

ОЦЕНКА СТОКСОВА СДВИГА В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ПОЛИЕНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Невинский

На основе модели «свободного электрона» получено соотношение, рекомендуемое для оценки стоксова сдвига спектров флуоресценции из $\pi\pi^*$ -состояний полиеновых и ароматических соединений. Приводятся результаты приближенных расчетов в сопоставлении с экспериментальными данными по величине стоксова сдвига.

При спектроскопическом изучении сложных органических соединений важное аналитическое значение приобретает возможность теоретической оценки величины стоксова сдвига спектра испускания. Совпадение экспериментальных и вычисленных значений стоксова сдвига содействует корректной интерпретации как спектра поглощения, так и спектра испускания.

Ранее исследования стоксовых сдвигов, как правило, выполнялись в ходе решения задачи о распределении интенсивности в спектрах поглощения и испускания. Большинство авторов обращалось к одномерной модели гармонического осциллятора, неизбежно сталкиваясь с трудностями, связанными с заменой реальной системы со многими колебательными степенями свободы моделью с одной степенью свободы [1-3].

Представляется целесообразным попытаться оценить стоксов сдвиг флуоресценции из $\pi\pi^*$ -состояний на основе решения электронной задачи. Простое соотношение для вычисления стоксова сдвига может быть получено с помощью модели «свободного электрона». В соответствии с теорией этой модели [4] энергия первого, наиболее низко расположенного возбужденного состояния определяется выражением

$$E'_{\text{возб.}} = \frac{(p_0 + 1)^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (1)$$

Здесь использованы следующие обозначения: p_0 — число пар π -электронов, равное числу связей $\text{C}=\text{C}$ — в полиеновом хромофоре, h — постоянная Планка, m_e — масса электрона, L — длина системы сопряженных связей. Заметим, что параметр L характеризует длину хромофора только тогда, когда молекула находится в основном (E'_0) и неравновесном, франк-кондоновском ($E'_{\text{возб.}}$) состояниях (см. рисунок). Изменение межъядерных расстояний, происходящее в результате электронного перехода, влечет за собой увеличение длины хромофора (ΔL) и понижение энергии на некоторую величину $\Delta E'_{\text{возб.}}$. Это означает, что к моменту спонтанного излучения возбужденная молекула должна описываться новой моделью с параметром $L + \Delta L$. Таким образом, в рамках модели «свободного электрона» процессам поглощения и испускания сопоставляются две отличающиеся друг от друга системы электронных уровней (E' , E''). Энергия наиболее низко расположенного возбужденного состояния $E''_{\text{возб.}}$ выражается соотношением

$$E''_{\text{возб.}} = \frac{(p_0 + 1)^2 h^2}{8m_e (L + \Delta L)^2} \quad (2)$$

В таком случае удвоенная величина $\Delta E'_{\text{возб.}} = E'_{\text{возб.}} - E''_{\text{возб.}}$ определяет стоксов сдвиг [5]. Выполнив математические действия, получим простое выражение для вычисления величины стоксова сдвига $\Delta \nu_{\text{ст.}}$ флуоресценции из $\pi\pi^*$ -состояний

$$\Delta \nu_{\text{ст.}} = \frac{n(p_0 + 1)^2 \hbar \Delta L}{2c m_e L^3}, \quad (3)$$

$$\Delta \nu_{\text{ст.}} \approx 1.26 \cdot 10^6 \frac{n(p_0 + 1)^2 \Delta L}{L^3}. \quad (3')$$

В формулах (3) и (3') введены величины: c — скорость света в вакууме, n — показатель преломления среды.

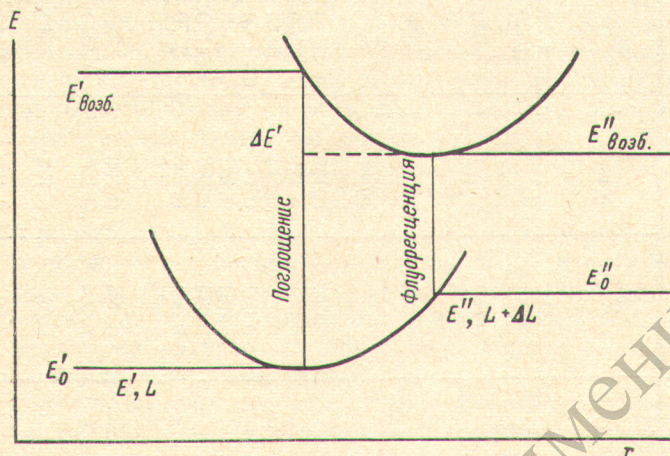


Схема двух комбинирующих электронных состояний молекулы (газ, пар) при изображении их потенциальными кривыми и энергетическими уровнями модели «свободного электрона».

