

УДК 539.194.01

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОНОГАЛОИДОБЕНЗОЛОВ

Г. В. Климусева, Л. С. Костюченко, Л. М. Свердлов
и Г. М. Сорока

Проведен теоретический расчет частот колебаний молекул моногалогидобензолов в нижайшем синглетном возбужденном электронном состоянии. Проведены интерпретация вибронных переходов и сравнение с экспериментальными данными, сделаны заключения об изменении геометрии молекул при возбуждении.

Для современной физики твердых, жидких и газообразных тел, а также химии важное значение имеет вопрос об энергетической структуре молекул. Это не случайно, так как сведения особенно об электронных состоя-

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и вычисленных частот колебаний монофторбензола в возбужденном электронном состоянии B_1

Тип симметрии	Номер колебания по Вильсону	Номер колебания	Форма колебания *	ν , вычислено, см^{-1}	ν , эксперимент, см^{-1}	
					пары	кристалл
A_1	20a	1	$q(\text{CH})$	3149	**	
A_1	2	2	$q(\text{CH})$	3130		
B_1	20b	15	$q(\text{CH})$	3113		
A_1	7a	3	$q(\text{CH})$	3110		
B_1	7b	16	$q(\text{CH})$	3070		
A_1	8a	4	$Q(\text{CC}), \gamma(\text{CCC})$	1543	1560 (4) ***	1543 (6)
B_1	8b	17	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1515	1512 (2)	1509 (4)
A_1	19a	5	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1488	1492 (3)	1496 (1)
B_1	19b	18	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1336	1325 (4)	1318 (3)
B_1	14	19	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1271	1252 (2)	1263 (1)
A_1	13	6	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1215	1215 (5)	1205 (5)
B_1	3	20	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1203	1199 (3)	1185 (2)
A_1	9a	7	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1165	1164 (2)	1163 (5)
B_1	9b	21	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1033	1030 (4)	1032 (3)
A_1	12	8	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	972	968 (10)	968 (10)
A_1	18a	9	$Q(\text{CC}), \gamma(\text{CCC})$	931	920 (10)	915 (10)
B_1	18b	22	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	895	883 (5)	881
A_1	1	10	$Q(\text{CC}), Q(\text{CF})$	763	777 (7)	766 (10)
B_2	5	25	$p(\text{CH})$	724		
A_2	17a	12	$p(\text{CH})$	722	710 (6)	709 (6)
B_2	17b	26	$p(\text{CH})$	668		
A_2	10a	13	$p(\text{CH})$	647	643 (4)	658 (2)
B_2	10b	27	$p(\text{CH})$	569		
B_1	6b	23	$\gamma(\text{CCC})$	533	516 (8)	534 (6)
B_1	15	24	$\gamma(\text{CCF})$	440	449 (5)	450 (1)
B_2	4	28	$p(\text{CF})$	455		
A_1	6a	11	$\gamma(\text{CCC}), \beta(\text{CCH})$	430	409 (5)	389 (5)
B_2	11	29	$\chi(\text{CC})$	330		
A_2	16a	14	$\chi(\text{CC})$	242	247 (2)	261 (5)
B_2	16b	30	$\chi(\text{CC})$	225		

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и вычисленных частот колебаний моноклорбензола в возбужденном электронном состоянии B_1

