

Ж  
У  
Р  
Н  
А  
Л

ПРИКЛАДНОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ

ОТДЕЛЬНЫМ ОТТИСКОМ

6

НОЯБРЬ-ДЕКАБРЬ

1995

ТОМ 62

ФОТОФИЗИКА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ  
СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ

И. М. Гулис \*; А. И. Комяк, К. А. Саечников

УДК 535.37

*Белорусский государственный университет,  
220050, Минск, просп. Ф. Скорины, 4**(Поступила 6 декабря 1994)*

The paper presents the results obtained during the investigations into spectroscopic manifestations of the intermolecular interactions in Van der Waals complexes of complex molecules (derivatives of phthalimide and anthracene, perylene) with molecules (atoms) of various types (inert gases, polar and nonpolar molecules). The association of the structure of the complexes and of their spectral shifts as well as the complexing effect on radiationless transitions are analyzed.

*Ключевые слова: сложные молекулы, ван-дер-ваальсовый комплекс, сверхзвуковая струя.*

Один из новых мощных методов в спектроскопии сложных молекул — метод получения тонкоструктурных электронно-колебательных спектров, основанный на охлаждении молекул путем адиабатического расширения газа в сверхзвуковой струе и предоставляющий уникальные возможности для исследования широкого круга фотофизических процессов в изолированных сверххолодных молекулах и ван-дер-ваальсовских комплексах (ВдВК) сложных органических молекул с простыми молекулами (типа молекул растворителей) [1—4]. Такие комплексы являются исключительно удобными модельными объектами для изучения межмолекулярных взаимодействий (ММВ) и позволяют получать информацию, извлечение которой из спектроскопических характеристик более сложных систем (сложные молекулы в растворе) существенно затруднено. В настоящей работе содержится обзор как полученных ранее [5—7], так и более поздних результатов исследования спектроскопических проявлений ММВ в ВдВК сложных молекул (производные фталимида и антрацена, перилена) с молекулами (атомами) различного типа (инертными газами, полярными и неполярными молекулами). Анализируются структура комплексов, спектральные сдвиги при формировании комплексов (аналог сольватохромных сдвигов), влияние комплексообразования на безызлучательные переходы. Сведения о методических особенностях постановки экспериментов по спектроскопии в сверхзвуковой струе содержатся в работе [8].

Информация о структуре ВдВК и о связи спектральных сдвигов со структурой комплексов необходима для анализа спектров в сверхзвуковых струях (в струе, как правило, присутствуют как свободные молекулы исследуемого вещества, так и комплексы различного состава и структуры, т. е. и в химическом, и в спектроскопическом аспектах объект гетерогенен). Однако более существенно то, что анализ связи спектральных сдвигов со структурой дает ценную информацию о механизмах ММВ, ответственных как за формирование ВдВК, так и за его спектроскопические проявления.

В работе [9] решалась задача анализа и описания сдвигов спектров поглощения (возбуждения флуоресценции) при формировании ВдВК неполярной молекулы (перилена) с различным числом атомов аргона. Отметим, что такого рода спектральные сдвиги могут рассматриваться как аналоги сольватохромных сдвигов при переводе молекулы из газовой фазы в раствор. В то же время возможность получения тонкоструктурных электронно-колебательных спектров молекул и комплексов, характеризующихся ширинами линий вибронных переходов  $1-2 \text{ см}^{-1}$ , резко повышает экспериментальную точность определения величины сдвига частоты  $0-0$ -перехода и тем самым позволяет с соответствующей точностью проводить сопоставление экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов, выполняемых в рамках определенных моделей. В свою очередь такое сопоставление служит как критерием для оценки адекватности моделей, так и основой для интерпретации спектров комплексов с различной пространственной структурой. Пространственная конфигурация комплексов, энергии состояний и сдвиги рассчитывались методом атом-атомных потенциалов. Привязка расчетных значений сдвигов к экспериментальным проводилась только для комплекса перилена с одним атомом аргона; для комплексов с числом атомов аргона от двух до пяти различной пространственной конфигурации при этом достигалось согласование расчетных и экспериментальных значений сдвигов с точностью  $1-4 \text{ см}^{-1}$ . Расчетные энергии связи в основном состоянии  $U_g$  и возбужденном  $U_e$ , расчетные и экспериментальные сдвиги для комплексов с различным числом атомов аргона приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание возможность убедительной идентификации комплексов, содержащих одинаковое количество атомов лиганда (аргона), но отличающихся пространственной структурой (например, комплекса, обозначенного  $P-Ar_2(2,0)_{cis}$ , где оба атома аргона находятся по одну сторону от плоскости молекулы; и комплекса  $P-Ar_2(1,1)_{trans}$ , в котором атомы аргона расположены по разные стороны от плоскости).

