

УДК 535.37

И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников, В. А. Цвирко

**СТУПЕНЧАТОЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В СОСТОЯНИИ S_1 МОЛЕКУЛ
3-АМИНО- И 3-АМИНО-N-МЕТИЛФТАЛИМИДА**

Тонкоструктурные электронно-колебательные спектры сложных молекул, охлажденных в сверхзвуковой струе, содержат информацию как о колебательной структуре молекулы в основном и возбужденном состояниях, так и о процессах внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии (ВКП) в возбужденном состоянии [1]. Согласно общепринятой модели процесса ВКП [1, 2], все уровни состояния S_1 делятся на два класса: активные и неактивные или «темные». На активные уровни в соответствии с принципом Франка—Кондона возможен прямой оптический переход с нулевого колебательного подуровня состояния S_0 (т. е. этот подансамбль образован фундаментальными частотами и их простыми комбинациями). Неактивные уровни оптическим путем возбудить невозможно, но в результате процесса ВКП, индуцированного ангармоническим и кориолисовым взаимодействиями [3], они могут заселяться за счет переходов с оптически активных мод. Величина матричного элемента связи между уровнями состояния S_1 зависит от запаса колебательной энергии E и симметрии состояний, а также определяется величиной интеграла перекрытия [4—6]. В области промежуточных значений [2] колебательных энергий, которая характеризуется дискретным набором колебательных уровней, проявляются эффекты специфичности моды по отношению к ВКП [1, 7—9], т. е. два близких по колебательной энергии уровня могут иметь скорость ВКП, отличающуюся на порядок и более. Так, в работе [10] при исследовании внутримолекулярной динамики молекул перилена, охлажденных в сверхзвуковой струе, авторами отмечено, что для обертонов частоты 353 см^{-1} и комбинирующих с ней частот скорость ВКП меньше, чем для фундаментальных частот при близких значениях колебательной энергии. В работе [6] для ван-дер-ваальсовского комплекса перилена с нафталином отмечена та же закономерность для фундаментальных частот 540 и 550 см^{-1} и обертона $2 \times 353\text{ см}^{-1}$, хотя последний на 150 см^{-1} выше по энергии. Кроме того, установлена связь уровней 540 и 550 см^{-1} с уровнем 353 см^{-1} , которая проявляется незначительным вкладом флуоресценции с уровня 353 см^{-1} в структуру спектра флуоресценции при возбуждении уровней 540 и 550 см^{-1} . В работах [11, 12] для транс-стильбена показано, что селективность мод по отношению к ВКП может проявляться в области колебательных энергий $>1000\text{ см}^{-1}$. Так, для уровней 1246 и 1249 см^{-1} скорости ВКП отличаются в два раза, что объясняется различной величиной матричного элемента связи между уровнями состояния S_1 .

В данной работе исследуются процессы ВКП в молекулах производных фталимида (3-аминофталимид (3-АФ) и 3-амино-N-метилфталимид (3-АНМФ)). Понимание механизмов этих процессов в возбужденных

вибронных состояниях изолированных молекул позволит в дальнейшем перейти к рассмотрению процессов колебательного взаимодействия в возбужденных состояниях ван-дер-ваальсовских комплексов, которые представляют собой идеальные модельные системы для исследования механизмов межмолекулярных взаимодействий и их влияния на динамику фотопроцессов в сложных молекулах.

