спектрах поглощения и флуоресценции [⁵]. Такая аномально широкая область головного мультиплета (обычно мультиплетное расщепление не превышает 100 см^{-1}) может быть обусловлена двумя причинами. Либо наблюдается «горячая» люминесценция с возбужденного колебательного уровня частоты 390 см^{-1} верхнего электронного состояния; либо в спектрах проявляются несколько различных пространственно разделенных центров [⁶].

2. В спектрах флуоресценции антрацена и всех его производных имеется интенсивная полоса ($00-1265$) см^{-1} , не имеющая аналога в спектрах поглощения [^{3, 4}].

3. При изменении концентрации исходных растворов в спектрах флуоресценции антрацена в *n*-гептане наблюдается перераспределение интенсивности линий [³].

Настоящая работа посвящена уточнению интерпретации структуры спектров флуоресценции и поглощения. Для этого воспроизведены при 77 и 4 К квазилинейчатые спектры флуоресценции и поглощения растворов антрацена в *n*-гептане и *n*-гексане. Изучены спектры поглощения монокристаллов *n*-гептана и *n*-гексана, активированных антраценом, в поляризованном свете. Детально проанализирована структура спектров в области 0—0 перехода и уточнены параметры вибронного взаимодействия.

Методика эксперимента

Спектры поглощения и флуоресценции, соответствующие первому синглетному переходу молекулы антрацена, исследовались на установке ДФС-8 с фотоэлектрической приставкой с применением синхронного детектирования. Это позволило при регистрации спектров флуоресценции в качестве источника возбуждающего света применить азотный лазер ЛГИ-21, частота следования

импульсов которого (100 Гц) синхронизировалась с частотой опорного сигнала синхронного детектора. Длина волны излучения лазера — 337 нм, ширина полосы — 1.8 Å. Для возбуждения люминесценции использовалась также ртутная лампа ДРШ-500 М с фильтрами 366 и 313 нм. Интенсивность линий флуоресценции исправлялась с учетом спектральной чувствительности установки. Относительная погрешность определения интенсивностей полос флуоресценции не превышала 10%. Для избежания влияния реабсорбции были использованы малые концентрации растворов $10^{-3} \div 10^{-5}$ моль/литр и малые толщины образцов: $50 \div 100$ мкм.

Квазилинейчатые спектры поглощения обычно отождествляют со спектрами возбуждения, что возможно только при линейной зависимости интенсивности люминесценции от коэффициента экстинкции молекул примеси, а это сопряжено с рядом экспериментальных трудностей [7]. Кроме того, спектры поглощения примесей в монокристаллах в поляризованном свете нельзя сопоставлять со спектрами возбуждения. Поэтому мы применили метод прямой регистрации спектров поглощения поликристаллических *n*-парафиновых растворов и примесных монокристаллов.

Определение оптической плотности замороженных *n*-парафиновых растворов сопряжено с принципиальными трудностями, так как эта среда рассеивает падающее на нее излучение, и в спектрах поглощения могут возникать значительные искажения и отклонения от закона Бугера—Ламберта—Бера. Однако в работах [8, 9] было отмечено отсутствие искажений спектров поглощения из-за рассеяния света поликристаллической матрицей при большой толщине образца (до 1 см). Наши измерения показали, что и при толщине образцов в $50 \div 100$ мкм также не наблюдается заметных искажений спектров поглощения. При регистрации спектров поглощения нами применялся метод прямого измерения интенсивности света, прошедшего через образец. Источником служила лампа ДКСШ-200. Базовая интенсивность I_0 определялась либо по записи пропускания чистого растворителя, либо аппроксимировалась из области, где поглощение отсутствует. Относительная ошибка измерения интенсивности света, прошедшего через образец, не превышала 4%. Полуширина аппаратной функции прибора в 2—3 раза превышала полуширину квазилиний. Это позволило нам считать форму линий постоянной по всему спектру. В пределах ошибки измерений интегральная интенсивность линии пропорциональна ее пиковому значению. Ошибка измерения относительных интенсивностей пиков изменялась от 0.5 до 15%. При расчете приведенных интенсивностей [10] частотный фактор учитывался по формулам [11]

$$I_n^e = \frac{J_n}{J_0} \left(\frac{\omega_0}{\omega_n} \right)^4, \quad I_n^o = \frac{D_n}{D_0} \cdot \frac{\omega_0}{\omega_n},$$

