

## К ВОПРОСУ О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ ПЕРЕХОДА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ИНТЕНСИВНОСТИ В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. П. Клочков и В. Л. Богданов

На большом числе примеров показано, что в структурных спектрах поглощения ароматических соединений имеет место корреляция между интенсивностью перехода и распределением интенсивности по вибронным максимумам. Предлагается объяснение наблюдаемому явлению.

Для соединений с сопряженными связями известны простые закономерности, определяющие связь спектральных характеристик с длиной сопряженной цепи: с увеличением длины цепи длинноволновая полоса поглощения смещается в область малых частот и растет интенсивность перехода [1, 2]. Эти корреляции нашли простое объяснение в рамках модели свободного электрона и внесли существенный вклад в развитие теории цветности органических соединений.

В [3] нами наблюдалась еще одна корреляция между спектральными характеристиками молекул, связывающая интенсивность разрешенных переходов и распределение интенсивности по вибронным максимумам в спектрах с хорошо разрешенной колебательной структурой. Было замечено, что в спектрах органических соединений с увеличением интенсивности перехода (силы осциллятора  $f$ ) растет интенсивность 0,0-полосы относительно интенсивности других вибронных полос, причем распределение интенсивности по вибронным максимумам описывается во всех случаях простым соотношением [3-6]. При больших вероятностях переходов (например, в красителях [6]) интенсивность 0,0-полосы значительно превосходит интенсивность остальных вибронных полос, «сила осцилляторов» ( $f_{0''-0'}$ ) которых падает по мере увеличения колебательного квантового числа  $\nu'$ . Такого рода корреляция наблюдается как в растворах, так и в парах органических соединений, что свидетельствует об ответственности за это явление в первую очередь внутримолекулярных взаимодействий [3].

Характер распределения интенсивности по вибронным максимумам в переходах с различными величинами силы осциллятора иллюстрируется приведенными на рис. 1 и 2 (заимствованными из [7]) спектрами поглощения. В полициклических соединениях, как правило,  $\beta$ -полосы весьма интенсивны и для них характерно распределение интенсивности, приведенное на рис. 1 и 2 (см. также большое число примеров в монографии Клара [7]). В тех же редких случаях, когда интенсивность  $\beta$ -полосы низка, распределение интенсивности иное — максимум интенсивности приходится не на  $0''-0'$ -переход, а на переход  $0''-1'$  (рис. 1, I). Аналогичный характер распределения интенсивности в зависимости от величины  $f$  наблюдается и в  $r$ -полосах полициклических соединений (рис. 1, 2).

Интенсивность  $r$ -полос обычно более чувствительна к структурным изменениям. На этих полосах можно детально проследить за количествен-

ным соответствием между изменением  $f$  и распределением интенсивности, связанным с изменением равновесных междудерных расстояний. В таблице приведены данные для ряда соединений об интенсивности и величине  $x$ , характеризующей изменение равновесного значения нормальной координаты  $\Delta Q$  при электронном переходе. Величина  $x$ , связанная с  $\Delta Q$  соотношением [4-7]

$$x = (\mu\nu_{\text{кол.}}/2\pi)^{1/2} \Delta Q, \quad (1)$$

определялась из спектральных данных

$$x^2 = I_1\nu_0/I_0\nu_1. \quad (2)$$

Здесь  $I_0$  и  $I_1$  — интенсивности электронно-колебательных полос переходов  $0''-0'$  и  $0''-1'$ ,  $\nu_0$  и  $\nu_1$  — их частоты,  $Q$  — нормальная координата одного из полносимметричных колебаний, образующих наиболее интенсивную прогрессию в вибронном спектре [8-11]. «Выбор» этого колебания обусловлен правилами отбора вибронных переходов по симметрии и величинами факторов Франка—Кондона, зависящих от частоты колебаний [12] и коэффициента формы.

Миллером и Мюрреллом [13] расчетом показано, что в ряду полиацетенов при аннелировании происходит уменьшение  $\Delta Q$ , как правило, по

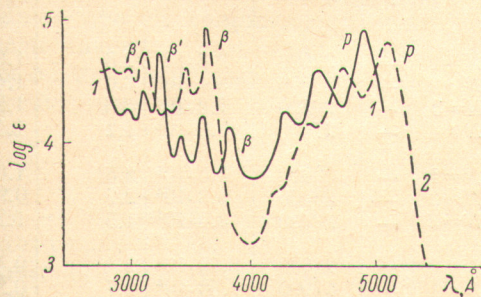


Рис. 1. Спектры поглощения растворов в бензоле [7]:

1 — 1,2,9,10-дибензперопирен, 2 — динафто[7',1':1,13]-[1'',7'':6,8]перопирен.

