

УДК 539.196.3 : 547.672

НЕСПЕЦИФИЧЕСКАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ, ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И УФ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АНТРАЦЕНА В ОБЛАСТИ ВТОРОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА

Бахшиев Н. Г., Коровина В. М., Питерская И. В.

Исследовано влияние различных видов неспецифической сольватации на основные параметры (интенсивность, положение, форма) мощной полосы поглощения антрацена, отвечающей второму электронному переходу. С помощью современных методов спектроскопии конденсированного состояния осуществлено количественное разделение вкладов межмолекулярных сил разной природы (отталкивания, индуктивно-резонансных, дисперсионных) в смещение указанной полосы при фазовом переходе газ—раствор. На этой основе впервые из данных сольватохромии получено корректное значение поляризуемости молекулы антрацена в возбужденном электронном состоянии 1B_u , составляющее $(70 \pm 10) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

Исследования последних лет создали реальные предпосылки для количественного разделения вкладов различных видов межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в изменение оптических спектров молекул при фазовом переходе газ—конденсированная среда [1-4]. Тем самым открылась возможность для более обоснованного решения такой актуальной задачи, как извлечение из смещения электронных спектров сведений о физических свойствах молекул в возбужденных состояниях [5]. Как известно, особую трудность указанная задача представляет в случае полос высокой интенсивности, положение которых определяется помимо прочих факторов значительным вкладом ММВ резонансной и индуктивно-резонансной природы [4-7].

Настоящая работа посвящена изучению влияния различных видов неспецифической сольватации на основные параметры (интенсивность, положение, форма) мощной полосы поглощения антрацена, отвечающей второму электронному переходу ($\epsilon_{\text{max}} \sim 200\,000 \text{ см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$), и попытке извлечения из полученных данных информации о поляризуемости указанной молекулы в состоянии 1B_u [5, 8]. Следует подчеркнуть, что молекула антрацена и ее полосы поглощения уже давно являются модельными объектами при изучении общих закономерностей изменения электронных спектров в наиболее широком интервале фазовых состояний: газ—раствор—расплав—кристалл [9-13]. Это позволило, в частности, найти из данных по сольватохромии менее сильной длинноволновой полосы ($\epsilon_{\text{max}} \sim 8000 \text{ см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$) значение поляризуемости молекулы антрацена в первом возбужденном электронном состоянии 1L_a , находящееся в хорошем согласии с результатами независимых определений [17]. Тем не менее применительно ко второму электронному переходу в указанной молекуле подобная задача, основанная на последовательном учете вкладов в смещение соответствующей спектральной полосы со стороны ММВ разной природы, пока не ставилась.

Экспериментальная часть работы состояла в измерении УФ спектров поглощения $\kappa(\nu)$ разбавленных растворов антрацена в области $38\,000 \div 48\,000 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. В качестве растворителей использовались органические жидкости, существенно отличающиеся как по своей химической природе, так и по физическим свойствам (табл. 1). Количественный учет вклада индуктивно-резонансных ММВ в формирование спектров $\kappa(\nu)$ осуществлялся с по-

Таблица 1

Параметры спектров $\chi(\nu)$ и $B(\nu)$ молекулы антрацена в растворах в области полосы II электронного перехода