где I_n^e и I_n^o — приведенные интенсивности линий флуоресценции и поглощения соответственно, J_n и J_0 — относительные интенсивности вибронной линии и линии 0—0 перехода в спектре флуоресценции, D_n и D_0 — оптические плотности вибронной линии и линии 0—0 перехода в спектре поглощения, ω_n и ω_0 — частоты *n*-ой вибронной линии и линии 0—0 перехода.

Спектры поглощения монокристаллов *n*-гептана и *n*-гексана, активированных антраценом, в поляризованном свете были получены по методике, описанной в [12]. Монокристаллы выращивались в плоских кварцевых кюветах толщиной 50 мкм, из раствора концентрации 10^{-3} моль/литр. Кристаллы *n*-гептана и *n*-гексана относятся к триклинной сингонии. Для кристаллов определялись направления погасания *H* и *V* [13]. Спектры записывались для поляризации падающего света вдоль *H* и *V* направлений. Контроль погрешностей, связанных с неполной поляризацией света, осуществлялся методом двух поляризаторов, установленных впереди и позади кристалла [14]. Дихроизм вычислялся по обычной формуле

$$d = \frac{D_H - D_V}{D_H + D_V},$$

где D_H и D_V — оптические плотности при поляризации света вдоль направлений погасания.

Углы между проекциями дипольных моментов молекул на плоскость, перпендикулярную направлению падающего света, и направлениями погасания (рис. 2, *в*), определялись по формуле

$$\operatorname{tg} \alpha = \sqrt{\frac{1+d}{1-d}} = \sqrt{\frac{D_H}{D_V}}.$$

Результаты и обсуждение

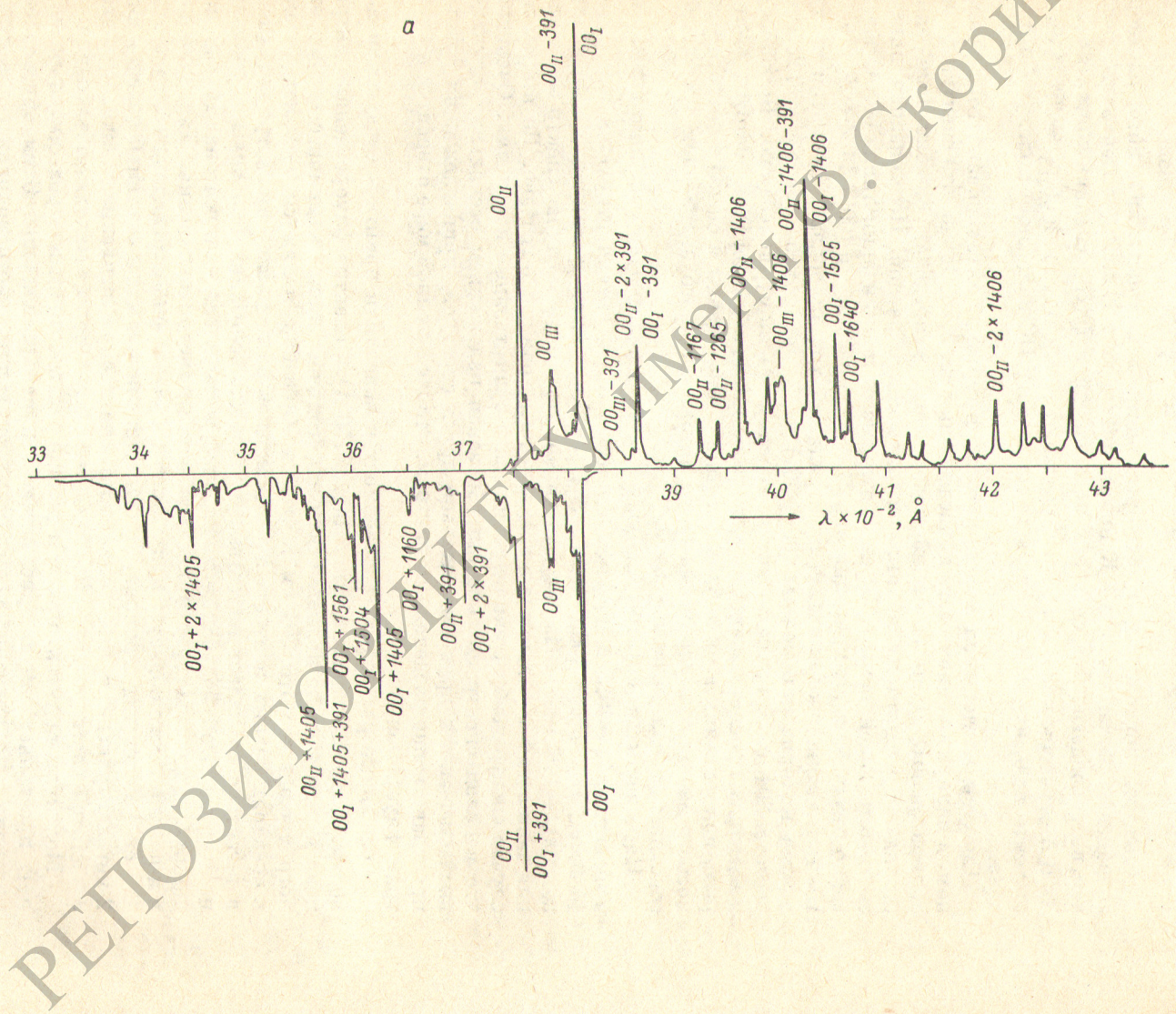
Спектры поглощения и флуоресценции поликристаллического раствора антрацена в *n*-гептане при 4 К приведены на рис. 1, *а*. Две интенсивные резонансно совпадающие в спектрах поглощения и флуоресценции линии 3812 и 3756 Å отмечены как 00_I и 00_{II} . Как уже отмечалось, линия 00_{II} ($\nu = 26\,614 \text{ см}^{-1}$) отстоит от 00_I на 391 см^{-1} , то есть на частоту ПС-колебания молекулы антрацена.