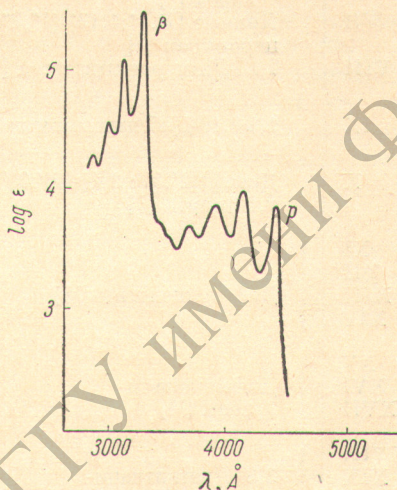


Рис. 2. Спектр поглощения раствора 1,2,7,8-дибензтетраена в бензоле [7].

всем полносимметричным нормальным координатам, однако темп этого уменьшения не одинаков для разных колебаний. В результате у больших молекул преобладающим оказывается одно колебание, определяющее распределение интенсивности в спектре. Для соединений, у которых основную прогрессию в спектре образуют колебательные частоты  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$  при  $x^2 \geq 0.9$   $I_1 > I_0$ , а при  $x^2 \leq 0.9$  —  $I_0 > I_1$ .

Из приведенных в таблице данных для полициклических соединений (I—X) можно видеть качественную корреляцию между величиной  $f$  (или  $\epsilon_{\text{max}}$ ) и  $x^2$  для  $p$ -полос. Количественное несоответствие в некоторых случаях может быть следствием либо наложения полос, либо различной ширины вибронных полос (в этом случае знак разности  $\epsilon_{\text{max}}$  двух веществ может не совпадать со знаком разности  $f$ ). Кроме того, нарушение корреляции может свидетельствовать о влиянии на нее деталей строения молекул, влияющих на внутримолекулярные электронно-колебательные взаимодействия.

Наиболее наглядно корреляция между  $f$  и распределением интенсивности прослеживается в линейных молекулах с сопряженными связями (полиены, полиметиновые красители, цианиновые красители, дифенилполиены и др.). В этих соединениях по мере увеличения длины цепи сопряженных связей растет сила осциллятора и происходит перераспределение интенсивности, свидетельствующее об уменьшении изменения

Номер вещества	Вещество	Полоса	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon_{\max}$	$f$	$x^2$	
I	Нафталин [7]	$p$	36300	$6.6 \cdot 10^3$	$0.212 [16]$	1.38	
II	Антрацен [7]	$p$	29100	$7.4 \cdot 10^3$	$0.226 [16]$	0.93	
		$\beta$	40900	$4.7 \cdot 10^5$	$2.889 [16]$	0.24	
III	Тетрацен [7]	$p$	22700	$1.26 \cdot 10^4$	$0.241 [16]$	0.69	
		$\beta$	37800	$3.4 \cdot 10^5$	$3.557 [16]$	0.28	
IV	1,2-7,8-Дибензтетрацен [7]	$p$	24300	$10^4$	—	1.24	
		$\beta$	32200	$3.15 \cdot 10^5$	—	0.38	
V	1,2,3,5,6,7-Гексагидротриангулен [7]	$p$	29900	$3.02 \cdot 10^4$	—	0.67	
VI	3,4-Бензнафт[2'', 3'' : 9, 10]-пирен [7]	$p$	24100	$4.17 \cdot 10^4$	—	0.72	
VII	Динафт [7', 1' : 1,13]-[1'', 7'' : 6,8]-перопирен [7]	$\beta$	28700	$8.3 \cdot 10^4$	—	0.43	
		$p$	21000	$6.3 \cdot 10^4$	—	0.57	
VIII	7,15-Дигидрогептазетрен [7]	$p$	28700	$6.6 \cdot 10^4$	—	0.47	
IX	1,2-9,10-Дибензперопирен [7]	$p$	21800	$8.1 \cdot 10^4$	—	0.46	
		$\beta$	27700	$1.45 \cdot 10^4$	—	1.19	
X	Динафт[2', 3' : 3,4]-[2'', 3'' : 9,10]пирен [7]	$p$	23400	$1.26 \cdot 10^5$	—	0.52	
XI	Дифенилполиены [14]	$N=1$	—	32500	$2.8 \cdot 10^4$	2.3	1.9
XII		$N=2$	—	30500	$5.4 \cdot 10^4$	3.0	1.47
XIII		$N=3$	—	28500	$7.8 \cdot 10^4$	3.4	1.38
XIV		$N=4$	—	27000	$10.8 \cdot 10^4$	4.2	1.16
XV	Дифенилацетилены [14]	$N=1$	—	36000	$3.3 \cdot 10^4$	2.51	1.00
XVI		$N=2$	—	33000	$5.3 \cdot 10^4$	2.7	0.9
XVII		$N=3$	—	29600	$3.4 \cdot 10^4$	1.5	1.22
XVIII	3,3'-Диэтилглицанины [6]	$N=0$	—	23600	$8.45 \cdot 10^4$	2.4	0.49
XIX		$N=1$	—	17900	$1.48 \cdot 10^5$	2.7	0.25
XX		$N=2$	—	15400	$2.29 \cdot 10^5$	3.5	0.20
XXI		$N=3$	—	13200	$2.46 \cdot 10^5$	4.0	0.16
XXII	Родамин C [6]	—	17800	—	$1.8 [2]$	0.19	
XXIII	Эозин [6]	—	19200	—	$2.2 [2]$	0.18	
XXIV	Комплекс натрия с 2,2'-бипиридином [17]	—	12000	$1.55 \cdot 10^3$	—	1.00	
		—	17800	$6.45 \cdot 10^3$	—	0.88	
		—	25900	$2.95 \cdot 10^4$	—	0.54	

