

НОВЫЕ ДАННЫЕ О КВАЗИЛИНЕЙЧАТОМ СПЕКТРЕ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ АНТРАЦЕНА

С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук и Ю. С. Нагулин

Получен квазилинейчатый спектр флуоресценции паров антрацена, состоящий из 76 линий. Обсуждается интерпретация тонкой структуры спектра.

Исследования спектров флуоресценции паров ароматических соединений с хорошо развитой колебательной структурой представляют интерес как для изучения строения сложных многоатомных молекул, так и для исследования внутримолекулярного и межмолекулярного процессов преобразования поглощенного кванта энергии.

Методика получения квазилинейчатых спектров флуоресценции ароматических соединений в замороженных растворах (эффект Шпольского) в настоящее время широко используется в спектроскопических исследованиях [1]. Получение же квазилинейчатых спектров свечения паров тех же соединений связано с рядом технических трудностей.

Дискретная структура спектра флуоресценции паров антрацена впервые наблюдалась в опытах Прингсгейма [2, 3] и была предметом неоднократных исследований [4-7]. Наиболее подробные исследования были выполнены Клочковым в [5, 6]. В спектре флуоресценции паров антрацена авторы [2, 4-7] наблюдали от 24 до 27 квазилиний.

В настоящей работе приводятся новые данные и обсуждается интерпретация тонкой структуры спектра флуоресценции паров антрацена, содержащей 76 квазилиний с полушириной 30—40 см⁻¹.

Спектр флуоресценции паров антрацена регистрировался на новом светосильном спектрографе с вогнутой дифракционной решеткой [8], обратная линейная дисперсия которого 16 Å/мм. Пары антрацена возбуждались излучением высокочастотной безэлектродной спектральной кадмиевой лампы ВСБ-2 вблизи частоты электронного перехода группой линий 3610.51, 3612.81, 3614.45 Å. Исследования проводились при упругости паров антрацена 0.01—0.2 мм рт. ст. Упругость паров антрацена определялась по методике, предложенной в [9]. Спектр флуоресценции паров регистрировался на фото пленке. Эталонном длин волн служил искровой спектр железа. Точность определения частот составляет ±5 см⁻¹.

На рис. 1 (кривая а) приведена микрофотограмма спектра флуоресценции паров антрацена при температуре 418° К и давлении 0.2 мм рт. ст. В связи с большим диапазоном плотности почернения фото пленки запись микрофотограммы произведена при довольно широкой щели и малом усилении сигнала. Поэтому на микрофотограмме (кривая а) рис. 1 в длинноволновой части спектра флуоресценции разрешаются не все квазилинии. Для сравнения на том же рисунке (кривая б) приведена микрофотограмма спектра, полученная Хэбигом [7] для температуры 458° К и давлении 1.12 мм рт. ст.

В таблице приведены наблюдаемые частоты колебаний, их сравнение с данными других авторов и интерпретация. Характерно отметить, что квазилинейчатый спектр флуоресценции паров антрацена состоит из

четырёх периодов,¹ разделенных интервалом 1409 см^{-1} . Все частоты колебаний 1-го периода можно интерпретировать комбинацией частоты 77 см^{-1} и основных колебаний. На рис. 2, где приведена фотография участка спектра флуоресценции паров антрацена при температуре 418° К и давлении 0.2 мм рт. ст. , соответствующая первому периоду, четко проявляются не только основные колебания молекулы, но и сопровождающие их спутники, отмеченные на рисунке индексами. Частоты колебаний 2-, 3- и 4-го периодов интерпретируются комбинацией частот основных коле-