Растворитель	По спектрам $\chi(\nu)$				По спектрам $B(\nu)$					
	$\chi_{\max} \cdot 10^{23}, \text{ см}^3$	$\nu_{\max} \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\delta \nu_{1/2}, \text{ см}^{-1}$	f	$B_{\max} \cdot 10^{-5}, \frac{\text{см}^3}{\text{эрг} \cdot \text{с}}$	$\nu_{\max} \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\delta \nu_{1/2}, \text{ см}^{-1}$	f	$\Delta \nu_{\text{раз}}^B = \nu_{\text{раз}}^B - \nu_{\text{раз}}^{\chi}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta \nu_B^B = \nu_B^B - \nu_{\text{раз}}^B, \text{ см}^{-1}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Газ		42.20	2200	5.0	24.2	42.20	2200	5.0	—	—
1. Метилловый спирт	160.7	39.75	1650	4.5	19.5	41.65	2700	5.0	—1900	—550
2. Ацетонитрил	147.4	39.70	1800	4.4	17.8	41.50	2800	4.8	—1800	—700
3. Этиловый спирт	143.3	39.60	1450	3.7	16.5	41.45	2650	4.2	—1850	—750
4. Гексан	168.3	39.68	1400	4.0	19.3	41.50	2600	4.6	—1820	—700
5. Пропиловый спирт	139.5	39.60	1300	3.2	16.6	41.25	2500	3.8	—1650	—950
6. Гептан	176.6	39.65	1400	4.3	20.7	41.55	2600	4.9	—1910	—650
7. Амиловый спирт	161.4	39.50	1100	3.8	18.2	41.35	2650	4.5	—1850	—850
8. Декан	165.6	39.50	920	3.9	18.4	41.35	2700	4.5	—1850	—850
9. Диоксан	138.1	39.35	1050	3.3	15.7	41.05	2600	3.8	—1700	—1150
10. Гептиловый спирт	164.4	39.44	1000	3.9	18.0	41.25	2750	4.6	—1810	—950
11. Циклогексан	164.5	39.45	850	3.6	17.8	41.35	2650	4.3	—1800	—850
12. Хлороформ	104.0	39.10	2300	3.7	13.5	41.00	3300	4.2	—1900	—1200
13. CCl_4	89.6	39.50	2300	3.2	12.7	41.05	3000	3.5	—1550	—1150

мощью метода дисперсии эффективного поля (ДЭП) путем нахождения соответствующих спектров коэффициента Эйнштейна для поглощения $B(\nu)$ [4, 5]. С этой целью применялось известное соотношение

$$B(\nu) = \frac{4\pi}{N\hbar} \chi(\nu) \theta(\nu), \quad (1)$$

где $\chi(\nu)$ — показатель поглощения, N — число поглощающих молекул в единице объема раствора. Спектральный ход фактора эффективного поля $\theta(\nu)$ определялся на основе модели Онзагера по формулам [5], относящимся к модели линейного осциллятора, необходимые для расчетов спектры показателя преломления растворов $n(\nu)$ [$\hat{n}(\nu) = n(\nu) - i\kappa(\nu)$] вычислялись по соотношениям Крамерса—Кронига [14] с учетом полос поглощения в широкой спектральной области. Значения компонент тензора поляризуемости молекулы антрацена заимствовались из работы [15]. Эффективный радиус взаимодействия (онзагеровский радиус молекулы) принимался одинаковым для всех растворов и равным 6.0 Å, как и в работах [11, 12].

Выбор такого значения онзагеровского радиуса обусловлен следующими обстоятельствами. К настоящему времени показано, что для несферических (вытянутых) молекул наиболее рационально использовать в качестве последнего радиус сферической полости, включающей молекулу (для антрацена ~6 Å). Дополнительным важным обоснованием выбора этого значения может служить его оценка независимым путем (из данных о поляризуемости молекулы антрацена в первом возбужденном электронном состоянии 1L_a , найденной методом электрохромизма и составляющей $\sim 45 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ [17]). Полученное таким способом по приведенной далее формуле (7) значение онзагеровского радиуса молекулы антрацена также близко к 6 Å.

Значения сил осцилляторов рассчитывались по формуле [5]

$$f = \frac{3mh}{\pi e^2} \int \nu B(\nu) d\nu. \quad (2)$$

На рис. 1 показаны для примера нормированные по максимуму спектры $\chi(\nu)$ и $B(\nu)$ растворов антрацена в гексане и хлороформе, а также спектры

газовой фазы. Для других растворов общая спектральная картина носит аналогичный характер. Основные параметры спектров $\chi(\nu)$ и $B(\nu)$ всех исследованных систем сведены в табл. 1 (графы 1—8). Как показывает рассмотрение полученных данных, они полностью подтверждают один из основных выводов работ [11–12], согласно которому учет вклада индуктивно-резонансных взаимодействий [т. е. переход от спектров $\chi(\nu)$ к спектрам $B(\nu)$] приводит к существенному сближению спектроскопических характеристик молекулы антрацена в растворе и в газовой фазе. Особенно наглядно это вытекает из сопоставления формы и интегральной интенсивности (силы осциллятора) соответствующих полос. Вместе с тем положение спектров растворов все же заметно отличается от такового для газовой фазы, что является следствием влияния на этот параметр со стороны ММВ других типов. Имея в виду основную задачу настоящей