Как известно [13], электронный переход в ряде производных фталимида приводит к существенному изменению в распределении электронной плотности. В результате в вибронных спектрах 3-АФ и 3-АНМФ наблюдаются четко выраженные длинные прогрессии по частоте $\alpha=211$ и 203 см^{-1} соответственно [14, 15]. Указанное обстоятельство позволяет провести анализ распределения интенсивностей в спектрах флуоресценции в рамках адиабатического, гармонического и франк-кондоновского приближений. Отступления от теоретически рассчитанного распределения интенсивностей линий в прогрессиях укажут на существование взаимодействий, вызывающих процессы ВКП в возбужденных вибронных состояниях. В работе [15] показано, что для 3-АФ теоретически рассчитанное распределение интенсивностей линий в прогрессиях в спектрах флуоресценции полностью совпало с экспериментальным как при возбуждении частотой ν_{00} , так и частотой $\nu_{00}+\alpha$, что явилось подтверждением применимости приближений (адиабатическое, кондоновское, гармоническое), в рамках которых справедливо выражение (2) из [15], и позволило сделать вывод об отсутствии колебательного перераспределения за время жизни возбужденного состояния при селективном заселении уровня с $E_{\text{гол}}=211\text{ см}^{-1}$.

Экспериментальная установка описана в работах [15, 16]. Возбуждение осуществлялось перестраиваемым излучением, представляющим суммарную частоту синхронно накачиваемого струйного лазера на красителе (P-6G) и основную частоту лазера накачки (АИГ: Nd^{3+}) с непрерывной накачкой и пассивной синхронизацией мод. Спектральная ширина излучения 2 см^{-1} . Регистрация осуществлялась в режиме счета фотонов. Образцы (3-АФ и 3-АНМФ) нагревались до температуры 200°C . Диаметр сопла 200 мкм , возбуждающий луч проходил в 7 мм от сопла. В качестве газа-носителя использовался аргон.

В табл. 1 представлены частоты и интенсивности линий в спектрах возбуждения и флуоресценции 3-АНМФ. В графе α приведены доли интенсивности отдельной линии из группы близко расположенных по отношению к общей интенсивности группы. Фигурными скобками в первой колонке таблицы отмечены группы линий, которые в спектре флуоресценции представлены одной уширенной линией (разрешение монохроматора 11 см^{-1}). Процедура расчета долей интенсивностей для линий, принадлежащих прогрессиям, которые в спектре флуоресценции переналожены с другими линиями, та же, что и в работе [15]. Спектр возбуждения 3-АНМФ качественно подобен спектру 3-АФ. Аналогом прогрессиеобразующей частоты $\alpha=211\text{ см}^{-1}$, наблюдающейся в спектре 3-АФ, здесь является частота $\alpha=203\text{ см}^{-1}$. Анализ распределения интенсивностей полос в прогрессии по частоте α в спектрах флуоресценции 3-АНМФ, выполненный аналогично [15] с использованием соотношения (2) из [15], показал, что параметр y^2 , описывающий отклонение от равновесного значения нормальной координаты колебания α , также равен 1,4, т. е. совпадает со значением, полученным ранее для 3-АФ. Так же, как и для 3-АФ, в спектрах флуоресценции наблюдается хорошее соответствие между экспериментальным и теоретическим распределением интенсивностей для частот возбуждения ν_{00} и $\nu_{00}+\alpha$.

В табл. 2 представлены теоретические и экспериментальные результаты распределения интенсивностей для 3-АФ и 3-АНМФ при селективном возбуждении в полосы ν_{00} , $\nu_{00}+\alpha$, $\nu_{00}+2\alpha$. Результаты $I_{\nu', \nu''}$ для 3-АФ при возбуждении в ν_{00} и $\nu_{00}+\alpha$ взяты из работы [15]. Значения экспериментальных и расчетных интенсивностей при $\nu_{\text{возб}}=\nu_{00}$ и $\nu_{00}+\alpha$

Таблица 1. Частоты $\Delta\nu = \nu - \nu_{00}$ и интенсивности линий в спектрах 3-АНМФ