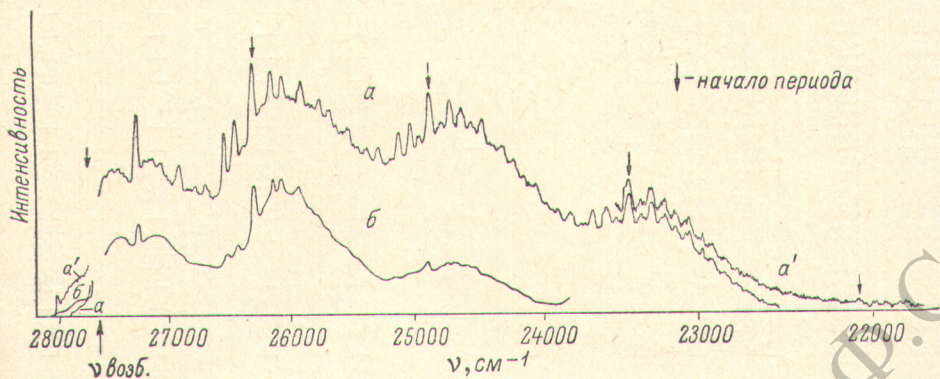


Рис. 1.

баний антрацена. В наших измерениях на микрофотограмме проявляются также несколько линий пятого периода. Положение начальной линии в периоде (на рис. 1 обозначены стрелками) определяется из формулы

$$\nu = \nu_{00} - (n - 1) 1409 \text{ см}^{-1},$$

где n — номер периода (1, 2, 3, 4, 5), а ν_{00} — частота чисто электронного перехода.

Каждый из периодов насчитывает 18 квазилиний. Интенсивность квазилиний в антистоксовой области и в 4-м периоде мала по сравнению с 1—3-м периодами, поэтому на том же рис. 1 приведены отдельные записи линий антистоксовой области 4-го периода (кривая a'), полученные при большем усилении и более узкой щели микрофотометра. Как видно из приведенных микрофотограмм, полученных при узких щелях и при большем усилении сигнала, каждая из квазилиний состоит из группы отдельных линий, к обсуждению и интерпретации которых мы вернемся в одном из следующих сообщений. Здесь же мы только отметим, что с длинноволновой стороны каждой квазилинии до частоты $\nu_{00} - 1169 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются слабые спутники с интервалом 77 см^{-1} (см. рис. 2), а в областях спектра, где диффузная составляющая мала, интенсивность слабых квазилиний и их спутников одного порядка.² Появление спутников у квазилиний

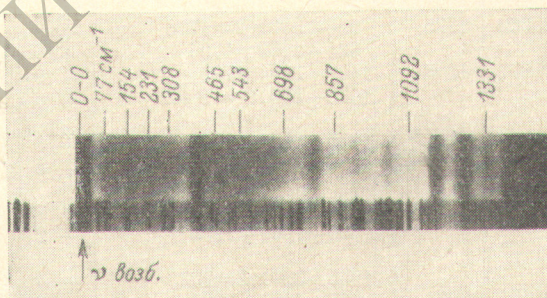


Рис. 2.

¹ В [6] отмечалось, что периоды квазилинейчатого спектра соответствуют диффузным полосам антрацена.

² На существование слабых спутников, сопровождающих сильные квазилинии, указывается также в работе Волотниковой по спектрам замороженного раствора нафталина [11].