Спектры поглощения монокристалла *n*-гептана, активированного антраценом, в поляризованном свете приведены на рис. 2, *а*. Видно, что спектры резко поляризованы. Частоты линий поглощения в пределах ошибки измерения совпадают с частотами поликристаллических образцов. Поляризация линии, соответствующей частоте 391 см^{-1} , отлична от поляризации линии 00_I . Существенно отличается поляризация линий $(00_I + 1406) \text{ см}^{-1}$ и $(00_I + 1406 + 391) \text{ см}^{-1}$. На том же рисунке приведен спектральный ход дихроизма. Несмотря на характер поляризации полосы $(00_I + 391) \text{ см}^{-1}$, ряд фактов говорит о том, что частота 391 см^{-1} принадлежит полностью симметричному колебанию. Во-первых, в спектрах прослеживается хорошо развитая прогрессия этой частоты, во-вторых, поляризация всех вибронных линий поглощения в спектре другого примесного монокристалла (*n*-гексана), активированного антраценом (рис. 2, *б*), совпадает с поляризацией 0—0.

Нами записаны спектры возбуждения двух полос флуоресценции антрацена в *n*-гептане $\lambda_1 = 4028 \text{ Å}$ и $\lambda_2 = 3967 \text{ Å}$ (рис. 3). λ_1 интерпретируется как $(00_I - 1406) \text{ см}^{-1}$ или как $(00_{II} - 1406 - 391) \text{ см}^{-1}$. λ_2 интерпретируется однозначно, как $(00_{II} - 1406) \text{ см}^{-1}$. Из рисунка видно, что в первом случае спектр возбуждения полностью соответствует спектру поглощения в *n*-гептане. Во втором же случае спектр возбуждения претерпевает существенные изменения. Очевидно, что в целом спектр поглощения образован наложением нескольких одинаковых, смещенных друг относительно друга спектров, принадлежащих разным пространственно разделенным центрам. Это же в полной мере относится к спектрам флуоресценции.

