

- [7] E. H. Fink, K. H. Welge. *Zs. Natur.*, 19A, 1183, 1964.  
 [8] P. Erman, I. Brzozowski, B. Sigfridson. *Nucl. Instr. Meth.*, 110, 471, 1973.

Поступило в Редакцию 11 июля 1975 г.

УДК 539.194

## ОБ ОЦЕНКЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА АТОМАХ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

А. В. Лузанов и В. Э. Уманский

Для оценки степени локализации возбуждения на атомах и фрагментах молекул в [1] была предложена схема, использующая переходную матрицу плотности  $D$ . Применение введенного матричного критерия локализации показало, что в сопряженных системах четкая изоляция возбуждения на отдельных частях молекулы характерна в основном для асимметричных молекул с разветвлениями в  $\pi$ -системе, но без жесткой связности как в конденсированных ароматических соединениях. В терминологии теории графов [2] подобным соединениям соответствуют графы с мостом (реберная связность равна единице). Именно такой структурой обладают рассмотренный в [1] 1,3-дифенилбутadiен и трифенилпирилий-ион, локализация возбуждений которого обсуждалась в [3].

В поликонденсированных системах (реберная связность соответствующих графов превышает единицу) естественным образом не удается выделить имеющие химический смысл фрагменты, на которых преимущественно сосредоточивалось бы возбуждение. Однако определенная неоднородность в распределении возбуждения по молекуле по-прежнему может иметь место. Численной характеристикой  $L_\mu$  локализации возбуждения на некотором атомном центре  $\mu$  в нашем подходе служат диагональные элементы матрицы  $D^2$  в базисе АО  $\chi_\mu$ .

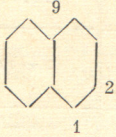
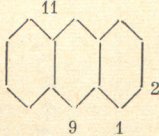
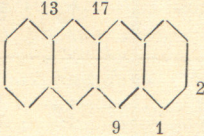
$$L_\mu = \langle \chi_\mu | D^2 | \chi_\mu \rangle, \quad \sum_\mu L_\mu = 1. \quad (1)$$

Здесь мы покажем, что использование атомных чисел локализации  $L_\mu$  в таких системах дает разумную меру распределения возбуждения, отвечающую экспериментальным данным.

Действительно, пространственная неоднородность возбуждения экспериментально проявляется в неодинаковом смещении полосы электронного перехода при введении в различные положения молекулы заместителей, слабо возмущающих  $\pi$ -систему. Поэтому положения с максимальными значениями  $L_\mu$  должны быть спектроскопически

Таблица 1

Атомные числа локализации возбужденных состояний полиаценов

Молекула	$\mu$	${}^1B_{2u}^+$	${}^1B_{3u}^+$	${}^1B_{3u}^-$	${}^3B_{2u}^+$
	1	0.157	0.091	0.091	0.174
	2	0.077	0.107	0.109	0.072
	9	0.032	0.105	0.101	0.008
	1	0.094	0.050	0.045	0.084
	2	0.050	0.078	0.067	0.044
	9	0.170	0.094	0.100	0.212
	11	0.020	0.075	0.080	0.016
	1	0.055	0.030	0.031	0.043
	2	0.033	0.058	0.048	0.028
	9	0.139	0.073	0.080	0.158
	13	0.018	0.060	0.068	0.020
	17	0.010	0.058	0.064	0.004

наиболее активными. Именно это обстоятельство придает атомным числам локализации конструктивный характер, позволяя без многократных расчетов систем с заместителями предсказать наиболее выгодное для спектрального сдвига замещение в данной молекуле. Тем самым эти числа являются структурной характеристикой молекулы специфически отражающей топологию молекулы для каждого отдельного возбуждения.