ν , см ⁻¹	$\nu_{00} - \nu$, см ⁻¹	Интерпретация наблюдаемых частот колебаний	$\Delta \nu$, см ⁻¹	Частота колебаний, по данным других авторов			
				[⁹]	основные колебания, расчет [¹³]	эффект Шпольского [^{10, 11}]	комбинационные рассеяния [¹²]
28077	-392	—	—	—	—	—	—
27685	0	0—0	0	27685	—	—	—
27608	77	77	0	—	—	—	—
27531	154	77×2=154	0	—	—	—	—
27454	231	77×3=231	0	—	—	—	—
27377	308	77×4=308	0	—	—	—	—
27295	390	390	0	—	—	—	—
27220	465	390+77=467	0	390	376A _{1g}	394, 389	396
27142	543	390+77×2=544	-2	—	—	—	—
27060	625	625	-1	—	—	—	—
			0	—	623A _{1g}	623, 625, 606	601
26987	698	625+77=702	-4	—	—	—	—
26905	780	390×2=780	0	780	—	756, 786, 762	755
26828	857	390×2+77=857	0	—	—	—	826
26759	926	926	0	930	929B _{3g}	—	—
26663	1022	1022	0	1030	1029A _{1g}	—	1007
26593	1092	1022+77=1099	-7	—	—	—	—
26516	1169	1169	0	1170	1127A _{1g}	1165, 1167, 1169	1165, 1181
26430	1255	{ 625×2=1250 1255	+5 0	1265	1258A _{1g}	1266, 1264, 1263	1261
26354	1331	1255+77=1332	-1	—	—	—	—
26276	1409	{ 1409 625+390×2=1405 1022+390=1412	0 +4 -3	1405	1396A _{1g}	1407, 1403, 1408	1403, 1414
26197	1488	1488	0	—	1499A _{1g}	—	—
26117	1568	1568	0	1565	1590A _{1g}	1565, 1565, 1568	1561
26035	1650	{ 1255+390=1645 1650	+5 0	1655	1633B _{1g}	1640, 1648, 1647	1634
25960	1725	926+390×2=1706	+19	—	—	—	—
25877	1808	{ 625+1169=1794 1409+390=1799 1022+390×2=1802	+14 +9 +6	1800	—	—	—
25802	1883	{ 1255+625=1180 1488+390=1878	+3 +5	—	—	—	—
25729	1956	{ 1169+390×2=1949 390+1568=1958	+7 -2	1945	—	—	—
25654	2031	{ 1255+390×2=2035 625+1409=2034 390+1650=2040	-4 -3 -9	2035	—	—	—
25568	2117	1488+625=2113	+4	—	—	—	—
25493	2192	{ 1409+390×2=2189 625+1568=2193 1022+1169=2191	+3 -1 +1	2195	—	—	—
25418	2267	{ 1488+390×2=2268 625+1650=2275	-1 -8	—	—	—	—
25342	2343	{ 1169×2=2338 1568+390×2=2348 1409+926=2334	+5 -5 +9	2330	—	—	—
25255	2430	{ 1409+1022=2431 1255+1169=2424	-1 +6	—	—	—	—
25184	2501	1255×2=2510	-9	—	—	—	—

$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu_{00} - \nu, \text{см}^{-1}$	Интерпретация наблюдаемых частот колебаний	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Частоты колебаний, по данным других авторов			
				[³]	основные колебания, расчет [¹³]	эффект Шпольского [^{10, 11}]	комбинационное рассеяние [¹²]
25109	2576	$1409 + 390 \times 3 = 2579$ $1169 + 1409 = 2578$	- 3 - 2	2585	-	-	-
25015	2670	$1022 + 1650 = 2672$ $1255 + 1409 = 2664$	- 2 + 6	2670	-	-	-
24939	2746	$1488 + 1255 = 2743$ $1169 + 1568 = 2737$ $1169 \times 2 + 390 = 2728$	+ 3 + 9 + 18	-	-	-	-
24867	2818	$1409 \times 2 = 2818$	0	2810	-	2818	-
24786	2899	$1488 + 1409 = 2897$	+ 2	-	-	-	-
24709	2976	$1568 + 1409 = 2977$ 3056	- 1 0	2955	-	2970	3006
24629	3056	$1650 + 1409 = 3059$ $1255 + 390 + 1409 = 3054$	- 3 + 2	3045	$3040A_{1g}$ $3062A_{1g}$	3047	3088
24551	3134	$926 + 390 \times 2 + 1409 = 3115$	+ 19	-	-	-	3108
24475	3210	$625 + 1169 + 1409 = 3203$ $1409 + 390 + 1409 = 3208$	+ 7 + 2	3215	-	3210	-
24398	3287	$1255 + 625 + 1409 = 3289$ $1488 + 390 + 1409 = 3287$	- 2 0	-	-	-	-
24323	3362	$1169 + 390 \times 2 + 1409 = 3358$ $390 + 1568 + 1409 = 3367$	+ 4 - 5	-	-	3363	-
24243	3442	$1255 + 390 \times 2 + 1409 = 3444$ $625 + 1409 + 1409 = 3443$ $390 + 1650 + 1409 = 3449$	- 2 - 1 - 7	-	-	3440	-
24165	3520	$926 + 1169 + 1409 = 3504$ $926 + 390 \times 3 + 1409 = 3505$ $1488 + 625 + 1409 = 3522$	+ 16 + 15 - 2	-	-	3535	-
24090	3595	$1409 + 390 \times 2 + 1409 = 3598$ $625 + 1568 + 1409 = 3602$ $1022 + 1169 + 1409 = 3600$	- 3 - 7 - 5	-	-	-	-
24013	3672	$1488 + 390 \times 2 + 1409 = 3677$ $1169 + 390 \times 3 + 1409 = 3748$	- 5 + 2	-	-	-	-
23935	3750	$1169 \times 2 + 1409 = 3747$ $1568 + 390 \times 2 + 1409 = 3757$	+ 3 - 7	-	-	-	-
23854	3831	$1022 + 1409 + 1409 = 3840$ $1255 + 1169 + 1409 = 3833$	- 9 - 2	-	-	-	-
23775	3910	$1255 \times 2 + 1409 = 3919$	- 9	-	-	-	-
23698	3987	$1169 + 1409 + 1409 = 3987$	0	-	-	-	-
23608	4077	$1022 + 1650 + 1409 = 4081$ $1255 + 1409 + 1409 = 4073$	- 4 + 4	-	-	4077	-
23359	4146	$1169 + 1568 + 1409 = 4146$ $1169 \times 2 + 390 + 1409 = 4137$	0 + 9	-	-	-	-
23462	4223	$1409 \times 3 = 4227$	- 4	4225	-	4225	-
23384	4301	$1488 + 1409 \times 2 = 4306$	- 5	-	-	-	-
23307	4378	$1568 + 1409 \times 2 = 4386$ $1650 + 1409 \times 2 = 4468$	- 8 - 10	4365	-	4379	-
23227	4458	$1255 + 390 + 1409 = 4463$	- 5	-	-	-	-
23151	4534	$926 + 390 \times 2 + 1409 \times 2 = 4524$	+ 10	-	-	-	-
23073	4612	$625 + 1169 + 1409 \times 2 = 4612$ $1409 + 390 + 1409 \times 2 = 4617$ $1022 + 390 \times 2 + 1409 \times 2 = 4620$	0 - 5 - 8	-	-	-	-

