

ВЕСЦІ АКАДЭМІІ НАВУК БССР

СЕРЫЯ
ФІЗІКА-МАТЭМАТЫЧНЫХ
НАВУК

№ 6

АСОБНЫ АДБІТАК



Мінск 1989

зователя напряжение—частота δ . Таким образом, частота его выходного сигнала пропорциональна средней интенсивности возбуждающего излучения. Двоичный установочный счетчик 9 типа 420А позволяет формировать времена накопления, обратно пропорциональные средней интенсивности возбуждающего излучения, компенсируя тем самым его нестабильность. Модуль управления шаговым двигателем 10 осуществляет сканирование монохроматора по длинам волн, а также обработку сигналов репера и концевых выключателей.

Программное обеспечение спектрофлуориметра реализовано в операционной среде RT11 V05.04 на языках Ассемблер и Фортран и состоит из двух пакетов. Один из них позволяет измерять форму кривых затухания люминесценции с отображением последних на экране графического терминала ДВК-3 в реальном масштабе времени при частоте следования «стоповых» импульсов до 10 кГц, а также выполнять операции копирования результатов измерения на магнитный диск, либо на принтер в виде графика или таблицы. Имеется возможность загрузки ранее полученных результатов с магнитного диска и визуального сравнения двух кривых с использованием графического и цифрового курсора. Второй пакет предназначен для математической обработки результатов измерения. Имеются процедуры обращения свертки, моделирования истинных кривых затухания суммой до пяти экспонент и расчета погрешности измерения.

В заключение приведем основные технические характеристики созданного спектрофлуориметра. Спектральный диапазон канала регистрации — от 250 до 830 нм, диапазон временных разверток — от 25 нс до 1 мкс, количество каналов анализатора — 256 или 512, максимальная емкость одного канала — 65535 отсчетов, временное разрешение флуориметра с учетом математической обработки кривых затухания — не хуже 100 пс.

Summary

The automatic spectrofluorimeter designed for research studies of spectral-kinetic luminescence characteristics is described.

Литература

1. Kinoshita Sh., Kushida T. // Anal. Instrum. 1985. Vol. 14, N 3. P. 503—524.
2. Гачко Г. А., Зыбельт В. К., Кивач Л. Н. и др. // ЖПС. Т. 47, № 2. С. 335—339.
3. Джеймс Д. Р., Демпер Д. Р., Веррал Р. Е. и др. // Приборы для научных исследований. 1983. № 9. С. 51—62.
4. Воропай Е. С., Дмитриев С. М., Ермалицкий Ф. А. // ПТЭ. 1985. № 3. С. 231.
5. Воронич В. Е., Гачко Г. А., Маскевич С. А. // ПТЭ. 1986. № 5. С. 167—168.
6. Бакиновский К. Н., Рай Г. И., Шакин О. В. и др. // ПТЭ. 1986. № 3. С. 247.

*Гродненский государственный университет
им. Я. Купалы*

УДК 535.37

И. М. ГУЛИС, К. А. САЕЧНИКОВ

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ

Тонкоструктурные электронно-колебательные спектры сложных молекул, охлажденных в сверхзвуковой струе, содержат богатую информацию о молекулярных колебаниях и фотофизических процессах в мо-

Сдвиги частот 0 — 0 переходов при образовании комплексов с 9-СНА

| Растворитель | Сдвиг, см | Растворитель | Сдвиг, см |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------|
| H ₂ O | 284 | 2 * NH ₃ | 401 |
| CH ₃ OH | 316 | Ar | 47 |
| C ₂ H ₅ OH | 315, 322 | 2Ar | 90 |
| C ₃ H ₇ OH | 347, 356, 432 | 3Ar | 128 |
| C ₄ H ₉ OH | 447, 456 | 4Ar | 165 |
| C(CH ₃) ₃ OH | 359 | <i>Сложные комплексы</i> | |
| CCl ₄ | 238, 273 | H ₂ O + Ar | 284+44 |
| CHCl ₃ | 345, 379, 395 | H ₂ O + (Ar) ₂ | 284+86 |
| CH ₂ Cl ₂ | 242, 259, 296, 313 | H ₂ O + (Ar) ₃ | 284+119 |
| CH ₃ CN | 318, 340, 362 | CH ₃ OH + Ar | 316+40 |
| NH ₃ | 203 | NH ₃ + Ar | 203+45 |