Для циклических полиенов, содержащих конденсированные бензольные ядра, можно получить формулу, аналогичную (3), если воспользоваться простой моделью, предложенной Плеттом [6],

$$E_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e L^2}, \quad (4)$$

$$\Delta \nu_{\text{ст.}} = 5.04 \cdot 10^6 \frac{(q + 1)^2 \Delta L}{L^3}. \quad (5)$$

Здесь q — квантовое число, соответствующее наивысшей заполненной молекулярной орбитали.

Формулы (3) и (5) легко поддаются проверке для тех молекул, у которых спектры поглощения имеют резко выраженную колебательную структуру. Используя соотношение Мак—Коя и Росса [7]

$$\frac{\varepsilon_{0k}}{\varepsilon_{00}} = \frac{\nu_{0k} x^{2k}}{\nu_{00} k!}, \quad (6)$$

$$x = 158.9 \left(\frac{K}{\nu_{\text{кол.}}} \right)^{1/2} R$$

и учитывая различие полуширин вибронных полос, придем к следующей формуле для оценки ΔL по экспериментальным значениям отношений интенсивностей двух наиболее длинноволновых полос колебательной прогрессии, доминирующей в спектре поглощения ($k=1$):

$$\Delta L \approx R = \sqrt{\frac{I_{01}}{I_{00}}} / 158.9 \sqrt{\frac{K}{\nu_{\text{кол.}}}}. \quad (7)$$

Экспериментальные и теоретически вычисленные значения стоксова сдвига полиеновых и ароматических соединений

Название соединения	Фаза	У макс. погл., см ⁻¹	У макс. флуор., см ⁻¹	p, q	L по формуле (8), Å	I ₀₁ /I ₀₀	ΔL по формуле (7), Å		Теоретически вычисленное значение Δν _{ст.} , см ⁻¹		Экспериментальные значения Δν _{ст.} , см ⁻¹	Литература
							ΔL ₁ при K=12 [12]	ΔL ₂ при K=7,5 [7]	при ΔL ₁	при ΔL ₂		
Нистатин (тетраен)	Этанол	32900	22400	4 {	9.06 12.6 **	1.42	0.087	0.109 {	5010	6280	10500	[8]
Филлипин (пентаен)	Этанол	29762	22590	5 {	10.53 15.4 **	1.53	0.09	0.114 {	4750	6020	7170	—
Гексаен Б-34	Метанол	27933	20618	6 {	11.81 18 **	1.26	0.081	0.103 {	4040	5140	7300	—
Кандидин (гептаен)	Этанол	26109	22980	7 {	13.13 21 **	1.33	0.084	0.106 {	4070	5130	4730	—
Нафталин	Пар	33000	31500	2	14 ***	—	—	0.069 *	—	1140	1500	[9]
Антрацен	То же	29000	26500	3	19.6 ***	—	—	0.087 *	—	930	2500	[10]
4-Ацетоамидофталимид	» »	32000	24500	4	9.2	—	0.087	0.109	3510	4400	7500	[11]
4-Аминофталимид	» »	31300	26500	4	9.3	—	0.087	0.109	3400	4260	4800	[11]
3-Ацетамидофталимид	» »	29650	24800	5	10.6	—	0.09	0.114	3430	4300	4500	[11]
3-Аминофталимид	» »	28300	24700	5	10.8	—	0.09	0.114	3210	4070	3600	[11]
3-Метиламинофталимид	» »	26700	22700	6	12.07	—	0.081	0.103	2840	3610	4000	[11]
3-Деметиламинофталимид	» »	26300	22600	6	12.17	—	0.081	0.103	2770	3520	3700	[11]
3,6-Диацетиламинофталимид	» »	26300	21300	6	12.17	—	0.081	0.103	2770	3520	4800	[11]
3-Ацетамидо-6-аминофталимид	» »	25100	21300	7	13.4	—	0.084	0.106	2810	3540	3700	[11]
3,6-Диаминофталимид	» »	24500	20500	7	13.55	—	0.084	0.106	2720	3430	4000	[11]
3-Ацетоамидо-6-диметиламинофталимид	» »	23800	20300	7	13.76	—	0.084	0.106	2600	3280	3500	[11]
3,6-Тетрамилдиаминофталимид	» »	23200	19100	8	14.82	—	0.08	0.102	2510	3200	4100	[11]
3-Диметиламино-6-аминофталимид	» »	22800	19800	8	14.96	—	0.08	0.102	2440	3110	3000	[11]