ν , см ⁻¹	$\nu_0 - \nu$, см ⁻¹	Интерпретация наблюдаемых частот колебаний	$\Delta\nu$, см ⁻¹	Частота колебаний, по данным других авторов			
				[5]	основные колебания, расчет [13]	эффект Шпольского [10, 11]	комбинационное рассеяние [12]
22996	4689	{ 1255+625+1409×2=4698 1488+390+1409×2=4696	{ -9 -7	-	-	-	-
22921	4764	{ 390+1568+1409×2= =4776 1169+390×2+1409×2= =4767	{ -12 -3	-	-	-	-
22840	4845	{ 1255+390×2+1409×2= =4853 625+1409×3=4852 390+1650+1409×2= =4857	{ -8 -7 -12	-	-	-	-
22765	4920	{ 926+1169+1409×2= =4913 1488+625+1409×2=4931	{ +7 -11	-	-	-	-
22690	4995	{ 1409+390×2+1409×2= =5007 625+1568+1409×2=5011 1022+1169+1409×2= =5009	{ -12 -16 -14	-	-	-	-
22606	5079	{ 1488+390×2+1409×2= =5086	{ -7	-	-	-	-
22528	5157	{ 1169×2+1409×2=5156 1568+390×2+1409×2= =5166	{ +1 -9	-	-	-	-
22450	5235	{ 1022+1409×3=5249 390×2+1650+1409×2= =5248 1255+1169+1409×2= =5242	{ -14 -13 -7	-	-	-	-
22369	5316	{ 1255×2+1409×2=5328	{ -12	-	-	-	-
22296	5389	{ 1409×3+390×3=5397	{ -8	-	-	-	-
22220	5465	{ 1169+1409×3=5396	{ -7	-	-	-	-
22146	5539	{ 1255+1409×3=5482 1169+1568+1409×2= =5555 1169×2+390+1409×2= =5546	{ -17 -16 -7	-	-	-	-
22068	5617	{ 1409×4=5636	{ -19	-	-	-	-
21992	5693	{ 1488+1409×3=5715	{ -22	-	-	-	-
21916	5769	{ 1568+1409×3=5795	{ -26	-	-	-	-
21837	5848	{ 1650+1409×3=5877 1255+390+1409×3=5872	{ -29 -24	-	-	-	-

может быть интерпретировано внутримолекулярными релаксационными процессами.