Спектр возбуждения			Спектр флуоресценции ($\nu_{\text{возб}} = \nu_{00} = 26346 \text{ см}^{-1}$)			
$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	α	отношение	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{эксп}}$	отношение	$I_{\text{расч}}$
0		0—0	0	1	0—0	(1)
203		a	200	1,4	a	1,4(a)
273		h	274	0,3	h	(0,3)
330		n				
390	0,16	b			b(0,18)	(0,18)
404	0,84	2a	398	1,1	2a(0,92)	0,98(2a)
450	0,29	c			c(0,17)	(0,17)
456	0,17	c'	464	0,6	c'(0,1)	(0,1)
474	0,54	a+h			a+h(0,3)	0,42
531		a+n				
576		e	581	0,9	e	(0,9)
591	0,36	a+b	596	0,8	a+b(0,3)	0,25
605	0,64	3a			3a(0,5)	0,46(3a)
630		d				
652	0,36	a+c			a+c(0,25)	0,24(a+c)
658	0,38	a+c'	650	0,7	a+c'(0,27)	0,14(a+c')
675	0,27	2a+h			2a+h(0,19)	0,29(2a+h)
719		b+n				
730		2a+n	731	0,2		(0,2)
746						
764						
776	0,79	a+e			a+e(1,1)	1,26
791	0,21	2a+b	780	1,4	2a+b(0,29)	0,18
803	0,4	f			f(0,16)	(0,16)
814	0,6	4a	795	0,4	4a(0,24)	0,16(4a)
828						
833						
843	0,23					
848	0,26	2a+c			2a+c(0,16)	0,17
856	0,25	2a+c'	857	0,6	2a+c'(0,15)	0,1
861	0,17					
870	0,09					
880		3a+h			3a+h	0,14

вполне удовлетворительно совпадают. В то же время обращает на себя внимание резкое несовпадение расчетных и экспериментальных результатов в распределениях интенсивностей линий в прогрессиях для обоих соединений при возбуждении на уровень с $E_{\text{кол}} = 2a$ (см. табл. 2). Вполне естественно объяснить такое несовпадение «включением» процессов ВКП для уровня с $E_{\text{кол}} = 2a$. Рассматриваемая энергетическая область ($400\text{--}425 \text{ см}^{-1}$) относится к области низких значений колебательных энергий, в которой процессы ВКП обычно не наблюдаются [2]. Однако обе молекулы содержат по аминокгруппе, а 3-АНМФ — также метильную группу, которые могут совершать «мягкие» торсионные колебания. В работе [17] показано, что в результате замещения атома фтора метильной группой в молекуле фторбензола скорость ВКП увеличивается на два порядка и понижается уровень значений $E_{\text{кол}}$, с которых начинается процесс ВКП. Этот процесс связывают с появлением дополнительных неактивных («темных») уровней в состоянии S_1 , индуцируемых метильной группой, совершающей торсионные колебания.

Отметим, что приведенные нами измерения времен затухания флуоресценции τ_f 3-АНМФ при селективном возбуждении различных колебательных уровней, вплоть до $E_{\text{кол}} = 856 \text{ см}^{-1}$, дали весьма близкие значения τ_f , лежащие в пределах $10\text{--}14 \text{ нс}$ (за исключением уровня с $E_{\text{кол}} = 776 \text{ см}^{-1}$, для которого $\tau_f = 8,7 \text{ нс}$). Указанный результат позволяет

заклучить, что в исследуемом диапазоне $E_{\text{кол}}$ ВКП не приводит к заметному изменению вероятностей безызлучательных переходов.

Проанализируем вопрос о механизме ВКП с уровня $E_{\text{кол}}=2a$ подробнее. Формально ВКП может быть представлено схемой: $E_{\text{кол}}=2a \rightarrow \Sigma v'_i$, где «темные» состояния $\Sigma v'_i$ могут реализоваться различными наборами частот v'_i , большинство из которых представляют собой низкочастотные колебания. Если допустить, что указанные наборы низкочастотных колебаний в основном не содержат мод, имеющих сколь-

Таблица 2. Теоретическое и экспериментальное распределения интенсивностей полос в спектрах флуоресценции 3-АФ и 3-АНМФ при селективном возбуждении на уровнях ν_{00} , $\nu_{00}+a$ и $\nu_{00}+2a$ состояния S_1

