

УДК 535.372 : 539.19

О ХАРАКТЕРЕ ДЛИННОВОЛНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА
В СПЕКТРАХ НЕКОТОРЫХ ДИФЕНИЛПОЛИЕНОВ

Никитина А. Н., Васильева И. А.

Согласно литературным данным, природа нижайшего возбужденного электронного синглетного состояния в молекуле все-транс-1,4-дифенилбутадиена-1,3 в различных состояниях вещества неодинакова. В настоящей работе были измерены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции все-транс-1,4-дифенилбутадиена-1,3 в *n*-гексане при 4.2 К и проанализированы с помощью теории электронно-колебательного взаимодействия в адиабатическом приближении. Показано, что нижайшим возбужденным электронным состоянием в этих условиях является состояние 1^1V_u . Спектр флуоресценции может быть описан в рамках адиабатической модели в отличие от спектра возбуждения флуоресценции. С помощью этой же теории было исследовано вибронное взаимодействие в молекуле трансстильбена путем совместного анализа спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, измеренных в тех же условиях.

Как известно, природа низкоэнергетических электронных состояний в молекулах дифенилполиенов с общей формулой $C_6H_5(CN=CH)_n C_6H_5$, где $n = 1, 3, 4$, установлена в ряде работ, например [1-4]. У дифенилполиена с $n = 2$ все-транс-1,4-дифенилбутадиена-1,3 (ДФБ) нижайшее возбужденное электронное синглетное состояние по своему характеру в одних случаях совпадает с таковым для дифенилполиенов с $n = 3, 4$, в других — различно. Например, при исследовании спектров поглощения раствора ДФБ при комнатной температуре, обусловленных переходами $S_n \leftarrow S_1$ [5], а также зависимости квантового выхода и длительности флуоресценции ДФБ в различных растворителях в температурном интервале от -50 до $+50$ °С [6] и зависимости их от давления [7] был сделан вывод, что нижайшим возбужденным электронным синглетным состоянием является 1^1V_u . При исследовании спектров поглощения и флуоресценции ДФБ методом сверхзвуковой охлажденной струи [8], спектров резонансного КР раствора ДФБ при комнатной температуре [9] и спектра двухфотонного возбуждения ДФБ в ЭПА при 77 К [10] сделан вывод, что нижайшим возбужденным электронным состоянием является 1^1A_g . В [11] показано, что температурная зависимость τ_0 раствора ДФБ в пропаноле совпадает с таковой же для дифенилполиена с $n = 3$ в толуоле в интервале температур 200—350 К [12].

Представляло интерес выяснить природу нижайшего возбужденного электронного состояния для ДФБ в условиях эффекта Шпольского.

Нами были исследованы спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции ДФБ в *n*-гексане при 4.2 К и проанализированы с помощью теории электронно-колебательного взаимодействия в адиабатическом приближении [13].

Так как исследование вибронного взаимодействия в спектрах первого члена ряда дифенилполиенов ($n=1$) стильбена не проводилось, то нами были также исследованы спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции этого соединения в *n*-гексане при 4.2 К и проанализированы тем же методом.

В результате было установлено, что нижайшим возбужденным электронным состоянием в молекуле ДФБ является 1^1V_u . На основании этих данных, а также результатов предыдущих работ для других дифенилполиенов схема расположения низкоэнергетических уровней для дифенилполиенов с $n=1-4$ имеет вид, изображенный на рис. 1. Методика эксперимента описана в [3].

Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции ДФБ представлены на рис. 2. Согласно данным двухфотонного поглощения [10], максимум длинноволновой полосы, соответствующей переходу $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$, попадает в длинноволновую область полученного нами спектра возбуждения флуоресценции.

По данным [10], переход $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ расположен в более коротковолновой области, чем электронный переход $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$. Как следует из рис. 2, наиболее интенсивной полосой в спектре возбуждения флуоресценции является в отличие от дифенилполиенов с $n=3, 4$ [3] самая длинноволновая полоса во всем спектре, резонансно совпадающая с наиболее интенсивной полосой в спектре флуоресценции. Следовательно, эта полоса является 0-0-полосой электронного перехода $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$, и нижайшим возбужденным состоянием в этом случае является состояние 1^1B_u . Запрещенный по симметрии переход $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ сдвинут в коротковолновую сторону примерно на $150-200 \text{ см}^{-1}$. В результате вибрационного анализа показано, что в спектрах кроме полносимметричных (ПС) колебаний присутствует неполносимметричное (НПС) колебание с частотой 240 см^{-1} . Вследствие очень небольшого расстояния между состояниями 1^1B_u и 2^1A_g и присутствия НПС колебания, обуславливающего взаимодействие этих состояний, спектр возбуждения флуоресценции нельзя описать в адиабатическом приближении.