лекулах [1, 2]. Путем адиабатического охлаждения в сверхзвуковой струе возможно получать не только охлажденные изолированные молекулы, но и слабосвязанные ван-дер-ваальсовские комплексы (ВдВК) сложных молекул с более простыми молекулами (типа молекул растворителя); такого рода комплексы представляют собой идеальные модельные системы для исследования механизмов межмолекулярных взаимодействий и их влияния на динамику фотопроцессов в сложных молекулах. Особенно привлекательной является возможность сопоставления спектроскопических характеристик в ряду: изолированная молекула — ее ван-дер-ваальсовский комплекс с одной или несколькими молекулами «растворителя» — молекула в растворе. Высокая информативность тонкоструктурных спектров ван-дер-ваальсовских комплексов также является очевидным достоинством метода. К настоящему времени опубликованы экспериментальные данные по спектроскопическим характеристикам охлажденных в сверхзвуковой струе ВдВК молекул разной степени сложности; исследуются сдвиги спектров при образовании комплексов, влияние комплексобразования на внутримолекулярные колебания, проявление ван-дер-ваальсовских мод в спектрах, динамика колебательной релаксации, колебательная преддиссоциация [2—8]. Круг исследованных объектов (как по сложным молекулам, так и по молекулам-партнерам «растворителя» или «гостя») довольно ограничен; уже имеющиеся данные свидетельствуют о весьма широком многообразии спектроскопических проявлений процессов.

В настоящей работе приводятся результаты исследований спектров возбуждения флуоресценции охлажденных в сверхзвуковой струе ВдВК 9-цианоантрацена (9-СНА) с молекулами «растворителей» (список приведен в таблице). Данные анализируются в совокупности с полученными ранее результатами по ВдВК 3-аминофталимида [9].

Экспериментальная установка описана в [10] и подробнее в [11]. Возбуждение осуществлялось перестраиваемым излучением, представляющим суммарную частоту струйного лазера на красителе с синхронной накачкой и основную частоту лазера накачки (АИГ: Nd³⁺ с непрерывной накачкой и пассивной синхронизацией мод). Регистрация осуществлялась в режиме счета фотонов. Образец 9-СНА нагревался до ~160 °С. Диаметр сопла — 200 мкм, возбуждающий луч проходил в 7 мм от сопла. В качестве газа-носителя использовался аргон. Пары растворителя вводились путем пропускания аргона над поверхностью жидкости в герметической ампуле, парциальное давление паров варьировалось путем изменения температуры растворителя.

На рис. 1, а приведен фрагмент спектра возбуждения 9-СНА в при-

существовании паров метанола. Спектр изолированной молекулы 9-CNA исследовался в [12]. На рис. 1, а приведена спектральная область, включающая полосу 0—0 перехода 9-CNA (обозначена 0—0), и частоты $\nu < \nu_{00}$; именно в этой области лежат частоты 0—0 переходов комплексов («красный» сдвиг при комплексообразовании). Полосы, обозначенные 1, 2, 3, 4, соответствуют 0—0 переходам комплексов 9-CNA + (Ar)_n, где n=1—4. (Комплексы 9-CNA—(Ar)_n исследовались ранее в [13, 14].) Полоса, обозначенная +H₂O, отвечает 0—0 переходу ВдВК 9-CNA + H₂O. (В используемом в качестве газа-носителя аргоне содержится примесь паров воды; принадлежность упоминаемой полосы комплексу с водой однозначно подтверждается снижением ее интенсивности при осушении аргона и возрастанием при дополнительном введении паров воды. В процессе работы мы убедились, что указанная полоса не является заметной помехой, а может служить удобным внутренним стандартом; она присутствует также во всех приводимых далее спектрах.) Полоса, обозначенная +CH₃OH, отвечает 0—0 переходу ВдВК 9-CNA + CH₃OH. Сдвиги полос 0—0 переходов за счет образования комплекса, отсчитываемые от 0—0 полосы изолированной молекулы 9-CNA, приведены в таблице. На рис. 1, а отмечена также полоса +H₂O*, соответствующая переходу в комплексе 9-CNA + H₂O на колебательный подуровень возбужденного состояния с $\nu_{\text{кол}} = 206 \text{ см}^{-1}$; в изолированной молекуле соответствующее колебание имеет частоту 215 см⁻¹. Полоса +CH₃OH* отвечает аналогичному переходу в комплексе с метанолом. На рис. 1, а также отмечена полоса, отвечающая 0—0 переходу комплекса сложного состава (9-CNA + H₂O + Ar). Полосы, принадлежащие такого рода комплексам, включающим наряду с молекулой растворителя один или более атомов аргона, наблюдаются также и для других растворителей (см. таблицу, а также последующие рисун-