Атомные числа локализации для низших переходов ряда полиаценов, рассчитанные по методике [7] из собственных векторов матрицы стабильности [4], приведены в табл. 1. Обращают внимание повышенные числа локализации для  $1,3B_{2u}$ -переходов в структурно сходных положениях: 1 — для нафталина, 9 — для антрацена и 9 — для тетрацена. Для переходов симметрии  $B_{3u}$  атомная локализация более однородна, причем положение 2 в нафталине оказывается несколько более активным, чем положение 1. Существующий экспериментальный материал подтверждает этот вывод — для  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос ( $B_{3u}^+$ ) 2-производные нафталина дают больший сдвиг, чем 1-производные, тогда как для  $p$ -полосы ( $B_{2u}^+$ ) картина, как правило, обратная [5].

Исходя из экспериментальных значений спектральных сдвигов  $\Delta\lambda$ , можно оценить «эмпирические» числа локализации возбуждения на атомах. Предлагаемая схема основывается на обычной интерполяции: по калибровочной молекуле, в качестве которой естественно выбрать бензол, устанавливается значение спектроскопической константы заместителя  $K_X$  (для данной полосы), считая, что

$$(\Delta\lambda)_\mu = K_X L_\mu, \quad (2)$$

где  $(\Delta\lambda)_\mu$  — сдвиг полосы исходной молекулы при введении заместителя X в положение  $\mu$ . Из-за симметрии в молекуле бензола  $L_\mu = 1/6$ , откуда по экспериментальным значениям сдвигов для производных бензола находится спектроскопическая константа заместителя. Следует отметить, что наиболее достоверные значения  $K_X$  могут быть получены при сравнении частот 0, 0-переходов в одинаковых условиях. Соответствующие опытные данные энергий переходов в обратных сантиметрах для  $\alpha$ -полосы и фосфоресцентной  $p$ -полосы, заимствованные из [5, 6], приведены в табл. 2. Из найден-

Таблица 2  
Определение спектроскопических констант заместителей по производным бензола

X-бензол	$\lambda$ ( $\alpha$ )	$K_X$ ( $\alpha$ )	$\lambda$ ( $p$ )	$K_X$ ( $p$ )
H	38089	—	29440	—
F	37816	1638	—	—
Cl	37053	6216	28750	4140
Br	—	—	28500	5640
CH <sub>3</sub>	37447	3672	—	—

ных  $K_X$  и экспериментальных значений  $\Delta\lambda$  в замещенных производных исследуемой молекулы теперь нетрудно найти опытные значения  $L_\mu$ . По имеющимся в [5, 6] данным для 0,0-переходов описанная процедура осуществлена здесь для молекулы нафталина (табл. 3). Усредненные (по заместителям) эмпирические числа локализации составляют

Таблица 3  
Эмпирические числа локализации возбуждения для нафталина, полученные из спектральных данных

X-нафталин	$\mu$	$\lambda$ ( $\alpha$ )	$L_\mu$ ( $\alpha$ )	$\lambda$ ( $p$ )	$L_\mu$ ( $p$ )
H	—	32022	—	21246	—
F	1	31882	0.085	—	—
	2	31810	0.129	—	—
Cl	1	31319	0.067	20645	0.145
	2	31153	0.093	20069	0.042
Br	1	—	—	20652	0.105
	2	—	—	21036	0.037
CH <sub>3</sub>	1	31687	0.091	—	—
	2	31643	0.103	—	—

для  $\alpha$ -полосы  $\bar{L}_1=0.081$ ,  $\bar{L}_2=0.108$  и для флуоресцентной  $\rho$ -полосы  $\bar{L}_1=0.125$ ,  $\bar{L}_2=0.040$ , что удовлетворительно согласуется с расчетными величинами табл. 1 (0.091, 0.109 и 0.174, 0.072). Такое согласие рассчитанных и эмпирических чисел локализации позволяет надеяться на разумность обратной процедуры — нахождение спектральных сдвигов из теоретических значений  $L_n$  и определенных ранее констант  $K_X$ .