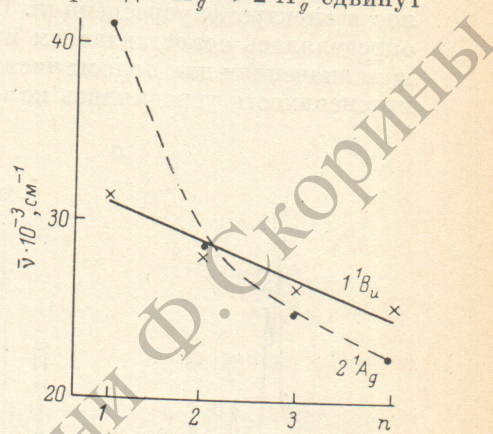


Рис. 1. Положение низкоэнергетических электронных состояний дифенилполиенов с $n=1-4$.

Этим и объясняется наблюдающееся сильное отклонение от зеркальной симметрии между спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Однако распределение интенсивности в спектре флуоресценции можно описать с помощью адиабатической модели, так как во флуоресценции не участвуют перекрывающиеся уровни двух взаимодействующих состояний.

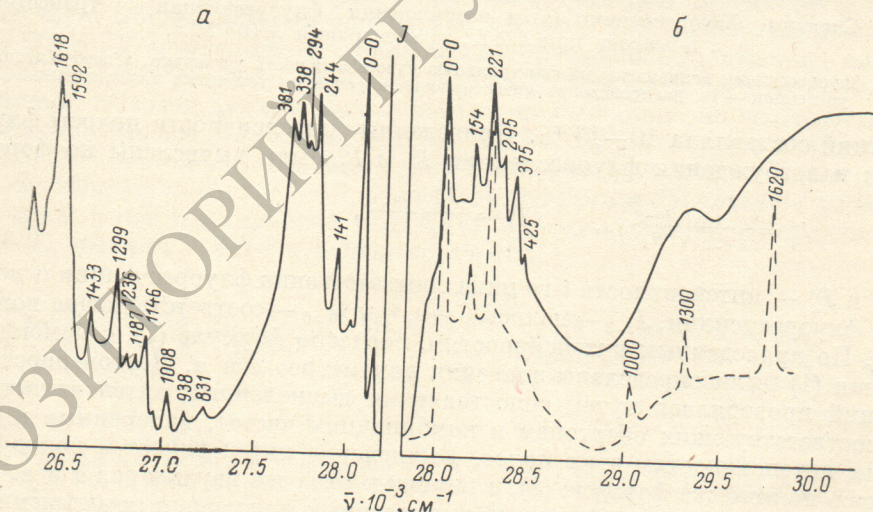


Рис. 2. Спектры флуоресценции (а) и возбуждения флуоресценции (б) ДФБ в n-гексане при 4.2 К, концентрация $\approx 10^7 \text{ М/л}$.

Спектры флуоресценции исправлены на спектральную чувствительность установки, а возбуждения флуоресценции — на распределение интенсивности по спектру источника возбуждения. Штриховой линией показан расчетный спектр возбуждения флуоресценции.

С помощью спектра флуоресценции были вычислены параметры вибрационного взаимодействия [13]: a , характеризующий франк-кондоновское (ФК) взаимодействие, и α , количественно определяющий герцберг-теллеровское (ГТ) взаимодействие. Распределение интенсивности в спектре флуоресценции I^f и сопряженном ему спектре возбуждения флуоресценции I^u описывает следующее выражение:

$$I^g(\omega) = I_0 \left\{ \delta(\omega - \varepsilon) + \sum_{\chi} \left(\frac{a_{\chi}}{2} \mp \alpha_{\chi} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \nu_{\chi}) + \frac{1}{2!} \sum_{\chi_1 \chi_2} \left(\frac{a_{\chi_1}}{2} \frac{a_{\chi_2}}{2} \pm \right. \right. \\ \left. \left. \pm \frac{a_{\chi_1}}{2} \alpha_{\chi_2} \pm \frac{a_{\chi_2}}{2} \alpha_{\chi_1} + \alpha_{\chi_1} \alpha_{\chi_2} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \nu_{\chi_1} \mp \nu_{\chi_2}) + \dots \right\}, \quad g = \text{п, ф}, \quad (1)$$

где «+» относится к поглощению (возбуждению флуоресценции), а «-» — к флуоресценции, χ — ПС или НПС, индексы 1, 2 — нумерация мод.