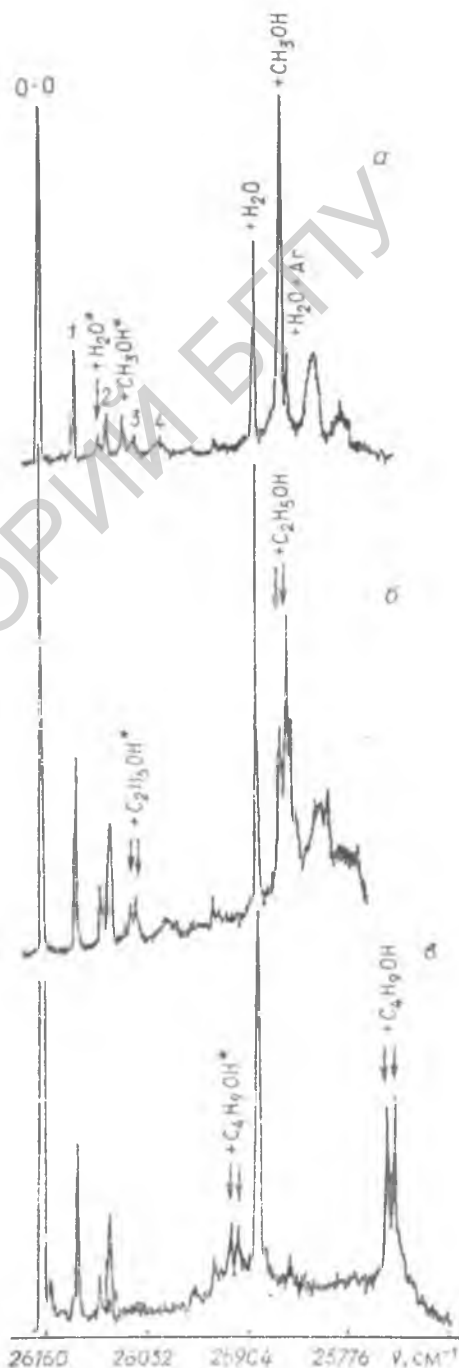


Рис. 1. Спектры возбуждения флуоресценции 9-CNA в присутствии паров: а — метанола; б — этанола; в — бутанола

ки). Такое отнесение обсуждаемых полос подтверждается повышением их интенсивности при увеличении давления аргона, а также соблюдением примерной аддитивности в величинах сдвигов; так, например, $\Delta\nu_{9-CNA+H_2O+(Ar)_n} = \Delta\nu_{9-CNA+H_2O} + \Delta\nu_{9-CNA+(Ar)_n}$ (см. таблицу).

На рис. 1, б приведен спектр 9-CNA в присутствии паров этанола. Обращает на себя внимание наличие двух близкорасположенных полос, интерпретируемых как 0—0 полосы двух структурных изомеров комплекса 9-CNA+этанол. Отчетливая пара полос наблюдается также для комплекса с бутанолом (рис. 1, в). Для комплекса с пропанолом наблюдаются три сопоставимые по интенсивности полосы (см. таблицу) — «дублет» и существенно более длинноволновая полоса. Для комплекса с трет-бутанолом в таблице приведено положение самой интенсивной полосы, с коротковолновой стороны к ней примыкают два слабых спутника, отстоящих на 5 и 12 см^{-1} .