* Изменения эффективных равновесных длин хромофоров при электронном переходе, вычисленные в работе [7].

** Длина полиеновых хромофоров, вычисленная по формуле $L = (2p + 1) a$, где $a = 1.4$ Å — средняя длина связи.

*** Периметр, равный эффективной длине хромофора, вычисленный при предположении, что средняя длина связи $d = 1.4$ Å.

В формулах (6) и (7) K — силовая постоянная в мдинах/Å, $\nu_{\text{кол.}} = 1600 \text{ см}^{-1}$ — колебательная частота основной прогрессии, ν_{01} , ν_{00} — частоты максимумов полос в обратных сантиметрах, ϵ_{0k} , I_{01} , I_{00} — коэффициенты экстинкции и интенсивности полос, $R \approx \Delta L$ — изменение эффективной длины хромофора в ангстремах.

Особую трудность представляет приближенный расчет стоксова сдвига сложных ароматических молекул, содержащих различные функциональные группы, замещающие водородные атомы. Учитывая, что дипольное поглощение и испускание играют доминирующую роль во взаимодействии излучения с веществом в условиях стандартного спектроскопического эксперимента, следует, по-видимому, ожидать, что и в сложных молекулах линейная осцилляция электронной плотности определяет основные спектроскопические величины, в том числе и стоксов сдвиг. В связи со сказанным следует считать оправданным применение модели «свободного электрона» к сложным соединениям, имея целью получить лишь оценочные результаты при расчете. Эффективная длина хромофора определялась из соотношения, следующего из теории модели [4].

$$L = \sqrt{3 \cdot 10^{-11} (2p_0 + 1) \lambda_{\text{макс.}}} \quad (8)$$

Параметр $2 p_0$ оценивался из сравнения положения максимума полосы поглощения ароматического соединения и наиболее близкого по положению спектра полиена. Аналогично определялось изменение длины хромофора. При приближенном совпадении положения полос поглощения полиена и изучаемого ароматического соединения предполагалось, что величины $2p_0$ и ΔL для обоих соединений совпадают.

Результаты расчетов стоксова сдвига и экспериментальные значения представлены в таблице. Ввиду оценочного характера расчетов эффекты межмолекулярных взаимодействий не учитывались.

Литература

- [1] Б. С. Непорент. ДАН СССР, 92, 927, 1953; ЖЭТФ, 21, 1972, 1951.
- [2] Б. И. Степанов. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 458, 1956.
- [3] С. И. Кубарев. Опт. и спектр., сб. «Люминесценция», 3, 1963.
- [4] N. S. Bayliss. J. Chem. Phys., 16, 287, 1948.
- [5] Е. Ф. Шекя. Усп. физ. наук, 104, 593, 1971.
- [6] I. R. Platt. J. Chem. Phys., 17, 484, 1949.
- [7] E. F. McCoy, I. G. Ross. Austral. J. Chem., 15, 573, 1962.
- [8] В. А. Полтораки. Вестн. МГУ, сер. хим., № 3, 114, 1967.
- [9] А. Н. Файдыш. ЖЭТФ, 20, 65, 1950.
- [10] В. В. Грузинский, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., 15, 457, 1963.
- [11] В. П. Ключков. ЖФХ, 29, 1434, 1955.
- [12] Г. А. Коган, Е. М. Попов. Изв. АН СССР, сер. хим., 8, 1393, 1964.

Поступило в Редакцию 20 сентября 1974 г.