Примечания. 1.  $\nu$  — частота вибронного перехода с нулевого колебательного уровня основного состояния на первый колебательный уровень конечного электронного состояния; в веществах XVIII—XXIV  $\nu = \nu_{\max}$ .

2. Величины  $x^2$  для веществ XVIII—XXIII получены при температуре 77° K [6]. Силы осцилляторов рассчитаны по данным работы [15], полученным при комнатной температуре.

3. Для веществ XV—XVII приведены значения сил осцилляторов без учета поправки на влияние растворителя —  $9n^2(n^2 + 2)^2$ .

междядерных расстояний  $\Delta r$  при электронных переходах. Результаты расчетов  $\Delta r$ , выполненных Куном, Хубером и Бером [20] для полиенов и полиинов, прямо свидетельствуют о корреляции между  $f$  и  $\Delta r$ . Это же можно видеть и из таблицы: у дифенилполиенов<sup>1</sup> уменьшение  $x^2$  сопровождается ростом силы осциллятора и коэффициента поглощения  $\epsilon_{\max}$ . Аналогичная картина наблюдается в ряду полиаценов, для которых в [13]

<sup>1</sup> В [3] мы отметили дифенилполиены Ph—(CH=CH)<sub>N</sub>—Ph к соединениям, в ряду которых рассматриваемая здесь корреляция не наблюдается. По-видимому, этот вывод ошибочен. В [3] об изменении интенсивности мы судили по данным о длительности возбужденного состояния  $\tau_{\text{погл}}$  (рассчитанным по интегральной интенсивности поглощения), приведенным в [18], из которых следовало, что  $f$  практически не зависит от  $N$ . Однако более поздние данные о  $\tau_{\text{погл}}$  [19] свидетельствуют об увеличении  $f$  с ростом  $N$ . На увеличение  $f$  с ростом  $N$  указывают и прямые измерения спектров дифенилполиенов, приведенных Нурмухаметовым [14].

показано, что при аннелировании происходит уменьшение изменения равновесного значения нормальной координаты  $\Delta Q$  при электронных переходах. Та же самая закономерность прослеживается и в ряду трикарбоцианиновых красителей (XIX—XXII). У дифенилацетиленов (XVI—XVIII) с ростом длины цепи наблюдается немонотонное изменение интенсивности перехода; соответственно изменяется и величина  $x^2$ : сначала падает, а затем возрастает.

В таблице приведены величины  $x^2$  и интенсивности самых разнообразных веществ. Для соединений, существенно различающихся строением, строго количественной корреляции между  $x^2$  и  $f$  (или  $\epsilon_{\max}$ ) нет. Вместе с тем в подавляющем большинстве случаев наиболее интенсивные полосы характеризуются величинами  $x^2 \sim 0.15-0.6$ , а полосы, интенсивность которых на порядок ниже, имеют величину  $x^2 \gtrsim 0.9$ .