$E_{\text{кол}}$	$E_{\text{кол}} \rightarrow \nu''$	$I_{\nu' \nu''}/I_{00}$ (теор)	$I_{\nu' \nu''}^{\text{эксп}}/I_{00}$	
			3-АФ	3-АНМФ
0	0—0	1	1	1
	0— a	1,4	1,4	1,4
	0— $2a$	0,98	1	0,9
	0— $3a$	0,46	0,5	0,5
	0— $4a$	0,16	0,25	0,24
a	a —0	1	1	1
	a — a	0,12	0,15	0,2
	a — $2a$	0,18	0,2	0,3
	a — $3a$	0,6	0,44	0,32
	a — $4a$	0,55	0,35	0,42
$2a$	$2a$ —0	1	1 (1)*	1 (1)
	$2a$ — a	0,26	1,23 (1,2)	0,53 (0,4)
	$2a$ — $2a$	2,74	0,72 (1)	1 (1,1)
	$2a$ — $3a$	0,09	0,26 (0,23)	0,45 (0,2)
	$2a$ — $4a$	1,27	0,9 (1,1)	0,42 (0,7)

* Расчетные значения интенсивностей линий в прогрессиях с учетом процессов ВКП. Метод расчета описан в тексте статьи.

нибудь существенную величину франк-кондоновского фактора для перехода $\nu'_i \rightarrow 0$ (а из спектра возбуждения видно, что при $E_{\text{кол}} < 400 \text{ см}^{-1}$ только переходы с участием частот a , h , n и b имеют заметные интенсивности, причем для h , n и b существенно слабее, чем для a), то переходы с испусканием из конечных для процесса ВКП состояний («релаксированное излучение» [2]) будут происходить по схеме, диктуемой принципом Франка—Кондона: $\nu_{00} + \Sigma \nu'_i \rightarrow \Sigma \nu'_i + \Sigma \nu''_h$, где $\Sigma \nu'_i$ — набор тех же мод для основного состояния, что и ν'_i для возбужденного, а ν''_h — некоторые моды, активные в переходах $0 \rightarrow \nu''_h$. Иными словами, в пренебрежении дефектами частот ($\nu'_i \approx \nu''_i$) спектр релаксированного излучения по распределению интенсивностей будет подобен спектру флуоресценции из состояния с $E_{\text{кол}}=0$. Базируясь на этих известных соображениях, можно было бы попытаться смоделировать экспериментально наблюдаемые распределения интенсивностей в спектрах 3-АФ и 3-АНМФ как результат суперпозиции расчетных спектров для переходов с уровней $E_{\text{кол}}=2a$ и $E_{\text{кол}}=0$. Однако нетрудно убедиться, что экспериментально наблюдаемое соотношение интенсивностей (в частности, большую интенсивность перехода, соответствующего по частоте переходу $2a \rightarrow a$, см. табл. 2) такой простой суперпозицией получить нельзя, так как в отрелаксированном спектре отсутствуют переходы с частотой, большей ν_{00} .

С другой стороны, если допустить, что в процессе ВКП существует значительная вероятность заселения уровней $\Sigma v_i'$, содержащих частоту a (являющуюся активной), то спектр излучения с таких уровней будет подобен спектру флуоресценции из состояния с $E_{\text{кол}}=a$. В рамках такого предположения экспериментально наблюдаемое распределение интенсивностей легко моделируется в виде суперпозиции трех спектров (с $E_{\text{кол}}=0, a$ и $2a$), взятых с весами 0,08; 0,4 и 0,5 для 3-АНМФ и 0; 0,75 и 0,25 для 3-АФ. Нетрудно убедиться, что весьма специфический характер распределения интенсивностей в экспериментальном спектре оставляет мало свободы для произвола в варьировании указанных весов (веса рассчитывались методом наименьших квадратов, соответствующие этим весам значения интенсивностей для смоделированного спектра даны в скобках в табл. 2). Таким образом, приходим к заключению, что для интерпретации спектра флуоресценции с уровня $E_{\text{кол}}=2a$ необходимо привлечь модель, включающую ступенчатую релаксацию с сохранением энергии одного кванта частоты a ; при этом, как следует из значений обсуждавшихся весов, этот процесс в нашем случае характеризуется большей вероятностью, чем процесс преобразования состояния с $E_{\text{кол}}=2a$ в состояние, не содержащее активного кванта. На первый взгляд, этот момент может показаться неожиданным, так как очевидно, что гибридные состояния, содержащие определенную моду a , составляют малый подансамбль от общего набора «темных» состояний, удовлетворяющих соотношению $\Sigma v_i' = E_{\text{кол}}$. Если, однако, принять во внимание, что ВКП управляется наряду с плотностью конечных состояний также франк-кондоновским фактором, можно предположить, что определяющим в общем вероятностном балансе процесса является сниженный запрет на изменение одного (вместо двух) колебательного кванта a .