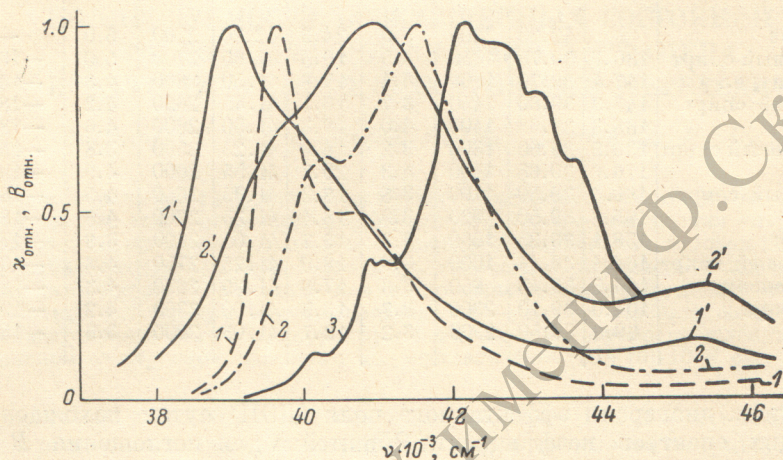


Рис. 1. Спектры $\chi(\nu)$ (1, 1', 3) и $B(\nu)$ (2, 2', 3) антрацена в различных фазовых состояниях. 1, 2 — раствор в гексане; 1', 2' — раствор в хлороформе, 3 — газовая фаза.

работы — определение поляризуемости молекулы антрацена в состоянии 1B_u , представляет интерес проанализировать указанные отличия более подробно.

Согласно [1, 5], общее выражение, описывающее вызванное неспецифической сольватацией смещение полос поглощения неполярной молекулы при фазовом переходе газ—раствор, имеет вид

$$\Delta\nu_x = \nu_x^{p-p} - \nu_{\text{газ}} = \Delta\nu_{\text{отт}}^a + \Delta\nu_{\text{рез}}^a + \Delta\nu_{\text{дисп}}^a, \quad (3)$$

где первый, второй и третий члены определяются соответственно межмолекулярными силами отталкивания и силами притяжения резонансного (индуктивно-резонансного) и дисперсионного характера. Как показано в работах [1, 2], для обычно используемых на практике рядов органических растворителей можно приближенно принять

$$\Delta\nu_{\text{отт}}^a \approx \text{const} = \overline{\Delta\nu_{\text{отт}}^a}, \quad (4)$$

где $\overline{\Delta\nu^a}$ — среднее значение указанной величины. Используя допущение (4), а также учитывая, что

$$\Delta\nu_{\text{рез}}^a = \nu_x^{p-p} - \nu_B^{p-p}, \quad (5)$$

можно найти значения $\Delta\nu_{\text{рез}}^a$ из данных табл. 1, оценив тем самым вклад индуктивно-резонансных ММВ в смещение полосы (графа 9). Наконец, комбинируя выражения (3), (4) и (5), нетрудно получить окончательно

$$\Delta\nu_B^a = \nu_B^{p-p} - \nu_{\text{газ}} = \overline{\Delta\nu_{\text{отт}}^a} + \Delta\nu_{\text{дисп}}^a, \quad (6)$$

где, согласно [1, 5],

$$\Delta\nu_{\text{дисп}}^a = \left\{ (\alpha_g - \alpha_s) \left[\frac{3I_1 I_2}{2a_g^3 (I_1 + I_2)} \right] \right\} \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}. \quad (7)$$

Здесь α_g и α_e — поляризуемости молекулы растворенного вещества в основном и возбужденном состояниях, I_1 и I_2 — потенциалы ионизации взаимодействующих молекул, a_g — эффективный радиус взаимодействия для основного состояния, n_0 — показатель преломления растворителя. Напомним, что выражение (7) было впервые получено в работе [18] на основе использования модели Онзагера и потенциала парного дисперсионного взаимодействия в форме Лондона, причем с его помощью найдены значения поляризуемостей ряда молекул в возбужденных состояниях, находящиеся в хорошем согласии с результатами независимых определений.