Для выяснения возможной роли водородной связи в формировании комплексов (и в величинах наблюдаемых спектральных сдвигов) наряду с комплексами с участием протонодонорных растворителей (спиртов) исследовались комплексы с апротонными растворителями. На рис. 2, а, б приведены фрагменты спектров возбуждения 9-CNA в присутствии четыреххлористого углерода при двух давлениях газа-носителя: 2, а — при более низком, обеспечивающем меньшую степень охлаждения струй; 2, б — при более высоком. Полоса 1 присутствует в обоих спектрах, более длинноволновая полоса 2 появляется и усиливается по мере увеличения давления газа-носителя (улучшения охлаждения). Рисунки 2, в, г иллюстрируют в целом подобную картину при образовании комплексов с CH_2Cl_2 . Различие в том, что в обоих спектрах присутствует не одна, а пара полос (1 и 2), при повышении давления аргона появляется новая пара полос — 3 и 4. Аналогичная ситуация имеет место и для комплекса с CHCl_3 : в дополнение к линии с $\Delta\nu = 345 \text{ см}^{-1}$ при понижении давления появляются две дополнительные линии (см. таблицу).

На рис. 3, а, где приведен спектр в присутствии паров ацетонитрила, обращает на себя внимание тройка линий 1, 2, 3, взаимное расположение и соотношение интенсивностей которых позволяют предположительно рассматривать их как короткую прогрессию по низкочастотной ($\nu = 22 \text{ см}^{-1}$) ван-дер-ваальсовской моде комплекса 9-CNA+ CH_3CN . В спектре также наблюдается линия, интерпретируемая как принадлежащая сложному комплексу 9-CNA+ $\text{CH}_3\text{CN}+\text{Ar}$.

На рис. 3, б приведен спектр 9-CNA, полученный в присутствии паров аммиака. Полоса, обозначенная + NH_3 , соответствует 0—0 переходу комплекса 9-CNA с одной молекулой аммиака, а полосу, обозначенную + $(\text{NH}_3)_2$, естественно отнести к комплексу 9-CNA с двумя молекулами аммиака. Это подтверждается ростом ее интенсивности относительно первой полосы при увеличении концентрации паров аммиака, а также почти удвоенной величиной спектрального сдвига в сравнении с первой полосой (см. таблицу). В спектре также имеется полоса, принадлежащая сложному комплексу 9-CNA+ NH_3+Ar .

Проанализируем некоторые общие черты, обнаруживающиеся в спектрах комплексов. Как следует из таблицы, появление не одной, а нескольких полос, ассоциируемых с образованием комплекса (или комплексов), — ситуация достаточно частая. В случае комплексов, образующихся с аргоном или аммиаком, наличие нескольких полос связано с присоединением различного числа молекул (атомов) комплексообразующего агента к сложной молекуле. Имеет место приближенная аддитивность в величинах сдвигов, вносимых каждой присоединяющейся частицей (см. таблицу).

Как упоминалось, такая же аддитивность имеет место и при формировании комплексов сложного состава. При этом интерпретация является достаточно очевидной и дополнительно подтверждается характерной зависимостью относительных интенсивностей от давления паров

комплексообразующего агента. В то же время в ряде случаев наличие нескольких полос не может быть объяснено ни образованием комплексов с числом молекул более одной, ни сложными комплексами с аргонном. Сказанное относится к группам близко расположенных полос, наблюдавшихся в спектрах, полученных в присутствии спиртов (этилового, пропилового, бутилового), четыреххлористого углерода, хлороформа, дихлорметана. Распределение интенсивностей и соотношение расстояний между полосами для перечисленных растворителей не позволяют интерпретировать группы близких полос как прогрессии по низкочастотным ван-дер-ваальсовским колебаниям. Представляется разумной интерпретация наблюдаемых полос как соответствующих 0—0 переходам в изомерах комплексов, т. е. комплексах различной пространственной структуры. Учитывая, что в энергию связи в комплексах вносят вклад взаимодействия различной природы — дисперсионные, индукционные, ориентационные и, возможно, водородная связь, вполне вероятно