Приводимое рассмотрение полностью коррелирует с экспериментальными результатами работ [6, 10] в том плане, что энергия, сосредоточенная на фундаментальной частоте (один квант), перераспределяется с большей вероятностью, чем энергия, сосредоточенная на обертонах и составных частотах.

В заключение отметим, что предложенная модель может применяться и для объяснения процессов ВКП в ван-дер-ваальсовых комплексах, где в роли «темных» выступают состояния, включающие низкочастотные ван-дер-ваальсовские моды комплекса. Этот вывод подтверждается и результатами работы [6], в которой исследованы процессы ВКП в ван-дер-ваальсовых комплексах перилена с нафталином.

Summary

Based on the analysis of the intensity distribution of lines in progressions, it has been shown that at excitation of two quanta of vibrational frequency a the process of intramolecular redistribution of vibrational energy for the molecules of 3-amino- and 3-amino-N-methylphthalimide, cooled in a supersonic free jet, could occur in «stepwise», i. e. with the energy retention of one quantum. A model of the vibrational interaction in a system of levels of the state S_1 has been proposed.

Литература

1. Amirav A., Horwitz C., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88, N 5. P. 3092—3110.
2. Amirav A., Jortner J. // Stochasticity and Intramol. Redistribut. Energy: Proc. NATO Adv. Res. Workshop, Orsay, June 23—July 4, 1986. Dordrecht e. a. 1987. P. 171—184.
3. Amirav A., Jortner J. // Chem. Phys. 1988. V. 124, N 1. P. 163—175.
4. Ewing G. E. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91, N 18. P. 4662—4671.
5. Fourmann B., Jowvet C., Tramer A. et al. // Chem. Phys. 1985. V. 92, N 1. P. 25—42.
6. Motyka A. L., Wittmeyer S. A., Babbitt R. J. et al. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89, N 8. P. 4586—4599.

7. Kaziska A. J., Topp M. R. // Chem. Phys. Let. 1991. V. 180, N 5. P. 423—430.
8. Tanaka F., Yamashita S., Hirayama S. et al. // Chem. Phys. 1989. V. 131, N 1-2. P. 435—442.
9. Kaziska A. J., Wittmeyer S. A., Motyka A. L. et al. // Chem. Phys. 1989. V. 154, N 3. P. 199—206.
10. Schwartz S. A., Topp M. R. // Chem. Phys. 1984. V. 86, N 3. P. 245—255.
11. Felker P. M., Zewail A. H. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88, N 25. P. 6106—6108.
12. Felker P. M., Lambert W. R., Zewail A. H. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82, N 7. P. 3003—3010.
13. Бахшиев И. Г. // Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972.
14. Asimov M., Ernstring N. P. // J. Lumin. 1983. V. 28, N 1. P. 119—121.
15. Гулис И. М., Комяк А. И., Саечников К. А. и др. // ЖПС. 1989. Т. 50, № 3. С. 385—391.
16. Гулис И. М., Саечников К. А., Цвирко В. А. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 1989. № 2. С. 19—21.
17. Longfellow R., Parmenter C. S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988. V. 84, N 9. P. 1499—1510.

Белорусский государственный университет,
Минск

Поступила 21.09.92.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