Тип симметрии	Номер колебания по Вильсону	Номер колебания	Форма колебания *	ν , вычислено, см^{-1}	ν , эксперимент, см^{-1}	
					пары	кристалл
A_1	20a	1	$q(\text{CH})$	3149	**	
A_1	2	2	$q(\text{CH})$	3130		
B_1	20b	15	$q(\text{CH})$	3113		
A_1	7a	3	$q(\text{CH})$	3110		
B_1	7b	16	$q(\text{CH})$	3070		
A_1	8a	4	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1535		1524 (1)
B_1	8b	17	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1500	1480	1480 (1)
A_1	19a	5	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1431	1448	1442 (1)
B_1	19b	18	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1337	1337	1347 (2)
B_1	14	19	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1270	1251	
B_1	3	20	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1203	1193	
A_1	9a	6	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1151	1145	1145 (4)
A_1	13	7	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1046	1042	1044 (8)
B_1	9b	21	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1006	999	996 (8)
A_1	12	8	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	959	952	969 (10)
A_1	18a	9	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	901	914	924 (10)
B_1	18b	22	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	879	899	894 (1)
B_2	5	25	$p(\text{CH})$	690		
A_2	17a	12	$p(\text{CH})$	715		714 (1)
B_2	17b	26	$p(\text{CH})$	669		
A_1	1	10	$Q(\text{CCl}), \gamma(\text{CCC})$	651	670	680 (4)
A_2	10a	13	$p(\text{CH})$	647		625 (1)
B_1	6b	23	$\gamma(\text{CCC})$	510	528	522 (4)
B_2	10b	27	$p(\text{CH})$	538		
B_2	4	28	$p(\text{CCl})$	401		
A_1	6a	11	$\gamma(\text{CCC})$	366	372	376 (4)
B_1	15	24	$\gamma(\text{CCCl})$	317	316	315 (1)
B_2	11	29	$\chi(\text{CC})$	305		
A_2	16a	14	$\chi(\text{CC})$	220	223	245 (2)
B_2	16b	30	$\chi(\text{CC})$	205		

ниях молекул дают возможность судить о многих важных физико-химических свойствах веществ. Изучению электронно-колебательных состояний молекул моногалогидбензолов посвящена настоящая работа.

Известно несколько работ по исследованию электронных и колебательных спектров моногалогидпроизводных бензолов [1, 2]. Однако интерпретация вибронных переходов, следующая из литературных данных, неоднозначна и противоречива. В настоящей работе проведен теоретический расчет колебаний молекул моногалогидбензолов $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) в нижайшем синглетном возбужденном электронном состоянии. Полученные результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по спектрам паров и кристаллов, исследованных в поляризованном свете, при 20 и 4 К. Анализ электронно-колебательной структуры спектров позволил не только интерпретировать вибронные переходы, связав их с возбуждением определенных нормальных колебаний, но и сделать заключение об изменении геометрии молекул моногалогидбензолов при возбуждении.

При расчетах предполагалось, что в нижайшем возбужденном электронном состоянии B_1 молекулы моногалогидбензолов остаются плоскими и принадлежат к точечной группе симметрии — C_{2v} . В этом случае колебания следующим образом распределены по типам симметрии:

$$\Gamma_v = 11A_1 + 3A_2 + 10B_1 + 6B_2.$$

Предполагалось также, что геометрические параметры фенильного кольца возбужденных молекул моногалогидбензолов имеют те же значения, что и для молекулы бензола в возбужденном электронном состоянии

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и вычисленных частот колебаний монобромбензола в возбужденном электронном состоянии B_1

Тип симметрии	Номер колебания по Вильсону	Номер колебания	Форма колебания *	ν , вычислено, см^{-1}	ν , эксперимент, см^{-1}		
					пары	кристалл	
A_1	20a	1	$q(\text{CH})$	3149	**	1511	
A_1	2	2	$q(\text{CH})$	3130			
B_1	20b	15	$q(\text{CH})$	3113			
A_1	7a	3	$q(\text{CH})$	3110			
B_1	7b	16	$q(\text{CH})$	3070			
A_1	8a	4	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1504			
B_1	8b	17	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1498	1476		
A_1	19a	5	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1465	1447		
B_1	19b	18	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1339	1328		
B_1	14	19	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1272	1257		
B_1	3	20	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1202	1199		
A_1	9a	6	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1139	1141	955	
A_1	13	7	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	1007	1017		
B_1	9b	21	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	1006			
A_1	12	8	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$	944	959		
A_1	18a	9	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	925	929		
B_1	18b	22	$Q(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$	879	871		
B_2	5	25	$\rho(\text{CH})$	689			686
A_2	17a	12	$\rho(\text{CH})$	715	709		
B_2	17b	26	$\rho(\text{CH})$	669			
A_2	10a	13	$\rho(\text{CH})$	647			
A_1	1	10	$Q(\text{CBr}), \gamma(\text{CCC})$	638	650		
B_1	6b	23	$\gamma(\text{CCC})$	512	519		
B_2	10b	27	$\rho(\text{CH})$	536			
B_2	4	28	$\rho(\text{CBr})$	397			
A_1	6a	11	$\gamma(\text{CCC}), Q(\text{CBr})$	315		333	
B_2	11	29	$\chi(\text{CC})$	300			
B_1	15	24	$\gamma(\text{CCBr})$	283	282		
A_2	16a	14	$\chi(\text{CC})$	220	231		
B_2	16b	30	$\chi(\text{CC})$	198			