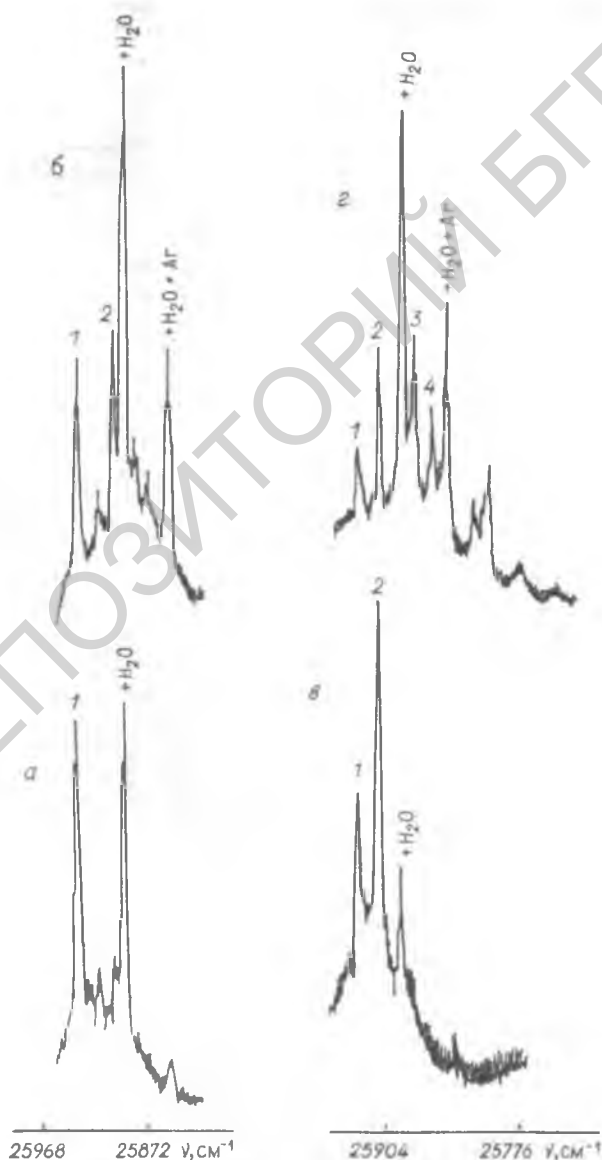


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции 9-СНА в присутствии паров: а, б — четыреххлористого углерода; в, г — дихлорметана при давлениях аргона 0,2 (а, в) и 0,35 (б, г) атм.

формирование за счет конкуренции этих взаимодействий нескольких минимумов на потенциальной поверхности, описывающей зависимость энергии взаимодействия от набора координат, определяющих взаимную ориентацию компонентов комплекса. Для спиртов также нельзя отвергать возможной роли их собственных поворотных изомеров, стабилизированных на холодной сложной молекуле. Наблюдающееся для галогензамещенных метана появление дополнительных полос при понижении температуры струи можно предположительно объяснить быстрым «замораживанием» комплексов в разных конфигурациях (в разных потенциальных минимумах). При меньших давлениях газа-носителя более медленное охлаждение позволяет сформироваться только более устойчивым комплексам (с более глубокими минимумами). То обстоятельство, что появляющиеся при более низких температурах полосы имеют больший спектральный сдвиг, не представляется нам противоречащим предлагаемой модели. Действительно, спектральный сдвиг представляет разность энергий взаимодействий возбужденного и основного состояний; при обусловленности же этих энергий взаимодействиями различной природы вряд ли можно ожидать пропорциональности между величиной сдвига и энергией одного из состояний (основного) для комплексов с различными пространственными конфигурациями. Мы не можем, однако, полностью исключить и возможность альтернативного объяснения появления новых линий в длинноволновой области при повышении давления газа-носителя. Речь идет о их возможной принадлежности комплексам сложного состава, т.е. присоединением дополнительных атомов аргона. Такое объяснение вызывает определенные трудности.