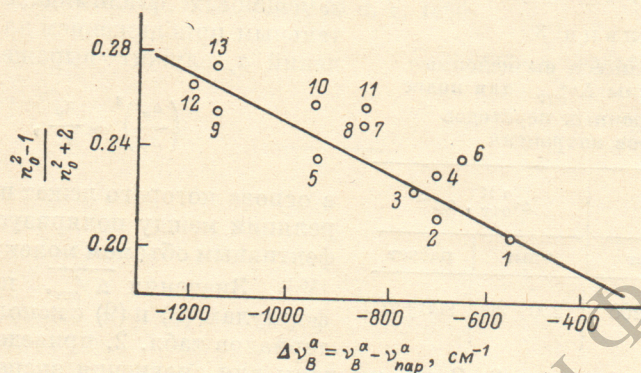


Рис. 2. Зависимость смещения спектра $B(\nu)$ антрацена в растворах от функции универсального взаимодействия $(n_0^2 - 1)/(n_0^2 + 2)$.

Цифры около точек — номер растворителя по табл. 1.

Используем соотношения (6) и (7) совместно с данными табл. 1 для извлечения из спектров новой информации — нахождения поляризуемости молекулы антрацена в возбужденном электронном состоянии 1B_g . Соответствующий график зависимости $\Delta\nu_B^a$ (последняя графа табл. 1) от величины $(n_0^2 - 1)/(n_0^2 + 2)$ представлен на рис. 2. Легко видеть, что требуемая формулой (7) линейность этой зависимости соблюдается вполне удовлетворительно. Полученное из угла наклона прямой значение $\Delta\alpha = (43 \pm 10) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ($a_g = 6.0 \text{ \AA}$, $I_1 = 7.4 \text{ эВ}$, $I_2 \simeq 10 \text{ эВ}$) представляется нам более достоверным, чем значение $\Delta\alpha \simeq 100 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ из работы [19], автор которой сам считает его завышенным. Данные о поляризуемостях молекулы антрацена в основном (α_g) и двух возбужденных (α_e^I и α_e^{II}) электронных состояниях приведены в табл. 2. Эти данные свидетельствуют

Таблица 2

Значения средней поляризуемости молекулы антрацена в различных электронных состояниях

$\alpha_g \cdot 10^{24}, \text{ см}^3$	$\alpha_e^I \cdot 10^{24}, \text{ см}^3$	$\alpha_e^{II} \cdot 10^{24}, \text{ см}^3$
27.6 [15]	41.2 [5], 46 [17]	70 ± 10 (наши данные), ~ 130 [19]

о существенном возрастании указанной величины по мере роста энергии соответствующего уровня, что находится в согласии с общими теоретическими представлениями о характере изменения электронного строения молекул аценов при оптическом возбуждении. Можно полагать, что полученные значения окажутся полезными при анализе результатов квантовохимических расчетов свойств указанных молекул в различных электронных состояниях.

Материалы табл. 2 впервые позволяют осуществить теоретическую оценку значений $\Delta\nu_{\text{отт}}^a$, обусловленных изменением соотношения между силами притя-

жения и отталкивания во франк-кондоновских состояниях сольватов [2, 3]. Действительно, согласно [2, 3],

$$\overline{\Delta\nu_{\text{отт}}}^a = a_g \left(1 - \frac{a_g^3}{a_e^3}\right) \left(\frac{3I_1 I_2}{2a_g^3 (I_1 + I_2)}\right) \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}, \quad (8)$$

где a_e — эффективный радиус взаимодействия для равновесного возбужденного состояния, n_0 — среднее значение показателя преломления растворителя, а смысл остальных величин ясен из вышеизложенного. Как показано в [1, 2] на примере растворов водорода и бензола, а в [3] — на примере растворов ряда замещенных фталимида, удовлетворительным приближением для оценки значений a_e служит выражение

$$\left(\frac{a_g}{a_e}\right)^3 \approx \frac{a_g}{a_e}, \quad (9)$$

Таблица 3
Экспериментальные и вычисленные значения величины $\Delta\nu_{\text{отт}}^a$ для полос I и II электронных переходов растворов антрацена

$\Delta\nu_{\text{отт}}^a \text{ I, см}^{-1}$		$\Delta\nu_{\text{отт}}^a \text{ II, см}^{-1}$	
опыт	расчет	опыт	расчет
200 ± 100	500 ± 200	1200 ± 300	900 ± 200