Были измерены интегральные интенсивности одноквантовых вибронных полос в спектре флуоресценции. Относительная интенсивность вибронных полос определялась сопоставлением их интегральной интенсивности с соответствующим значением для полосы чисто электронного перехода 0—0-полосы. Значения интенсивности усреднялись по нескольким измерениям. Относительная ошибка

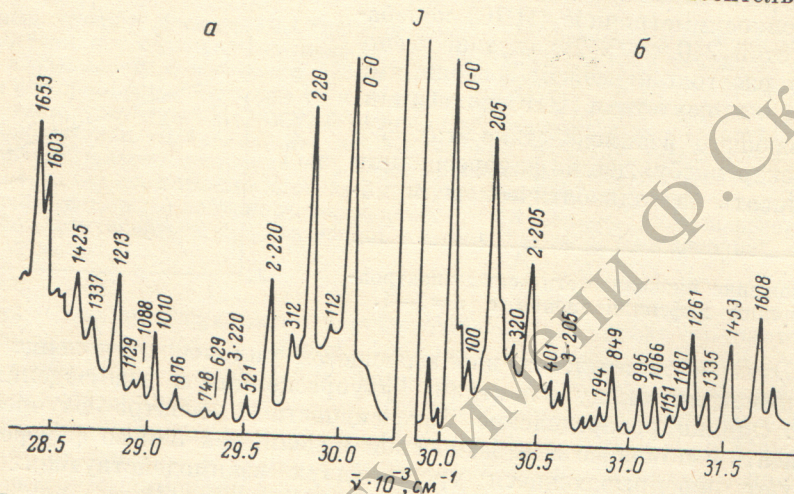


Рис. 3. Спектры флуоресценции (а) и возбуждения флуоресценции (б) трансстильбена в н-гексане при 4.2 К, концентрация $\approx 10^7$ М/л.

Спектры флуоресценции исправлены на спектральную чувствительность установки, а возбуждения флуоресценции — на распределение интенсивности по спектру источника возбуждения.

измерений составляла 10—15%. Приведенные интенсивности полосы флуоресценции и возбуждения флуоресценции $I_i^{\text{ф}}$ и $I_i^{\text{п}}$ были вычислены по формулам

$$I_i^{\text{ф}} = \frac{J_i^{\text{ф}}}{J_{0-0}} \left(\frac{\bar{\nu}_{0-0}}{\bar{\nu}_i} \right)^4, \quad I_i^{\text{п}} = \frac{J_i^{\text{п}}}{J_{0-0}} \frac{\bar{\nu}_{0-0}}{\bar{\nu}_i}, \quad (2, 3)$$

где $J_i^{\text{ф}}$ и $J_i^{\text{п}}$ — интенсивность i -го пика соответственно флуоресценции и возбуждения флуоресценции, J_{0-0} — полосы 0—0, $\bar{\nu}_i$ и $\bar{\nu}_{0-0}$ — соответствующие волновые числа. По приведенным интенсивностям, согласно формуле (2), с помощью выражения (1) были определены значения параметров a и α . Достоверность этих значений проверялась путем сопоставления вычисленных интенсивностей полос, соответствующих обертонам и комбинациям частот, измеренным и приведенным интенсивностям этих полос. Вычисление интенсивностей полос производилось по этой же формуле (1), с помощью этих же параметров a и α . Достаточно хорошее совпадение значений вычисленных и измеренных интенсивностей флуоресценции (см. таблицу). Рассчитанный по этим параметрам a и α спектр возбуждения флуоресценции не совпадает с экспериментальным, что свидетельствует о неприменимости адиабатической модели к спектру возбуждения флуоресценции.