Описанные результаты экспериментов позволили прийти к следующим выводам. Коротковолновая линия 00_{II} (3756 Å) в спектре флуоресценции антрацена в *n*-гептане не является полосой «горячей» люминесценции с возбужденного уровня частоты 391 см^{-1} . Линии 00_I и 00_{II} являются 0—0 переходами в спектрах разных центров. Мультиплетное расщепление в спектре антрацена в *n*-гептане совпадает не только с частотой колебания молекулы антрацена, но и с частотой колебания молекулы растворителя — *n*-гептана. Целый ряд данных свидетельствует о неслучайности такого совпадения. Так, рубицен в *n*-нонанае также образует мультиплет с $\Delta\nu = 198 \text{ см}^{-1}$, совпадающей с частотой 196 см^{-1} молекулы *n*-нонана. Для нафтацена в *n*-нонанае, стильбена в толане, 2-метилантрацена в *n*-гептане мультиплетное расщепление также совпадает с частотой растворителя [3]. Эти факты до сих пор не находят объяснения.

Молекулы примеси, принадлежащие разным типам центров, имеют различную пространственную ориентацию в кристалле-матрице. Этим обусловлено различие в поляризации полос поглощения примесного монокристалла *n*-гептана. Детальный анализ спектров поглощения и флуоресценции антрацена в *n*-гептане показал, что в области головного мультиплета имеется диффузная резонансная полоса 00_{III} , максимум которой 3785 Å (рис. 1, *а*). От этой полосы в спектрах прослеживаются прогрессии основных частот: 391 и 1406 см^{-1} . В поляризационном спектре поглощения примесного монокристалла *n*-гептана эта полоса имеет очень малую интенсивность и по данным поляризацион-