В заключение подчеркнем, что определение из опыта атомных чисел локализации с помощью заместителей, играющих роль «щупов» электронного возбуждения, дает возможность экспериментально получить наглядную картину рассредоточения возбуждения по атомам молекулярной системы.

### Литература

- [1] А. В. Лузанов, А. А. Сухоруков, В. Э. Уманский. ТЭХ, 10, 456, 1974.
- [2] Ф. Харари. Теория графов, 41, 60. Изд. «Мир», М., 1973.
- [3] А. В. Лузанов, В. Э. Уманский. Опт. и спектр., 40, 201, 1976.
- [4] М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря. Опт. и спектр., 26, 159, 1969.
- [5] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений, 147. Изд. «Химия», М., 1971.
- [6] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, 176. Изд. «Мир», М., 1972.

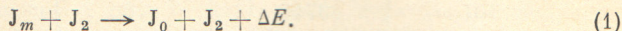
Поступило в Редакцию 22 сентября 1975 г.

УДК 535.373.3 : 546.15

## ТУШЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ ИОДА $5p^2P_{1/2}$ МОЛЕКУЛАМИ $J_2$

Ю. А. Толмачев и В. А. Картазаев

Для изучения механизма работы лазера на переходе между компонентами тонкой структуры основного состояния атома иода ( $\lambda = 1.315$  мкм, переход  $5p^2P_{1/2} - 2P_{3/2}$ ) необходимо знать сечения взаимодействия возбужденных атомов иода с различными молекулами. Измерения показали, что одним из наиболее эффективных каналов тушения метастабильных атомов иода являются неупругие столкновения с молекулами  $J_2$



Величина константы скорости  $\langle \sigma v \rangle_1$  этой реакции, по данным различных авторов [1-3], лежит в пределах  $(0.5 \div 2.5) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup> (последнему значению соответствует эффективное сечение столкновения  $0.9 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>). Столь большие расхождения в результатах измерений обусловлены, с нашей точки зрения, несколькими причинами.

Во-первых, метастабильные атомы иода получают, как правило, в этих опытах при импульсном фотоллизе молекул перфторалкилиодидов и образовавшиеся атомы  $J_m$  имеют значительный избыток кинетической энергии. Тепловая релаксация протекает относительно медленно и вследствие этого температура системы оказывается неопределенной. Вместе с тем, по данным работы [3],  $\langle \sigma v \rangle_1$  очень сильно зависит от температуры газа.

Во-вторых, концентрация молекул  $J_2$  в реакционном объеме определяется по давлению насыщенных паров над кристаллами иода. Как показали наши измерения, ошибка при этом может достигать нескольких сотен процентов.

В-третьих, измерение концентрации метастабильных атомов иода производится по поглощению резонансной линии  $\lambda = 206.23$  нм, обладающей сложной структурой. Корректный учет формы контура линии не произведен ни в одной из работ.

В связи с высказанными замечаниями нами был поставлен эксперимент по измерению константы скорости реакции (1) в плазме газового разряда. Разрядная трубка диаметром 22 мм заполнялась смесью паров иода с гелием ( $P_{\text{He}} = 10$  тор,  $P_{\text{J}_2} \approx 0.1$  тор). Кристаллы иода находились в отдельном отрезке, температура которого поддерживалась на несколько градусов ниже комнатной. Возбуждение осуществлялось импульсами тока длительностью от 20 до 400 мкс, сила тока в импульсе  $i_{\text{имп.}} \leq 1$  А. Форма импульса была близка к прямоугольной, длительность фронтов не более 1 мкс. Концентрация молекул  $J_2$  определялась по поглощению излучения источника сплошного спектра в области  $\lambda = 500$  нм. При этом использовались коэффициенты экстинкции, определенные в работе [4]. Измерение относительных концентраций метастабильных атомов иода производилось по излучению линии 1.315 мкм. Разрешающая способность установки по времени составляла приблизительно 10 мкс. Отношение сигнал/шум было на порядок величины лучше, чем в работе [5].