Решена также и более сложная задача описания спектральных сдвигов при формировании ВдВК полициклических молекул с различными квазиточечными лигандами (ряд лигандов, включающий атомы инертных газов и метан). Подход базируется на моделировании ароматической молекулы как части решетки графита (т. е. учитывается в отличие от более ранних работ [9-14] неточность молекулы). Он позволяет использовать в качестве параметров для расчета известные из экспериментов по сорбции инертных газов на графите значения равновесных расстояний адсорбированный атом — плоскость решетки, а также энергии связи. Показано, что для корректного описания спектральных сдвигов, определяемых в данных системах дисперсионными взаимо-

Таблица 1. Энергии связи и сдвиги спектров в комплексах перилен —  $Ar_n$ 

Комплекс	$-U_g, \text{ см}^{-1}$	$-U_e, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{К}}^{\text{расч}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{К}}^{\text{эксп}}, \text{ см}^{-1}$
$P-Ar_1(1,0)$	544,3	595,3	(-51)	-51
$P-Ar_2(2,0)_{cis}$	1087,6	1175,3	-88	-92
$P-Ar_2(1,1)_{trans}$	1094,2	1195,9	-102	-101
$P-Ar_3(3,0)$	1716,4	1836,6	-120	-120
$P-Ar_3(2,1)$	1640,6	1779,3	-139	-142
$P-Ar_4(3,1)$	2272,5	2443,1	-171	-170
$P-Ar_4(2,2)$	2189,6	2365,2	-176	-182
$P-Ar_5(3,2)$	2822,1	3030,0	-208	-211

действиями, необходим учет изменений равновесных расстояний лиганда от плоскости молекулы при электронном возбуждении (которые берутся либо из данных по вращательным спектрам комплексов, либо из соотношений интенсивностей линий в прогрессиях по ван-дер-ваальсовским модам), а также изменений потенциалов ионизации как в ряду лигандов, так и при электронном возбуждении. В результате получено соответствие расчетных сдвигов экспериментально наблюдаемым для комплексов бензола, перилена и тетрацена с квазиточечными лигандами с точностью 1—3 см<sup>-1</sup> (табл. 2), в то время как имеющиеся в литературе попытки описания дают расхождения расчета с экспериментом до 40 см<sup>-1</sup> [11].

При переходе к более сложным системам, включающим полярную сложную молекулу и молекулярный лиганд, картина формирования спектральных сдвигов существенно усложняется. Экспериментально исследованы спектральные сдвиги при образовании комплексов производных антрацена с рядом полярных и неполярных лигандов (спиртов, галогензамещенных углеводородов, воды, аммиака, ацетонитрила, аргона) [6]. В частности, для полярной молекулы 9-цианоантрацена показано, что сдвиги спектров низкочастотные и лежат в диапазоне 50—450 см<sup>-1</sup> (табл. 3). Ряд линий в спектрах поглощения исследованных систем интерпретированы как отвечающие 0—0-переходам комплексов сложного состава, включающих, например, в качестве лигандов молекулу растворителя и один или несколько атомов аргона. Получены

Таблица 2. Сдвиги спектров при образовании комплексов бензола (В), перилена (Р), тетрацена (Т) с лигандами