* Естественные координаты моногалогидобензолов представлены на рисунке.

** Вибронные полосы, обусловленные возбуждением C—H-колебаний, не удается в спектрах надежно интерпретировать из-за их малой интенсивности и наложения вибронных полос, обязанных составным колебаниям. Полосы поглощения, связанные с возбуждением колебаний симметрии B_2 , в спектрах свободных молекул запрещены по симметрии, а в спектрах кристаллов имеют низкую интенсивность.

*** В скобках указана относительная интенсивность вибронной полосы с участием рассматриваемого колебания.

B_{2u} [3]: $r(\text{CC})=1.43 \text{ \AA}$ и $r(\text{CH})=1.07 \text{ \AA}$. Учитывая то, что спектры обусловлены в основном возбуждением π -электронов фенильного кольца молекул, длины связей углерод—галогид были взяты такими же, как и в основном электронном состоянии A_1 , — $r(\text{CF})=1.29 \text{ \AA}$ [4]; $r(\text{CCl})=1.712 \text{ \AA}$ [5]; $r(\text{CBr})=1.876 \text{ \AA}$ [6].

Силовые постоянные фенильного кольца молекул моногалогидобензолов в нулевом приближении приняты равными соответствующим силовым постоянным в молекуле фенилацетилена в возбужденном электронном состоянии B_1 [7]. Силовое поле фенилацетилена было определено на основе использования силового поля бензола в состоянии B_{2u} [8] и экспериментальных частот колебаний фенилацетилена и трех его дейтерозамещенных. Силовые постоянные для связей углерод—галогид (C—X) и углов молекул (CCX) взяты из соответствующих силовых матриц моногалогидобензолов в основном электронном состоянии A_1 [9].

Расчет частот колебаний молекул моногалогидобензолов в возбужденном состоянии B_1 производился по методу АК-матриц [10]. Уже нулевое приближение дало хорошее согласие вычисленных и экспериментальных частот. Методом вариации силовых постоянных вычисленные частоты

были уточнены. Интерпретация частот колебаний, представленная в табл. 1—3, сделана на основании расчета частот и форм колебаний, распределения потенциальной энергии по внутренним координатам.

В табл. 1—3 приведены также экспериментальные значения частот колебаний моногалоидобензолов, определенные по спектрам паров и кристаллов. Использование спектров молекулярных кристаллов для этой цели оказывается возможным потому, что они состоят из частиц, силы взаимодействия между которыми значительно меньше сил взаимодействия между атомами внутри молекулы. Возбуждение таких кристаллов вызывает резонансное взаимодействие молекул. Но в тех случаях, когда энергия резонансного взаимодействия молекул в кристалле оказывается меньше энергии внутримолекулярного электронно-колебательного взаимодействия, низкотемпературные электронные спектры кристаллов в поляризованном свете могут быть с успехом использованы для получения сведений о спектральных свойствах молекул. К кристаллам с такими состояниями относятся моногалоидобензолы [11].