Спектры первого члена ряда ($n=1$) — стильбена в н-гексане при 4.2 К — представлены на рис. 3. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции почти зеркально симметричны. Самая интенсивная полоса в спектре флуоресценции резонансно совпадает, как и для ДФБ, с наиболее интенсивной полосой в спектре возбуждения флуоресценции (полоса 0—0). Ее положение совпадает с соответствующими данными для спектра стильбена в дибензиле при

Параметры a и α для вибронных полос в спектрах ДФБ и стилибена

Соединение	$\Delta\nu$	Анализ	$a_{ПС}$	$\alpha_{ПС}$	$\alpha_{НПС}$	Интенсивность	
						эксперимент	расчет
Все-транс-1,4- дифенилбута- диен-1,3	141	ν_1	1.04	-0.13	0.91	0.41	0.22
	244	ν_2				0.83	
	381	$\nu_1 + \nu_2 (-4)$	0.75	0.02	0.91	0.22	
	1008					ν_3	
	1300	ν_4	0.98	-0.10	0.35		
	1618	ν_5	1.53	-0.08	0.72		
	1766	$\nu_1 + \nu_5 (+7)$			0.15		
	1870	$\nu_2 + \nu_5 (-8)$			0.49		
	2629	$\nu_3 + \nu_5 (-3)$			0.10		
	2908	$\nu_4 + \nu_5 (+10)$			0.22		
	3234	$2\nu_5 (+2)$			0.26		
	3482	$2\nu_5 + \nu_2$			0.17		
		112 (91)	ν_1	1.76	-0.05	0.33	
Трансстиль- бен	224 (205)	ν_2	0.86 (0.70)				
	312 (320)	ν_3	0.15 (0.05)				
	876 (849)	ν_4	0.11 (0.15)				
	1014 (993)	ν_5	0.26 (0.12)				
	1425 (1453)	ν_6	0.24 (0.16)				
	1603	ν_7	0.52				
	1653 (1608)	ν_8	0.82 (0.30)				

Примечание. В скобках приведены частоты возбужденного состояния и соответствующие им интенсивности.

4.2 К [15]. Исследованные спектры обусловлены разрешенным переходом $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$. Значения частот нормальных колебаний в спектрах близки к соответствующим данным [15]. В спектрах кроме ПС присутствует НПС колебание. Путем совместного анализа спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции [13] были вычислены параметры вибронного взаимодействия (см. таблицу) и проверена их достоверность. Неравенство нулю параметров a и α свидетельствует о применимости адиабатической модели. Влияние совместно факторов ФК и ГТ показывает, что нижайшее возбужденное электронное состояние 1^1B_u взаимодействует через НПС колебание с электронным состоянием другой симметрии. Методом двухфотонного поглощения установлено, что это состояние значительно удалено от состояния 1^1B_u [4] (рис. 1), поэтому его влияние на состояние 1^1B_u ничтожно. Нижайшие электронные возбужденные состояния у дифенилполиенов с $n=1, 2$ и $n=3, 4$ в условиях эффекта Шпольского различны.

В заключение мы выражаем сердечную благодарность И. С. Осадько за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Литература

- [1] Никитина А. Н. и др. — Опт. и спектр., 1976, т. 40, в. 2, с. 251.
- [2] Hudson B. S., Kohler B. E. — J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 4984.
- [3] Nikitina A. N., Osadko I. S., Vasilieva I. A., Yanovskaya L. A. — Phis. St. Sol. (b), 1983, v. 115, p. 493.
- [4] Stachelek T. M., Pazoha T. A., McClain W. M. — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4540.
- [5] Goldbeck R. A., Twarowski A. J., Russel E. L., Rice J. K., Birge R. R., Switkes E., Kliger D. S. — J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 3319.
- [6] Birch D. J. S., Imhof R. E. — Chem. Phys. Lett., 1982, v. 88, p. 243.
- [7] Velsko S. P., Fleming G. R. — J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 3553.
- [8] Shepanski J. F. et al. — Chem. Phys. Lett., 1983, v. 103, p. 9.
- [9] Wilbrandt R., Jensen N.-H., Langkilde F. W. — Chem. Phys Lett., 1984, v. 111, p. 123.
- [10] Bennett J. A., Birge R. R. — J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 4234.
- [11] Ключков В. П. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1970, т. 34, с. 632.
- [12] Никитина А. Н., Тер-Саркисян Г. С. — Опт. и спектр., 1968, т. 24, в. 3, с. 473.
- [13] Осадько И. С. — УФН, 1979, т. 128, с. 31.
- [14] Osadko I. S. — In: Spectroscopy and excitation dynamics of condensed molecular systems / Ed. by V. Agranovich, R. Hochstrasser. North-Holland, 1983, p. 437.
- [15] Dyck R. H., McClure D. S. — J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 2326.

Поступило в Редакцию 20 июля 1984 г.