Лиганд	$\Delta z_x^B, \text{ \AA}$	$\Delta \nu_x^{BP}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta \Delta \nu_x^B, \text{ см}^{-1}$	$\Delta \nu_x^{PP}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta \Delta \nu_x^P, \text{ см}^{-1}$	$\Delta \nu_x^{TP}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta \Delta \nu_x^T, \text{ см}^{-1}$
He	-0,014	1,81	-0,49	-6,0	0,2	1,9	—
Ne	-0,040	-3,07	-0,20	-11,9	-0,8	-6,1	-2,0
Ar	-0,060	(-21,02)	(0)	(-51)	(0)	(-41,7)	(0)
Kr	-0,069	-33,99	-0,59	-75,8	0,6	-66,6	0,5
Xe	-0,079	(-53,67)	(0)	(-116,7)	(0)	(-110,1)	(0)
Метан	-0,070	-36,80	-3,20	-81,1	0,9	-71,7	-3,7

Примечание.  $\Delta z_x$  — изменение равновесного расстояния от плоскости молекулы до атома лиганда при электронном возбуждении;  $\Delta \nu_x^{BP}$ ,  $\Delta \nu_x^{PP}$ ,  $\Delta \nu_x^{TP}$  — расчетные сдвиги спектров для комплексов бензола, перилена, тетрацена соответственно;  $\Delta \Delta \nu_x$  — разность расчетного и экспериментального сдвигов.

Таблица 3. Сдвиги частот 0—0-переходов при образовании комплексов с 9-цианоантраценом

Растворитель	Сдвиг, см <sup>-1</sup>	Растворитель	Сдвиг, см <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O	284	2·NH <sub>3</sub>	401
CH <sub>3</sub> OH	316	Ar	47
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	315, 322	2Ar	90
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	347, 356, 432	3Ar	128
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	447, 456	4Ar	165
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH	350	<i>Сложные комплексы</i>	
CCl <sub>4</sub>	238, 273	H <sub>2</sub> O + Ar	284+44
CHCl <sub>3</sub>	345, 379, 395	H <sub>2</sub> O + (Ar) <sub>2</sub>	284+86
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	242, 259, 296, 313	H <sub>2</sub> O + (Ar) <sub>3</sub>	284+119
CH <sub>3</sub> CN	318, 340, 362	CH <sub>3</sub> OH + Ar	316+40
NH <sub>3</sub>	203	NH <sub>3</sub> + Ar	203+45

Таблица 4. Сдвиги спектров при образовании комплексов 3-аминофталимида

Лиганд	$\Delta\nu^{\text{ЭКСП}}$ , см <sup>-1</sup>	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	$\Delta\nu_d$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu^{\text{ЭКСП}} - \Delta\nu_d$ , см <sup>-1</sup>	$\mu$ , D
Ar	-51	1,63	-51	0	0
H <sub>2</sub> O	-344	1,45	-50	-295	1,84
CH <sub>3</sub> OH	-355	3,20	-100	-255	1,70
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-40, -157	7,00	-220	+180, +60	2,80
NH <sub>3</sub>	-22	2,20	-80	+60	1,50
CH <sub>3</sub> CN	+94	4,30	-135	+230	3,90

Примечание.  $\alpha$ ,  $\mu$  — поляризуемости и дипольные моменты лигандов.

экспериментальные свидетельства существования структурных изомеров комплексов. Показано, что их относительные концентрации определяются условиями формирования комплексов в сверхзвуковой струе. На основании результатов анализа величин сдвигов при образовании комплексов с неполярными и полярными лигандами (протонными и апротонными) сделано заключение, что в формировании спектральных сдвигов универсальные межмолекулярные взаимодействия играют определяющую роль. Этот вывод согласуется с результатами недавних работ Н. Г. Бахшиева [15, 16], в которых предложена модель описания спектральных сдвигов в ВдВК и с использованием экспериментальных результатов по сдвигам для комплексов 9-цианоантрацена продемонстрирована корреляция величин сдвигов с молекулярными параметрами лигандов — поляризуемостью и дипольным моментом.