Таблица 4
Характеристические частоты колебаний для группы атомов C_6H_5 моногалоидобензолов

Номер колебания	Тип симметрии	ν , cm^{-1} (пары)
8a	A_1	1527 $\pm$ 16
8b	B_1	1494 $\pm$ 18
19a	A_1	1470 $\pm$ 22
19b	B_1	1331 $\pm$ 6
14	B_1	1254 $\pm$ 3
3	B_1	1196 $\pm$ 3
9a	A_1	1153 $\pm$ 12
9b	B_1	1015 $\pm$ 15
12	A_1	960 $\pm$ 8
18a	A_1	920 $\pm$ 6
18b	B_1	885 $\pm$ 14
17a	A_2	710
6b	B_1	524 $\pm$ 5
10a	A_2	641 $\pm$ 16
16a	A_2	235 $\pm$ 12

* Частоты колебаний определены из спектров кристаллов.

Наиболее длинноволновые полосы поглощения спектров моногалоидобензолов связаны с чисто электронным переходом ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$, поляризованным вдоль средней оси молекулы (OX). Чисто электронные и вибронные полосы поглощения с участием полносимметричных колебаний A_1 являются в спектрах наиболее интенсивными. По характеру проявления в спек-

Таблица 5

Диагональные коэффициенты влияния моногалоидобензолов

Коэффициенты	C_6H_6 (возбужденное электронное состояние B_{2u})	C_6H_5F (возбужденное электронное состояние B_1)	C_6H_5Cl (возбужденное электронное состояние B_1)	C_6H_5Br (возбужденное электронное состояние B_1)
$f(Q_a)$	0.126	{	0.134	0.138
$f(Q_b)$			0.124	0.125
$f(Q_c)$			0.124	0.125
$f(q_2)$	0.112	{	0.114	0.114
$f(q_3)$			0.114	0.114
$f(q_4)$			0.112	0.112
$f(\gamma_1)$	0.361	{	0.439	0.428
$f(\gamma_2)$			0.359	0.342
$f(\gamma_3)$			0.411	0.411
$f(\gamma_4)$			0.377	0.376
$f(\gamma_0)$	—		0.720	0.920
$f(\beta_2)$	0.972	{	1.010	1.001
$f(\beta_3)$			1.141	1.2372
$f(\beta_4)$			1.130	1.332
$f(\beta_5)$			1.226	1.299
$f(\beta_6)$			1.067	1.158
$f(Q_x)$	—		0.095	0.173
				0.215

тре полносимметричные колебания можно разделить на две группы. К первой из них относятся колебания, которые в спектре имеют многоквантовые повторения. Это, например, колебания ν_{12} , ν_{18a} , ν_{13} . Относительная интенсивность соответствующих вибронных полос поглощения по компонентам спектра кристаллов, исследованных в поляризованном свете (поляризационное отношение), совпадает с поляризационным отношением чисто электронных полос. Ко второй группе могут быть отнесены одноквантовые полносимметричные колебания, как, например, ν_{6a} , ν_1 . Поляризационное отношение полос, обязанных возбуждению этих колебаний, может несколько отличаться от поляризации чисто электронных полос [12].

В спектрах моногалоидобензолов имеют место также полосы, резко отличающиеся по поляризации от чисто электронных полос. Обусловлены они вибронными переходами с участием неполносимметричных колебаний B_1 . Ориентация этих дипольных переходов параллельна длинной оси молекул (OY). Низкую интенсивность в спектрах моногалоидобензолов имеют вибронные полосы, связанные с возбуждением колебаний симметрии A_2 . Поляризация соответствующих вибронных переходов перпендикулярна плоскости молекулы (XZ). И, наконец, вибронные переходы в сочетании с колебаниями симметрии B_2 запрещены в группе симметрии C_{2v} .

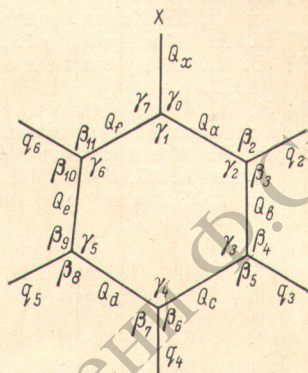
Рассматривая структуру вибронных спектров моногалоидобензолов, можно увидеть, что ряд частот при изменении заместителя от F к Br не изменяется, т. е. в спектре имеются характеристические частоты (табл. 4). Наряду с характеристическими частотами в спектрах моногалоидобензолов наблюдались частоты, зависящие от заместителя F, Cl, Br.