в основе которого лежат известные корреляции между поляризуемостью и эффективным объемом молекул (см., напр., [16]). Значения $\Delta\nu_{\text{отт}}^a$, найденные по формулам (8) и (9) с использованием материалов табл. 2, приведены для обеих полос антрацена в табл. 3. Здесь же даны для сравнения экспериментальные значения указанной величины [отрезок, отсекаемый на оси абсцисс продолжением прямой, описывающей зависимость $\Delta\nu_{\text{отт}}^a = \Delta\nu^a(n_0)$]. В случае первой полосы соответствующие данные заимствовались из [5] (рис. 3.31, б монографии [5]), для второй полосы значения $\Delta\nu_{\text{отт}}^a$ находились из рис. 2. Как показывает сопоставление результатов расчета и опыта, между ними наблюдается хорошее соответствие, что служит дополнительным важным аргументом в пользу достоверности значений, приведенных в табл. 2.

Таким образом, материалы настоящего исследования подтверждают высказанное в начале статьи мнение о том, что современные полумэмпирические методы спектроскопии ММВ позволяют осуществлять достаточно надежное количественное разделение вкладов межмолекулярных сил разной природы в изменение положения оптических спектров молекул под влиянием растворителей. Применительно к сольватационному смещению полосы поглощения, отвечающей второму электронному переходу в молекуле антрацена, указанные вклады, усредненные по различным растворителям, составляют

$$\Delta\nu_{\text{отт}}^a = +1400 \pm 400 \text{ см}^{-1}, \quad \Delta\nu_{\text{рез}}^a = -1700 \pm 400 \text{ см}^{-1}, \quad \Delta\nu_{\text{дисп}}^a = -2400 \pm 500 \text{ см}^{-1}. \quad (10)$$

Отметим в заключение, что оценки типа (10) могут относиться не только к смещению, но и к другим характеристикам спектров (так, в работах [20, 21] с этой точки зрения анализировалась с использованием метода ДЭП полуширина колебательных полос). Представляется очевидным, что такого рода оценки должны стать необходимым этапом при корректном определении физических параметров молекул (в том числе и изменения поляризуемости при оптическом возбуждении) методами спектроскопии конденсированного состояния вещества.

Литература

- [1] Бахшиев Н. Г., Гирин О. П. — Опт. и спектр., 1976, т. 41, в. 2, с. 214.
- [2] Свердлов О. В., Бахшиев Н. Г. — Опт. и спектр., 1977, т. 42, в. 2, с. 288.
- [3] Бахшиев Н. Г. — Тр. ГОИ, 1979, т. 45, в. 179, с. 3.
- [4] Либов В. С. — ЖФХ, 1980, т. 54, с. 817.
- [5] Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972.
- [6] Агранович В. М. — УФН, 1974, т. 112, с. 143.
- [7] Бахшиев Н. Г., Либов В. С., Перова Т. С. — ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 1124.
- [8] Platt J. — J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 484.
- [9] Шаганов И. И., Либов В. С. — Опт. и спектр., 1977, т. 42, в. 1, с. 204.
- [10] Альперович Л. И., Хрипун П. К. — Опт. и спектр., 1977, т. 42, в. 5, с. 878.

- [11] Коровина В. М., Бахшиев Н. Г. — *Опт. и спектр.*, 1979, т. 47, в. 3, с. 486.
[12] Коровина В. М., Либов В. С., Соловьева Г. С., Шаганов И. И. — *ЖФХ*, 1979, т. 53, с. 750.
[13] Kitagawa T. — *J. Mol. Spectr.*, 1968, v. 26, p. 1.
[14] Альперович Л. И. *Метод дисперсионных соотношений*. Душанбе, 1973.
[15] Вукс М. Ф. — *Опт. и спектр.*, 1966, т. 20, в. 4, с. 644.
[16] Волькенштейн М. В. *Молекулярная оптика*. М.—Л., 1951.
[17] Mathies R., Albrecht A. — *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 2500.
[18] Бахшиев Н. Г., Гирин О. П., Питерская И. В. — *Опт. и спектр.*, 1968, т. 24, в. 5, с. 901.
[19] Morales R. — *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, p. 2550.
[20] Бахшиев Н. Г., Зеликман П. И. — *ДАН СССР*, 1980, т. 250, № 1, с. 128.
[21] Либов В. С. — *ЖФХ*, 1983, т. 57, № 6, с. 1430.

Поступило в Редакцию 5 июля 1982 г.