РЕПОЗИТОР Ф. СКОРИНЫ

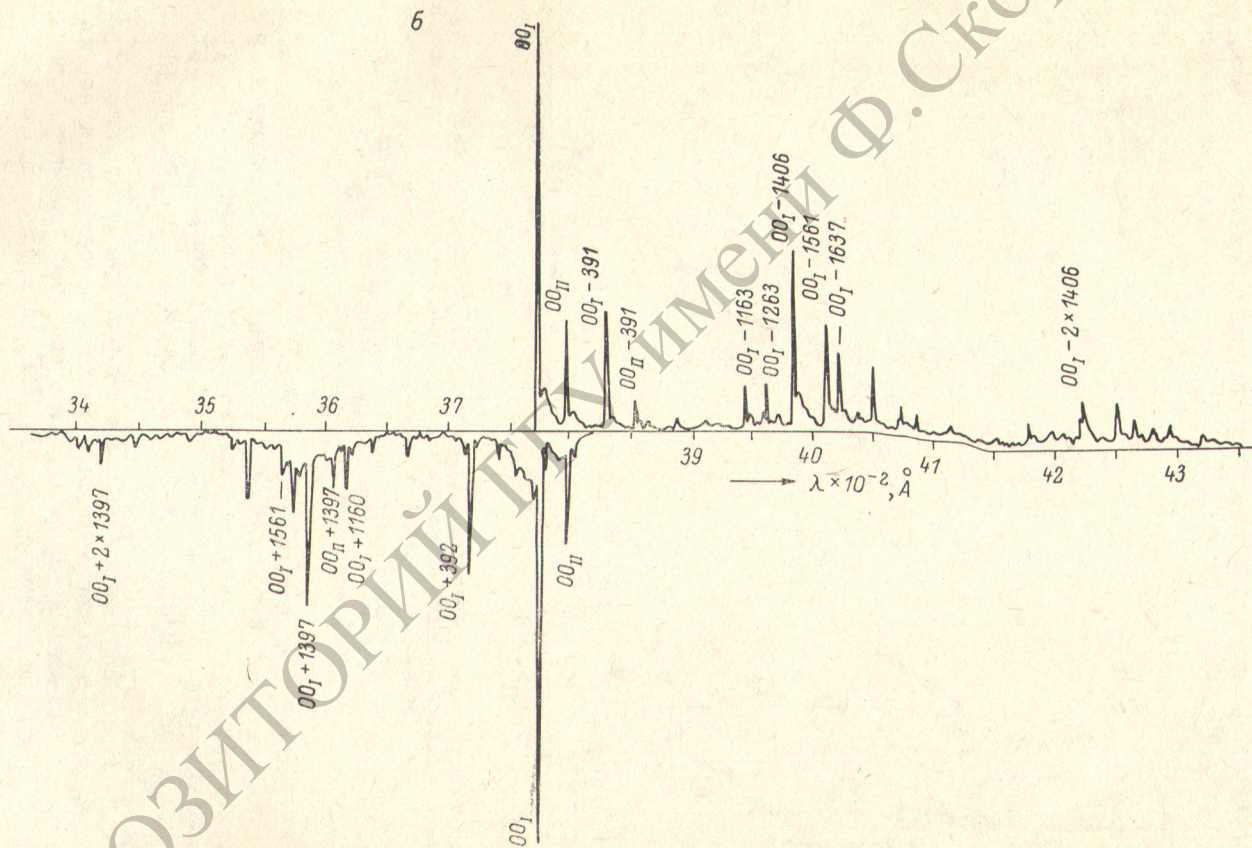


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции *n*-парафиновых растворов антрацена при 4 К.
 а — в *n*-гептане; б — в *n*-гексане.

РЕПОЗИТОРИЙ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ных измерений невозможно судить об ориентации молекул центров III типа.

Наблюдаемая зависимость относительной интенсивности линии флуоресценции от концентрации примеси и длины волны возбуждения обусловлена проявлением нескольких типов пространственно разделенных центров.

По измеренному дихроизму и известному распределению интенсивности в прогрессии частоты 391 см^{-1} мы определили взаимную ориентацию молекул, принадлежащих I и II типам центров. Угол между проекциями дипольных моментов перехода молекул на плоскость, перпендикулярную направлению падающего света, оказался равным $115 \pm 5^\circ$. Так как кристаллы *n*-гептана

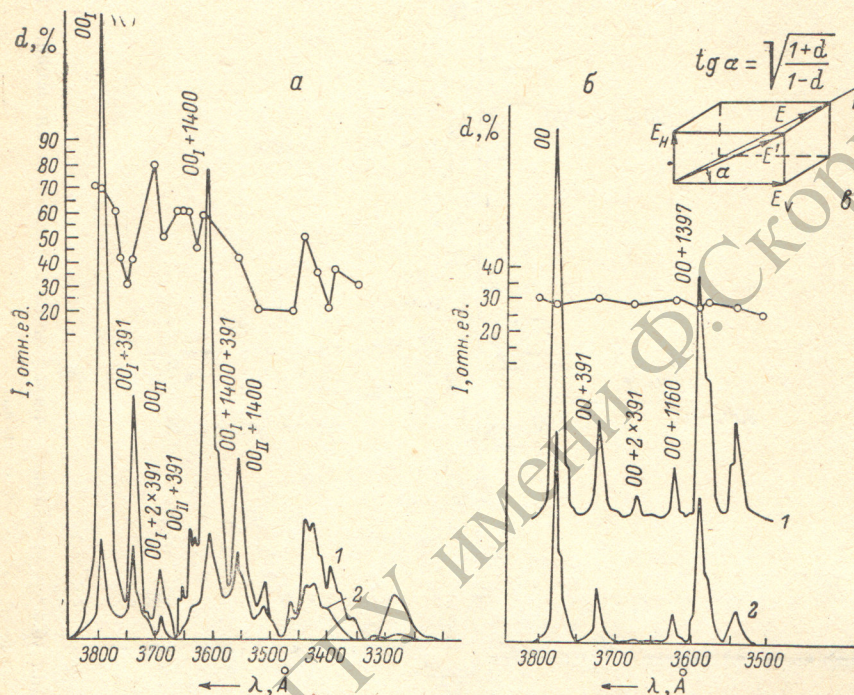


Рис. 2. Спектры поглощения в поляризованном свете при 77 К и спектральный ход дихроизма монокристаллов *n*-парафинов, активированных антраценом, при двух взаимно перпендикулярных поляризациях падающего света (1 и 2).

