

Л. В. ИОГАНСЕН

СИСТЕМА ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛЫ НАФТАЛИНА В МОДЕЛИ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 17 XI 1972)

Последнее время с помощью тонких физико-химических методов получен ряд новых соединений о системе синглетных, триплетных и ридберговских уровней молекулы нафталина⁽¹⁻⁴⁾. Экспериментальные данные не укладываются в рамки представлений теории молекулярных орбиталей, что заставляет экспериментаторов делать каждый раз новые сложные гипотезы. В настоящей заметке показано, что эксперимент количественно согласуется с предсказаниями модели коллективных электронных движений^(5, 6). Последняя предполагает сильную отталкивательную корреляцию π -электронов, т. е. является альтернативой теории молекулярных орбиталей, предполагающей слабость корреляционных эффектов и одноэлектронную природу возбуждений.

Согласно⁽⁶⁾, в нафталине может поодиночке возбуждаться вращение цепочки, содержащей $n = 10$ π -электронов по периметру молекулы, и цепочки с $n = 6$ по любому из двух бензольных колец. Соответствующие уровни энергии равны:

$$E_{nM} = \frac{\hbar^2}{2nm a_0^2} x_{nM}^2, \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \quad (1)$$

$\hbar$ — постоянная Планка, m — масса электрона, x_{nM} вычисляется из уравнения

$$P_n \frac{\sin x}{x} + \cos x = \cos \left(2\pi \frac{M}{n} \right), \quad P_n = n^2 \delta \frac{m a_0}{\hbar^2}; \quad (2)$$

$\delta = 0,5$ эв·Å — величина одноэлектронного барьера, тормозящего вращение. Если предположить, что π -электроны в каждом бензольном кольце остова движутся вдоль связи, то следует положить $a_0 = 1,39$ Å, при этом получим

$$E_{nM} = \frac{1,95 \text{ эв}}{n} x_{nM}^2, \quad P_n = 0,092 n^2. \quad (3)$$

Если предположить, что π -электроны движутся по окружности бензольного кольца, то следует положить $a_0 = \frac{\pi}{3} \cdot 1,39$ Å, при этом получим

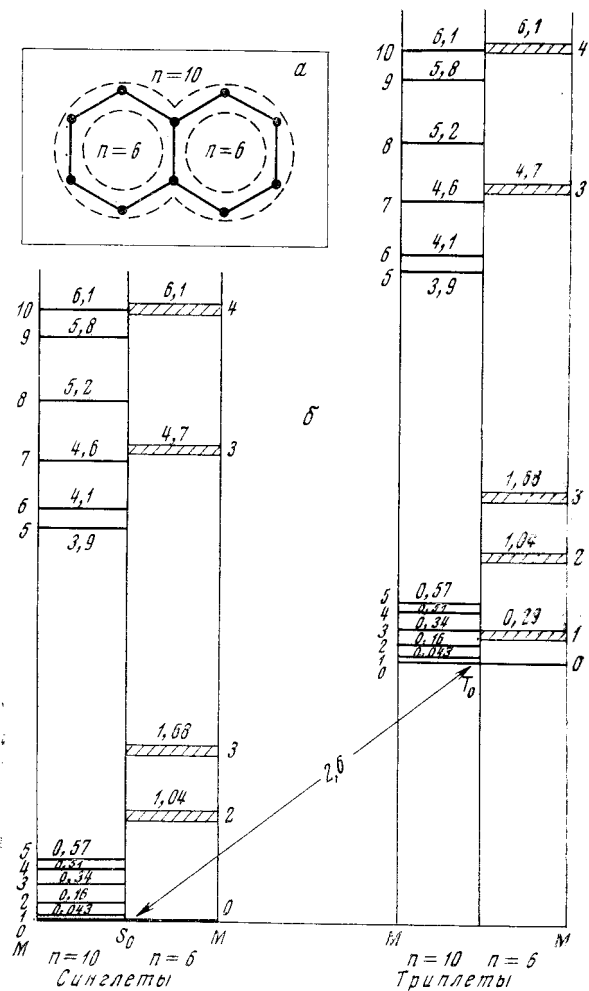
$$E_{nM} = \frac{1,78 \text{ эв}}{n} x_{nM}^2, \quad P_n = 0,096 n^2. \quad (4)$$