Определены спектральные сдвиги при формировании комплексов 3-аминофталимида с аргоном, водой, метанолом, ацетоном, аммиаком, ацетонитрилом (табл. 4). Как оказалось, для исследованного набора лигандов спектральные сдвиги не описываются моделью [16], базирующейся на представлениях о формировании в основном состоянии ориентационно-упорядоченного комплекса и предсказывающей рост величины красного сдвига с увеличением поляризуемости и дипольного момента лиганда. В частности, для ацетона и аммиака красные сдвиги аномально малы, а для ацетонитрила, имеющего наибольший дипольный момент, сдвиг оказывается синим. Предложена качественная модель, позволяющая объяснить экспериментальные результаты на базе представлений о возможности формирования в основном состоянии комплексов, в которых дипольная молекула лиганда ориентирована относительно дипольной сложной молекулы таким образом, что ориентационная энергия существенно превышает минимальное значение, соответствующее параллельной ориентации дипольных моментов молекул-партнеров, и может быть даже положительной (условно такие комплексы названы ориентационно-напряженными). Возможность формирования ориентационно-напряженных комплексов вытекает из соотношения величин энергии дисперсионного и ориентационного взаимодействия в основном состоянии. Энергия дисперсионного взаимодействия примерно на порядок превышает величину оцениваемой с использованием соотношений работы [16] компоненты спектрального сдвига  $\Delta\nu_d$  (см. табл. 4), обусловленной дисперсионными взаимодействиями. В результате для ряда комплексов она оказывается существенно выше энергии ориентационного взаимодействия в основном состоянии, и структура комплекса определяется в первую очередь дисперсионными взаимодействиями. Приведенные в табл. 4 величины  $\Delta\nu^{\text{ЭКСП}} - \Delta\nu_d$  представляют собой оценки ориентационных компонент

спектральных сдвигов, которые, как следует из таблицы, могут иметь положительный знак, т. е. отвечать обсуждаемым ориентационно-напряженным структурам.

Метод получения тонкоструктурных спектров путем охлаждения молекул (комплексов) в сверхзвуковой струе открывает новые возможности для исследования механизмов процессов, преобразования энергии в возбужденных электронно-колебательных состояниях. В частности, путем селективного возбуждения системы на определенные колебательные подуровни первого синглетно-возбужденного электронного состояния с последующим измерением квантового выхода флуоресценции или времени затухания извлекается информация о зависимостях вероятностей безызлучательных переходов от запаса колебательной энергии [17—20]. С другой стороны, изменения квантовых выходов флуоресценции с селективно-заселяемых вибронных уровней, имеющие место при формировании комплекса сложной молекулы с некоторым лигандом, несут информацию о механизмах влияния комплексообразования (ММВ) на вероятности безызлучательных переходов. Такого рода исследования, проведенные для комплексов производных антрацена (9,10-дибром-, 9,10-дихлор-, 9-цианоантрацен) с аргоном и рядом молекулярных лигандов [21—24], позволили сделать заключение о разнообразии механизмов влияния комплексообразования на вероятности интеркомбинационной конверсии. Установлено, что в зависимости от запаса колебательной энергии преобладающими оказываются те или иные механизмы. Так, в частности, в области малых значений колебательной энергии (до  $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) существенно изменение за счет неидентичного сдвига уровней синглетной и триплетной подсистем резонансных условий для интеркомбинационной конверсии. В результате в области, где плотность колебательных подуровней невелика, изменения квантовых выходов при комплексообразовании носят нерегулярный характер (может наблюдаться «случайное» увеличение либо уменьшение выхода). В области больших значений колебательной энергии, приближающихся либо превышающих энергию диссоциации комплекса, имеет место рост квантовых выходов при комплексообразовании. Ответственными за снижение вероятности безызлучательного перехода в этом диапазоне могут быть два механизма: колебательная преддиссоциация комплекса, приводящая к снижению запаса колебательной энергии сложной молекулы, а также преобразование части внутримолекулярной колебательной энергии в энергию межмолекулярных ван-дер-ваальсовских колебаний.