а — монокристалл *n*-гептана; б — монокристалл *n*-гексана; в — ориентация примесной молекулы в монокристалле; E — дипольный момент перехода, совпадающий с осью M молекулы; E_H и E_Y — проекции дипольного момента перехода на направления погасания.

относятся к триклинной сингонии и направления погасания для них не совпадают ни с одной из кристаллических осей, то определение абсолютной ориентации молекул в кристалле—матрице в нашем случае невозможно. Но проведенными нами измерениями достаточно, чтобы утверждать, что молекулы, принадлежащие I и II типам центров, имеют существенно различную пространственную ориентацию.

Для уточнения интерпретации вибронной структуры спектров флуоресценции и поглощения антрацена нами использована теоретическая модель [10], описывающая распределение интенсивности в спектре. Параметры франк-кондоновского (FC) и герцберг-теллеровского (HT) взаимодействий a и α оценивались по формулам [10]

$$a = \sqrt{I_1^e} \pm \sqrt{I_1^0}, \quad 2\alpha = \sqrt{I_1^e} \mp \sqrt{I_1^0},$$

где I_1^e и I_1^0 — приведенные интенсивности первых пиков прогрессий частот в спектрах флуоресценции и поглощения соответственно. Параметры a и α для всех активных в спектрах колебаний приведены в таблице. Проверка правильности определенных нами параметров проводилась на двух- и трехквантовых пиках и пиках, соответствующих комбинациям частот. Всего с помощью

14 параметров описано распределение интенсивности более 40 линий сопряженных спектров. Совпадение в пределах точности расчетных интенсивностей с измеренными экспериментально указывает на реальность найденных параметров. Из таблицы видно, что параметры α для основных колебаний спектров 1406 и 391 см^{-1} равны нулю, и распределение интенсивностей в прогрессиях и комбинациях этих частот определяется преимущественно FC -взаимодействием, что отмечалось ранее в [4].