Это частоты 1, 6a, 15. Частота 15, соответствующая деформационным колебаниям углерод—углерод—галоид, уменьшается при переходе от F к Br в основном за счет увеличения массы галоида. Частота 1 — смешанное колебание кольца и связи углерод—галоид — при переходе от F к Br уменьшается вследствие увеличения массы галоида. Частота 6a, соответствующая смешанным колебаниям (в основном кольца), уменьшается от F к Br за счет увеличения участия связи углерод—галоид в колебании.

Для выяснения особенностей силового поля молекул моногалоидобензолов в возбужденном электронном состоянии B_1 была вычислена система коэффициентов влияния этих молекул в естественных координатах. Значения диагональных коэффициентов влияния приведены в табл. 5. На основании сравнения коэффициентов влияния молекул моногалоидобензолов в основном [9] и в возбужденном электронном состоянии можно сделать следующие выводы. Жесткость связей (СС) при возбуждении молекул уменьшается. Этот факт подтверждает предположение об удлинении связей С—С молекул моногалоидобензолов в возбужденном электронном состоянии B_1 . Жесткость связей С—Н при возбуждении увеличивается. Следовательно, при этом происходит укорочение связей С—Н.

Сопоставление коэффициентов влияния моногалоидобензолов и бензола в возбужденном электронном состоянии показывает, что замещение приводит к незначительному уменьшению жесткости СС-связей. Причем оно неодинаково для разных углеродных связей. Жесткость связей СН при замещении не изменяется. При переходе от бензола к моногалоидобензолам несколько изменяется жесткость углов ССС, а также наблюдается довольно значительное изменение жесткости углов ССН.

Сравнение коэффициентов влияния моногалоидобензолов C_6H_5X ($X = F, Cl, Br$) в электронном состоянии B_1 между собой показывает, что коэффициенты влияния фенильной группы мало отличаются друг от друга (более заметно для координат $\gamma_1, \beta_3, \beta_4$, см. рисунок). Наиболее сильное изме-



Естественные колебательные координаты моногалоидобензолов C_6H_5X (где $X = F, Cl, Br$).

нение коэффициентов влияния наблюдается для элементов молекулы, связанных с заместителем: для связи углерод—галогид и для угла углерод—углерод—галогид, а именно при переходе от C_6H_5F к C_6H_5Cl и от C_6H_5Cl к C_6H_5Br жесткость связи углерод—галогид значительно уменьшается.

Литература

- [1] H. Sponer, S. H. Wollman. J. Chem. Phys., 9, 816, 1941.
- [2] G. Varsanyi. Vibrational spectra of benzene derivatives, Budapest, 1969.
- [3] И. А. Жигунова. Изв. СО АН СССР, сер. хим., вып. 9, № 4, 27, 1967.
- [4] B. Bak, D. Christensen. J. Chem. Phys., 26, 134, 1957.
- [5] R. L. Poynter. J. Chem. Phys., 39, 1962, 1963.
- [6] E. Rosenthal, B. P. Dalley. J. Chem. Phys., 43, 2093, 1965.
- [7] Л. М. Свердлов, М. В. Приютов, Л. С. Костюченко. Тез. докл. XI Европ. конгр. по молек. спектр., Таллин, 1973.
- [8] И. А. Жигунова. Автореф. канд. дисс., Саратов, 1968.
- [9] Ю. С. Коростелев, Л. М. Свердлов. Ж. прикл. спектр., 16, 850, 1972.
- [10] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [11] Г. В. Климушева, А. Ф. Прихотько, Г. М. Сорока. Опт. и спектр., 25, 361, 1968.
- [12] Г. В. Климушева. УФЖ, 17, 2071, 1972.

Поступило в Редакцию 5 ноября 1974 г.