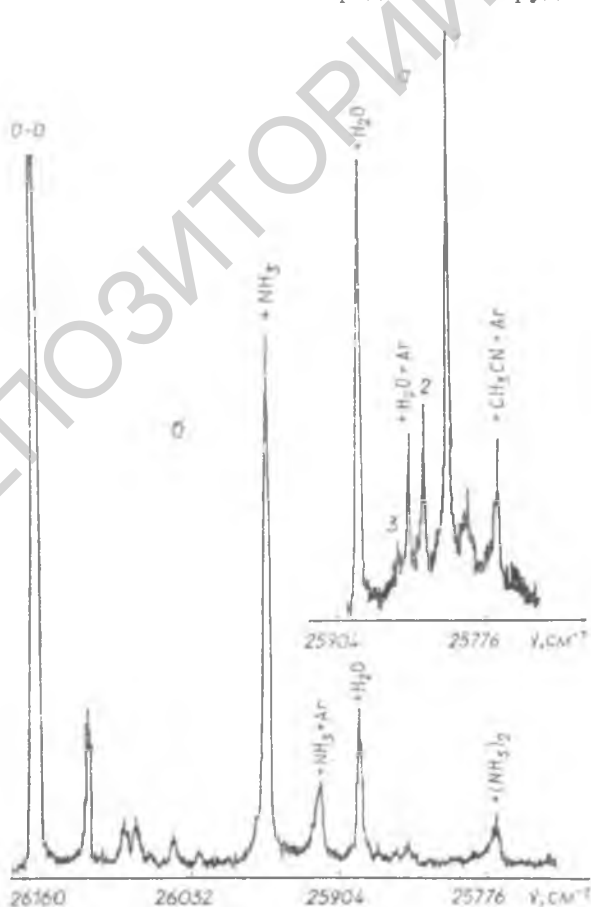


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции 9-СНА в присутствии паров: а — ацетонитрила; б — аммиака

Действительно, при образовании сложных комплексов по нашим данным присоединение атома аргона приводит к дополнительному сдвигу, лежащему в пределах $40\text{--}45\text{ см}^{-1}$. В случае же новых полос, появляющихся при увеличении давления в спектрах комплексов с галогензамещенными метана, спектральные сдвиги варьируются в более широких пределах, на одну исходную линию могут появляться две дополнительные и, главное, интенсивность новых полос сопоставима (а иногда и выше) с интенсивностью «предшественников», что трудно объяснить и противоречит как общим представлениям о динамике формирования «тройных» комплексов, так и другим нашим результатам по спектрам сложных комплексов.

Для комплекса $9\text{-CNA} + \text{CH}_3\text{CN}$ наблюдающаяся тройка полос предположительно представляет ван-дер-ваальсовскую прогрессию. Значительный дипольный момент ацетонитрила ($\mu = 3,2D$), возможно, обуславливает существенное изменение равновесного значения некоторой межмолекулярной координаты, что может проявляться возникновением в спектре прогрессий по соответствующей моде.

Вопрос о возможной роли водородной связи в формировании комплексов заслуживает особого рассмотрения. Как следует из таблицы, сдвиги спектров в комплексах с молекулами разной природы — протонодонорными спиртами, с одной стороны, и апротонными молекулами галогензамещенных метана ацетонитрилом, с другой — вполне сопоставимы. Этот результат нам представляется принципиально важным. Далее, заметное увеличение спектрального сдвига при переходе от метанола к пропанолу и далее к бутанолу указывает на существенную роль дисперсионных взаимодействий в общем спектральном сдвиге (дипольные моменты спиртов одинаковы, а удлинение алифатической цепи увеличивает сдвиг). В этой связи отметим, что для линейного алифатического радикала в нормальном бутаноле, атомы которого при образовании комплекса должны иметь в среднем меньшие расстояния до плоскости ароматического трицикла 9-CNA , нежели атомы объемной $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -группы трет-бутанола, дисперсионные взаимодействия (и сдвиг) должны быть больше, что и наблюдается на опыте. Вряд ли может вызывать сомнение и вклад ориентационных и индукционных взаимодействий, так как —C=N— группа 9-CNA несет значительный дипольный момент, а ароматическая часть имеет высокую поляризуемость. В этой связи любопытно сопоставить сдвиги, вносимые бездипольной (но обладающей высокой поляризуемостью) молекулой CCl_4 , со сдвигом для полярной CHCl_3 (см. таблицу).