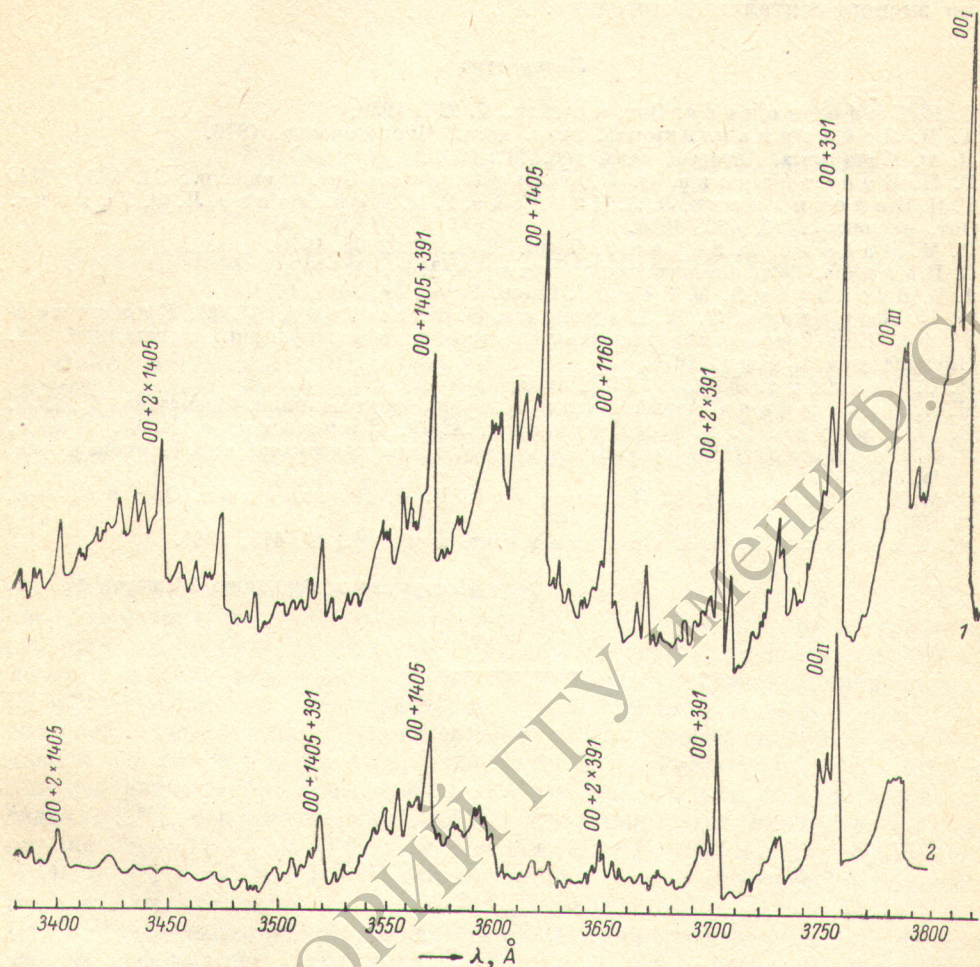


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции (неисправленные) антрацена в *n*-гептане при 4 К. Длина волны регистрации 4028 (1) и 3967 Å (2).

Для колебания 1265 см^{-1} параметры α и α сравнимы по величине, поэтому вибронная полоса (00—1265) см^{-1} интенсивна в спектре флуоресценции и практически отсутствует в спектре поглощения. Подобным образом ведет себя колебание 1640 см^{-1} . Вибронная полоса (00—1504) см^{-1} , наоборот, интенсивна

Антрацен в <i>n</i> -гептане			Антрацен в <i>n</i> -гексане		
ν , см^{-1}	α	α	ν , см^{-1}	α	α
391	1.14	0	391	1.14	0
1167	0.79	0	1160	0.75	0
1265	0.40	0.20	1263	0.35	0.17
1408	1.57	0	1406	1.30	0
1506	0.73	-0.08	1502	0.59	-0.102
1565	0.80	0	1561	0.64	0
1640	0.34	0.17	1640	0.44	0.22

в поглощении и практически отсутствуют в спектре флуоресценции. Незеркальность сопряженных спектров антрацена, обусловленная различием в интенсивностях вибронных полос, связанных с ПС колебаниями, можно объяснить только влиянием высшего синглетного электронного состояния, которое имеет симметрию такую же, как и первое возбужденное.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Г. В. Климушевой, А. А. Делюкову и Л. П. Яценко за ряд ценных консультаций по экспериментальной методике.

Литература

- [1] Т. Н. Болотникова. *Опт. и спектр.*, 7, 217, 1959.
- [2] А. В. Лейдерман. Автореф. канд. дисс., Черноголовка, 1976.
- [3] Л. Ф. Уткина. Автореф. канд. дис., М., 1966.
- [4] Т. Н. Болотникова, О. Ф. Ельникова. *Опт. и спектр.*, 36, 683, 1974.
- [5] Т. Н. Болотникова, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, Л. Ф. Уткина. *Опт. и спектр.*, 21, 420, 1966.
- [6] R. M. Masna b, K. Saver, J. Chem. Phys., 53, 2805, 1970.
- [7] С. Паркер. *Фотолюминесценция растворов*. Мир, М., 1972.
- [8] J. L. Richards, S. A. Rice. J. Chem. Phys., 54, 2014, 1971.
- [9] О. Н. Коротаев, Т. М. Наумова, В. П. Карпов, М. Ю. Калигиевский. *Сб.: Современные проблемы спектроскопии молекулярных кристаллов*, 188. Наукова думка, Киев, 1976.
- [10] И. С. Осадько. *ФТТ*, 17, 3180, 1975.
- [11] М. А. Ельяшевич. *Атомная и молекулярная спектроскопия*. Физматгиз, М., 1962.
- [12] В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Ф. Приходько, Е. Ф. Шека, Л. П. Яценко. *Спектры поглощения молекулярных кристаллов*, т. 2. Наукова думка, Киев, 1972.
- [13] С. М. Горбачев, И. Е. Залесский, В. В. Нижников. *Опт. и спектр.*, 49, 72, 1980.
- [14] М. С. Бродин, С. В. Марисова, *Опт. и спектр.*, 10, 473, 1961.

Поступило в Редакцию 20 марта 1981 г.