### Обсуждение

Рассмотренные выше примеры спектров (число которых можно было бы значительно увеличить), а также приведенные в [3] с несомненностью свидетельствуют о наличии корреляции между интенсивностью перехода и распределением интенсивности. Для выяснения причины такой корреляции рассмотрим закономерности в линейных молекулах с сопряженными связями. Для таких молекул на основе теории свободного электрона получено, что сила осциллятора возрастает пропорционально  $N$  — числу двойных связей сопряженной цепи [1, 2]. Лабхартом [21] для той же модели молекулы дан метод определения изменения длины сопряженной цепи  $\Delta L$  при электронном переходе. Согласно [21], величина  $\Delta L$ , если пренебречь, изменением энергии взаимодействия, определяется соотношением

$$\Delta L \approx 2\Delta E_{\text{кин.}}/Fl, \quad (3)$$

где  $F$  — силовая постоянная связи,  $l$  — длина одной связи ( $L = Zl$ ,  $Z$  — число связей в молекуле),  $\Delta E_{\text{кин.}}$  — изменение кинетической энергии оптического электрона при переходе. Поскольку  $\Delta E_{\text{кин.}}$  приблизительно равно расстоянию между  $N$  (верхний заполненный) и  $N+1$  (нижний незаполненный) уровнями [21], получим

$$\Delta E_{\text{кин.}} \approx \frac{\hbar^2}{8ml^2Z^2} (2N+1). \quad (4)$$

Тогда

$$\Delta L \approx \frac{\hbar^2}{4Fml} \frac{2N+1}{Z^2} \sim \frac{1}{N} \sim \frac{1}{f}, \quad (5)$$

т. е. при больших  $N$  (полагая  $Z \sim 2N$ ) величина  $\Delta L$  изменяется обратно пропорционально  $N$  и силе осциллятора. Для нахождения связи  $\Delta L$  с изменением равновесного значения нормальной координаты  $\Delta Q$  воспользуемся соотношением, связывающим  $\Delta Q$  с изменением междядерных расстояний  $\Delta r_i$  [5]

$$\Delta Q = \left( \sum_i \Delta r_i^2 \right)^{1/2}, \quad (6)$$

которое справедливо при сохранении симметрии молекулы при электронном переходе. Полагая, что в линейных молекулах с сопряженными связями возможен переход, при котором  $|\Delta r_i| = \Delta r$ , имеем

$$\Delta Q = \Delta r \sqrt{Z}. \quad (7)$$

Если при переходе все длины связей возрастают, то  $\Delta L = \Delta r Z$  и, учитывая (5) и (7), получим

$$\Delta Q = \frac{\Delta L}{\sqrt{Z}} \sim \frac{1}{N^{3/2}} \sim \frac{1}{f^{3/2}}. \quad (8)$$

Если предположить, что  $\Delta L$  определяется изменением только конечных связей, т. е.  $\Delta L \sim \Delta r$ , то

$$\Delta Q \sim \Delta L \sqrt{Z} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{f}}. \quad (9)$$

Мы рассмотрели два частных случая, отвечающих изменениям нормальных координат для колебаний, которые образуют наиболее интенсивные прогрессии в линейных молекулах с сопряженными связями. В обоих случаях получено, что возрастание силы осциллятора должно сопровождаться уменьшением  $\Delta Q$ , т. е. должна наблюдаться корреляция между силой осциллятора и распределением интенсивности в вибронных спектрах.

Как мы видели выше, корреляция между  $f$  и  $\Delta Q$  наблюдается не только в рядах родственных соединений, где изменение этих величин связано со строением молекул (меняется длина сопряженной цепи), но и для переходов различной интенсивности в одной молекуле (смотри, например, в таблице изменение  $f$  (или  $\epsilon_{\max}$ ) и  $x^2$  для разных полос веществ I—VIII, XXV). В этих случаях обсуждаемая корреляция, связывающая между собой изменение взаимодействия электронного и ядерного движений при электронном переходе, и интенсивность перехода определяются свойствами взаимодействующих состояний и в первую очередь их волновыми функциями.