Квазилинейчатый спектр антрацена интерпретировался следующими основными частотами колебаний: 390, 625, 926, 1022, 1169, 1255, 1409, 1488, 1568, 1650 см⁻¹.

Сравнение приведенных в таблице данных дает удовлетворительное согласие с результатами, полученными ранее другими авторами. Большинство частот колебаний молекулы антрацена, проявляющихся в эффекте Шпольского, обнаруживаются и в парах.

В спектре флуоресценции паров антрацена, как и в [5], наблюдается основная частота 926 см⁻¹, которая вообще не наблюдалась в спектрах замороженных растворов антрацена [10]. Согласно [13], проявление час-

тоты 926 см^{-1} обязано неполносимметричному колебанию типа B_{2g} , которое происходит вне плоскости молекулы антрацена. Особое влияние внеплоскостных колебаний на внутримолекулярные колебательные релаксации, на развитие диффузной составляющей спектра флуоресценции сложных молекул обсуждено Непорентом в работе [14]. Отсутствие таких колебаний в спектрах замороженных растворов антрацена связано, по-видимому, с особым внедрением молекул антрацена в матрицу растворителя, в результате чего колебание вне плоскости молекулы не может возникнуть.

В отличие от спектров замороженных растворов во всех полученных нами спектрах с коротковолновой стороны частоты $0-0$ -перехода (антистоксова область) проявляется полоса с явно выраженным максимумом на частоте

$$\nu = \nu_{00} + 392 \text{ см}^{-1}.$$

Проявление антистоксовой линии может быть объяснено следующим образом. При температуре опыта ($T > 400^\circ \text{ K}$) достаточно велика вероятность термической заселенности первого колебательного уровня активной частоты 390 см^{-1} . Поглощая квант света частоты $\nu \sim \nu_{00}$, молекула перейдет с первого колебательного уровня основного электронного состояния на первый колебательный уровень электронновозбужденного состояния. Результаты работы [10] по квазилинейчатым спектрам поглощения замороженных растворов антрацена показывают, что дефект частоты для этого колебания равен нулю. Поэтому при излучении переход с первого колебательного уровня электронновозбужденного состояния на нулевой колебательный уровень основного электронного состояния проявится полосой в антистоксе с выраженным максимумом на указанной частоте.

Литература

- [1] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, *71*, 215, 1960; *80*, 225, 1963.
- [2] P. Pringsheim. Ann. Acad. Warsawa, *5*, 29, 1938.
- [3] П. Прингсгейм. Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, М., 1951.
- [4] К. Н. Hårdtl, A. Schatzmann. Zs. Naturforsch., *12d*, 715, 1957.
- [5] В. П. Клочков, Т. С. Смирнова. Опт. и спектр., *22*, 851, 1967.
- [6] В. П. Клочков. Опт. и спектр., *24*, 40, 1968; Изв. АН СССР, сер. физ., *33*, 1525, 1969.
- [7] Т. Е. Naebig. J. Molec. Spectr., *25*, 117, 1968.
- [8] Ю. С. Натугин, Е. Л. Смоляк. Тез. докл. Всес. конф. по новым оптическим системам. ЛИТМО, Л., 1971.
- [9] В. П. Клочков. ЖФХ, *32*, 1177, 1958.
- [10] Т. Н. Болотникова, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, Л. Ф. Уткина. Опт. и спектр., *21*, 420, 1966.
- [11] Т. Н. Болотникова. Изв. АН СССР, сер. физ., *23*, 29, 1959.
- [12] N. Abbasbegovic, N. Vucotik, L. Sobombo. J. Chem. Phys., *41*, 2575, 1964.
- [13] Е. П. Крайнов. Опт. и спектр., *16*, 984, 1964.
- [14] Б. С. Непорент. Опт. и спектр., *32*, 252, 1972.

Поступило в Редакцию 20 июня 1972 г.