Эти формулы дают результат, разнящийся примерно на 10%. Для цепочки с $n = 6$ на схеме уровней (рис. 1) указаны цифры, вычисленные по (4), для цепочки с $n = 10$ на схеме указано среднее арифметическое от результатов вычисления по (3) и (4). Система триплетных уровней молекулы, согласно нашим представлениям⁽⁷⁾, копирует систему синглетных уровней и лишь сдвинута вверх за счет σ - π -взаимодействия. Для нафталина сдвиг $S_0 \rightarrow T_0$ равен 2,6 эв ($20\,720 \cdot 9 \text{ см}^{-1}$)⁽³⁾.

Рассмотрим прежде всего систему синглетных уровней. Кляр⁽⁸⁾ на основе анализа у.-ф. спектров поглощения нафталина дает следующие значения для них (эв): 3,9 α -полоса, 4,35 p -полоса, 4,5 α' -полоса,

5,6 β -полоса. Полуэмпирическая теория молекулярных орбиталей предполагает, что уровень 3,9 эв является первым синглетным возбуждением нафталина. В противоположность этому наша модель предсказывает целую систему низколежащих оптически неактивных синглетных электронных уровней. В работе (1) методами электронного удара совершенно неожиданно обнаружена система низколежащих резонансов возбуждения нафталина, хинолина и изохинолина; последние отличаются от нафталина заменой одной C—H-группы гетероатомом азота и имеют одинаковую с

Рис. 1. *a* — цепочки, содержащие 10 и 6 π -электронов в молекуле нафталина (пунктир). В каждый момент может возбуждаться вращение лишь одной из трех цепочек. *б* — схема нижних синглетных и триплетных уровней молекулы нафталина (эв), отсчитанных соответственно от S_0 и T_0 . Триплетные уровни копируют систему синглетных с тем лишь отличием, что уровень с $M = 1$ для $n = 6$ запрещен в синглетах и разрешен в триплетях. Большую ширину уровней цепочки с $n = 6$ можно ожидать из-за торможения со стороны остальных четырех π -электронов, которые не участвуют в ее вращении



нафталином систему 10 π -электронов. Обнаруженные резонансы во всех трех молекулах оказались одинаковыми, это вынудило авторов (1) сделать вывод, что резонансы принадлежат π -электронной системе. В изохинолине, где разрешение оказалось наилучшим, обнаружены следующие резонансы (эв): 0,42, 0,55, 0,76, 1,25, 1,67. Отмечается различие природы резонансов 0,76 и 1,25 эв: при возбуждении первого налетающие электроны теряют всю энергию, при возбуждении второго рассеянные электроны уносят энергию, большую тепловой. Последнее, по нашему мнению, свидетельствует о значительной ширине уровня 1,25 эв. Большая ширина уровней цепочки с $n = 6$ в нафталине, вероятно, вызвана взаимодействием ее с остальными четырьмя π -электронами, которые не участвуют в движении. В работе (1) положение пиков приведено с точностью 0,01 эв, однако действительное разрешение не лучше 0,1 эв, поэтому использовать экспериментальные данные (1) для уточнения положения предсказывае-

мых моделью уровней первой зоны для $n = 10$ и $n = 6$ в нафталине нам кажется преждевременным. Разница между рассчитанными и наблюдаемыми уровнями, не превышающая 0,2 эв, может быть связана и с возбуждением колебаний молекулы — колебательная структура резонансов хотя и наблюдается, но разрешена недостаточно четко. В работе ⁽¹⁾ для объяснения природы резонансов в области 0,4–1,7 эв используется высказанная ранее ⁽⁹⁾ гипотеза, что происходит резонансный захват электрона молекулой с образованием энергетически невыгодного короткоживущего отрицательного молекулярного иона. Как указывалось нами ⁽¹⁰⁾ для аналогичных резонансов 1–1,8 эв в бензоле, факт наблюдения их и в спектре потери электронов с энергией 11,6 эв ⁽¹¹⁾ нельзя объяснить гипотезой о возникновении иона. Представляет интерес предпринять поиски низколежащих резонансов возбуждения нафталина в спектрах потери энергии медленных электронов, а также методами неупругой туннельной электронной спектроскопии ⁽¹⁵⁾. В работах ^(1, 2, 9) помимо упомянутых выше четырех уровней в области 3,9–6,1 эв обнаружены дополнительные переходы, так что число и положение наблюдаемых сплитных уровней второй зоны довольно близко к приведенным на нашей схеме.