Как известно, дипольный момент перехода

$$D = e \int \psi_a R \psi_b d\tau \quad (10)$$

зависит от вида волновых функций и степени их пространственного перекрытия. Для оценки влияния вида волновых функций на изменение междуядерных расстояний при электронном переходе воспользуемся теоремой Геллмана—Фейнмана [22—24]. На основании этой теоремы для двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами в условиях равновесия имеем

$$r_0^2 \sim \left( \int \frac{\psi^2}{\rho^2} d\tau \right)^{-1}, \quad (11)$$

где  $r_0$  — равновесное расстояние между ядрами. Различие равновесных расстояний  $\Delta r$  в электронных состояниях  $a$  и  $b$  будет

$$\Delta r (r_{0a} + r_{0b}) \sim \left( \int \frac{\psi_a^2}{\rho^2} d\tau \right)^{-1} - \left( \int \frac{\psi_b^2}{\rho^2} d\tau \right)^{-1}. \quad (12)$$

Из (12) следует, что при прочих равных условиях  $\Delta r$  будет мало, если волновые функции  $\psi_a$  и  $\psi_b$  будут мало различаться. Слабое же их различие должно приводить к увеличению перекрытия и, согласно (10), к большой величине интегральной интенсивности.

Проведенное качественное рассмотрение позволяет, с одной стороны, объяснить появление корреляции между интенсивностью перехода и разностью междуядерных расстояний взаимодействующих электронных состояний, а с другой стороны, открывает новые возможности для изучения влияния особенностей электронно-ядерной структуры молекул на их физико-химические свойства.

В заключение отметим, что стабильность формы полос красителей, на которую обращал внимание Вавилов [25], видимо, связана именно с этой корреляцией. Поскольку силы осцилляторов красителей различаются сравнительно мало, то и распределение интенсивности по электронно-колебательным максимумам у них должно быть одинаковым. Колебательная же природа побочных максимумов или плеча в спектрах красителей была убедительно показана в работах [26, 6].

## Литература

- [1] М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., АН СССР, 1955.
- [2] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [3] В. П. Клочков, В. Л. Богданов. Опт. и спектр., 29, 862, 1970.
- [4] С. И. Пекар. Усп. физ. наук, 50, 197, 1953.
- [5] E. F. McCoу, I. G. Ross. Australian J. Chem., 15, 573, 1962.
- [6] В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий. Опт. и спектр., 22, 979, 1967; 25, 77, 1968.
- [7] Э. Клар. Полициклические углеводороды. Химия, М., 1971.
- [8] А. А. Терехов, М. В. Приютов. Опт. и спектр., 24, 641, 1968.
- [9] Ф. А. Савин. Опт. и спектр., 25, 837, 1968.
- [10] А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий. ДАН СССР, 183, 874, 1968.
- [11] А. В. Лукашин, М. Д. Франк-Каменецкий. ДАН СССР, 188, 391, 1969.
- [12] В. П. Клочков, В. Л. Богданов. Опт. и спектр., 22, 675, 1967.
- [13] K. Miller, J. N. Muggell. Theoret. chim. Acta, 3, 231, 1965.
- [14] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Химия, М., 1971.
- [15] L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, C. P. Smyth, G. L. Lewis. J. Am. Chem. Soc., 62, 1116, 1940.
- [16] М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря, В. Н. Полтавец. Опт. и спектр., 28, 454, 1970.
- [17] Y. Torii, T. Yazaki, Y. Kaizu, S. Murasato, H. Kabajashi. Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2264, 1969.
- [18] Z. V. Birks, D. Z. Dyson. Proc. Roy. Soc., A275, 135, 1963.
- [19] A. Greenberg, M. Furst, H. Kallmann. Intern. Lumineszenz Symp. Phys. Chem. Szintillatoren, München, 1966.
- [20] H. Kuhn, W. Huber, F. Vär. Calcul des fonctions d'onde Moleculaire, Paris, 179, 1958.
- [21] H. Labhart. J. Chem. Phys., 27, 963, 1957.
- [22] H. Hellmann. Quanten Chemie. Leipzig, 1937.
- [23] R. P. Feynman. Phys. Rev., 56, 340, 1939.
- [24] Дж. Гиршфельдер, Ч. Картисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей, 717. ИЛ, М., 1961.
- [25] С. И. Вавилов. Сочинения, т. 1, стр. 105, АН СССР, М., 1954.
- [26] S. E. Sherrard. Rev. Mod. Phys., 14, 303, 1942.

Поступило в Редакцию 1 ноября 1971 г.