Предложен и обоснован механизм влияния комплексообразования на вероятности безызлучательных переходов, заключающийся в индуцированном ван-дер-ваальсовскими модами колебательном перераспределении, который приводит к трансформации исходно возбуждаемых оптически активных (в электронно-колебательном переходе с нулевого колебательного подуровня основного состояния) состояний в оптически неактивные («темные», состояния), характеризующиеся повышенной вероятностью безызлучательного перехода на колебательные уровни триплетной подсистемы. Наблюдаемое для 9-цианоантрацена снижение квантовых выходов при комплексообразовании объясняется именно этим механизмом, что убедительно подтверждается имеющимися данными по сокращению длительности флуоресценции 9-цианоантрацена при переходе от холодной струи к парам [20], т. е. к условиям, при которых в возбужденном состоянии оказываются заселенными уровни, оптически неактивные в переходе с нулевого колебательного подуровня основного состояния.

В заключение отметим, что в ближайшие годы следует ожидать резкого расширения масштабов спектроскопических исследований с использованием метода охлаждения молекул и надмолекулярных систем в сверхзвуковой струе. Основой для этого является как потенциал метода в решении фундаментальных проблем спектроскопии, фотофизики, молекулярной физики, так и возможности его применения в решении важных прикладных задач: высокоселективного анализа сложных газовых смесей, лазерного разделения изотопов, лазерной фотохимии и др.

### Список цитируемой литературы

1. R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy. *Acc. Chem. Res.*, **10** (1977) 139
2. D. H. Levy, L. Wharton, R. E. Smalley. *Acc. Chem. Res.*, **10** (1977) 1
3. D. H. Levy. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **31** (1980) 197
4. A. H. Zewail. *Laser Chem.*, **2** (1983) 55
5. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников, В. А. Цвирко. *ЖПС*, **50** (1989) 385
6. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников, В. А. Цвирко. *ЖПС*, **50** (1989) 853
7. И. М. Гулис, К. А. Саечников. *Вестн. АН БССР, сер. физ.-мат. наук*, № 6 (1989) 63
8. И. М. Гулис, К. А. Саечников, В. А. Цвирко. *Вестн. БГУ, сер. 1, № 2* (1989) 19
9. M. M. Doxtader, I. M. Gulis, S. A. Schwartz et al. *Chem. Phys. Lett.*, **112** (1984) 483
10. J. C. Kettlely, T. F. Palmer, J. P. Simons et al. *Chem. Phys. Lett.*, **126** (1986) 107
11. S. Leutwyler. *Chem. Phys. Lett.*, **107** (1984) 284
12. E. Shalev, N. Ben-Horin, J. Jortner. *Chem. Phys. Lett.*, **177** (1991) 161
13. S. Leutwyler, J. Jortner. *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 5558
14. J. C. Kettlely, J. W. Oram, T. F. Palmer, J. P. Simons. *Chem. Phys. Lett.*, **140** (1987) 286
15. Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **71** (1991) 948
16. Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **72** (1992) 371
17. S. Hirayama, K. Shobatake, K. Tabayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **121** (1985) 228
18. A. Amirav, J. Jortner. *Chem. Phys. Lett.*, **132** (1986) 335
19. A. Amirav, C. Horwitz, J. Jortner. *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 3092
20. S. Hirayama. *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 6867
21. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников. *ЖПС*, **56** (1992) 793
22. И. М. Гулис, К. А. Саечников. *Тез. докл. Междунар. конф. «Современные проблемы лазерной физики и спектроскопии»*, Гродно (1993) 130
23. В. Л. Шаповалов, А. Б. Демяшкевич, М. Г. Кузьмин. *ЖПС*, **33** (1980) 1111
24. J. N. Demas, A. W. Adamson. *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 2463