Рассмотрим теперь систему нижних триплетных уровней нафталина. В работах ^(1, 9) над основным триплетным уровнем нафталина $T_0 = 2,6$ эв наблюдается широкий резонанс с максимумом около 3,2 эв и явно проявляющейся структурой. Мы приписываем его изображенной на схеме первой зоне триплетных уровней. Однако разрешение пока недостаточно высоко, в работе ⁽¹⁾ не указаны положения отдельных пиков, поэтому нет возможности произвести более детальное сопоставление. В спектрах фосфоресценции нафталина в матрице из дибромбензола ⁽³⁾ при 4,6° К помимо $T_0 \rightarrow S_0$ -перехода ($20\,720 \cdot 9$ см⁻¹) неожиданно обнаружена более коротковолновая линия свечения ($21\,126 \cdot 4$ см⁻¹), сдвиг составляет 0,05 эв. Эта линия, по нашему мнению, соответствует свечению со второго триплетного уровня $T_1 = 2,6 + 0,043$ эв. В работе ⁽³⁾ высказывается гипотеза, что коротковолновая линия фосфоресценции обусловлена молекулами, попавшими в дефектные положения решетки. Следует заметить, что до последнего времени наблюдаемые в квазилинейчатых молекулярных спектрах Шпольского отдельные компоненты мультиплетов объясняли различными излучающими центрами. Однако недавно появились прямые эксперименты ⁽¹²⁾, согласующиеся с нашей точкой зрения ^(6, 13), что каждая отдельная молекула излучает мультиплет. Добавим, что сдвиг 405 см⁻¹ слишком велик, чтобы происходить от изменения положения молекулы в матрице, так как последний, как правило, на порядок меньше.

Ридберговские уровни нафталина, как показали недавние исследования ⁽⁴⁾, имеют структуру антирезонансов, природа которых обсуждается. В нашей модели их легко интерпретировать, если предположить, что они отражают нижнюю зону ($|M| \leq 4$) возбуждений 9 π -электронов ионного остатка нафталина, подобно тому, как мы интерпретируем нижние потенциалы ионизации бензола ⁽¹⁴⁾.

Поступило
14 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. N. Pisanias, L. G. Christophorou, J. G. Carter, Chem. Phys. Lett., 13, № 5, 433 (1972). ² P. Wannier, P. M. Rentzepis, J. Jortner, Chem. Phys. Lett., 10, № 2, 193 (1971). ³ S. D. Colson, B. W. Gash, Chem. Phys. Lett., 15, № 4, 625 (1972). ⁴ R. Scheps, D. F. Florida, S. A. Rice, J. Chem. Phys., 56, № 1, 695 (1972). ⁵ Л. В. Иогансен, III совещ. по квантовой химии. Тез., Кишинев, 1963. ⁶ Л. В. Иогансен, ДАН, 189, № 2, 281 (1969). ⁷ Л. В. Иогансен, ЖФХ, 46, № 1, 245 (1972). ⁸ E. Clar, Aromatische Kohlen — Wasserstoffe, Berlin, 1952. ⁹ R. N. Compton, R. H. Huebner et al., J. Chem. Phys., 48, № 2, 901 (1968). ¹⁰ Л. В. Иогансен, Теоретич. и эксп. хим., 8, № 3, 419 (1972). ¹¹ J. P. Doering, J. Chem. Phys., 51, № 7, 2866 (1969). ¹² Р. И. Персонов, В. В. Солодунов и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, № 6, 1972 (1970). ¹³ Л. В. Иогансен, ДАН, 205, № 2, 390 (1972). ¹⁴ Л. В. Иогансен, ЖФХ, 45, № 7, 1803 (1971). ¹⁵ J. Lambe, R. C. Jaklevic, Phys. Rev., 165, № 3, 821 (1968).