Имеющиеся экспериментальные результаты позволяют, на наш взгляд, заключить, что в исследованных системах роль водородной связи в наблюдаемых спектральных сдвигах не может считаться доминирующей. Это заключение коррелирует с результатами работы [6], в которой обнаружено, что сдвиг спектра при образовании комплексов карбазола с алкил-цианидами за счет формирования водородной связи практически не изменяется при переходе к N -этилкарбазолу, т. е. при блокировании протонодонорной группы. Обратим внимание на то, что сдвиг спектра при образовании комплексов 3 -аминофталимида с H_2O и CH_3OH (систем, где принципиально имеется несколько возможных вариантов образования водородной связи) также близок к наблюдаемому для комплексов 9-CNA и составляет 344 и 355 см^{-1} [9].

Формально можно допускать, что в исследованных нами системах по каким-либо причинам (стерическим, связанным с динамикой формирования комплексов в струе или иным) водородная связь вообще не образуется. Такая возможность, однако, не может опровергнуть наше заключение об отсутствии доминирующей роли водородной связи в наблюдаемых спектральных сдвигах.

Естественно, более полная и однозначная интерпретация полученных результатов будет возможна при проведении расчетов. Учитывая боль-

шое число атомов системы, реалистичным представляется лишь феноменологический подход, базирующийся на некоторых модификациях метода атом-атомных потенциалов. К сожалению, в рамках даже таких подходов легко решаются лишь простые задачи структуры комплексов (как, например, структура и спектральные сдвиги для комплексов перилена + $(Ar)_n$ [15]). В последние годы появились подходы к учету электростатических вкладов в потенциалы взаимодействия, делающие решение задачи даже для сложных дипольных молекул возможным [16]. Приведенные в настоящей работе результаты планируются использовать как экспериментальную основу для структурных расчетов, а также для исследования влияния комплексообразования на динамику фотопроцессов в молекулах при селективном вибронном возбуждении.

Summary

The Van-der-Waals complexes of 9-CNA with the molecules of protodonor (alcohols) and aprotic (CCl_4 , $CHCl_3$, etc.) solvents have been studied using the methods of fine-structure fluorescence spectroscopy in a supersonic jet. The nature of intermolecular interactions in complexes, structural isomers, the formation of the complex-composition complexes, the progressions for the low-frequency Van-der-Waals modes are discussed.

Литература

1. Levy D. H., Wharton L., Smalley R. E. // *Acc. Chem. Res.* 1977. Vol. 10, N 1. P. 1—41.
2. Ito M. // *Vibr. Spectra and Struct. Ser. Adv.* 1986. Vol. 15. P. 1—56.
3. Babbitt R. J., Тopp M. R. // *Chem. Phys. Lett.* 1987. Vol. 135, N 3. P. 182—188.
4. Motyka A. L., Wittmeyer S. A., Babbitt R. J. et al. // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 89, N 8. P. 4586—4599.
5. Auty A. R., Jones A. C., Phillips D. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1986. Pt. 2, Vol. 82, N 8. P. 1219—1230.
6. Taylor A. G., Jones A. C., Auty A. R., et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. Vol. 131, N 6. P. 534—539.
7. Amirav A., Even U., Jortner J. // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 75, N 8. P. 3770—3793.
8. Kobayashi T., Kajimoto O. // *J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 86, N 3. P. 1118—1124.
9. Гулис И. М., Комяк А. И., Саечников К. А. и др. // *ЖПС.* 1989. Т. 50, № 5. С. 853—855.
10. Гулис И. М., Комяк А. И., Саечников К. А. и др. // *ЖПС.* 1989. Т. 50, № 3. С. 358—391.
11. Гулис И. М., Саечников К. А., Цвирко В. А. // *Вестн. БГУ. Сер. I.* 1989. № 2. С. 19—21.
12. Hirayama S. // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 85, N 12. P. 6867—6873.
13. Hirayama S., Shobatake K., Tabayashi K. // *Chem. Phys. Lett.* 1985. Vol. 121, N 3. P. 228—232.
14. Amirav A., Jortner J. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. Vol. 132, N 4, 5. P. 335—340.
15. Doxtader M. M., Gulis I. M., Schwarts S. A., et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1984. Vol. 112, N 6. P. 483—490.
16. Kettley J. C., Oram J. W., Palmer F. T., et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1987. Vol. 140, N 3. P. 286—292.