

Ж

У

Р

Н

А

Л

ПРИКЛАДНОЙ (СПЕКТРОСКОПИИ)

РЕПОЗИТОРИЙ БГУФ

2

МАРТ-АПРЕЛЬ

1997

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛАХ И ИХ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ КОМПЛЕКСАХ

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

УДК 535.37

*Белорусский государственный университет,
220050, Минск, просп. Ф. Скорины, 4**(Поступила 12 февраля 1996)*

Показано, что при образовании охлажденных в сверхзвуковой струе ван-дер-ваальсовских комплексов полярных молекул 9-СНА, 3-АФ, 3-АНМФ с молекулами воды имеют место отчетливые проявления эффектов изотопозамещения в молекуле лиганда, выражающиеся в сдвигах частот 0—0-переходов на 5—7 см⁻¹, а также в изменениях частот внутримолекулярных колебаний. Для аминозамещенных фталимидов установлены спектроскопические эффекты при изотопозамещении атомов аминогруппы. Предложен и обоснован новый механизм влияния изотопозамещения на частоты электронных переходов, не сводящийся к известному (реализующемуся через изменения значений нулевой колебательной энергии), а имеющий в своей основе изменения в распределении зарядовой плотности в молекуле.

Ключевые слова: сложная молекула, ван-дер-ваальсовский комплекс, сверхзвуковая струя, изотопическое замещение.

Исследование спектроскопических характеристик охлажденных в сверхзвуковой струе сложных органических молекул и их ван-дер-ваальсовских комплексов (ВдВК) с атомами и молекулами лигандами позволяет получать информацию о механизмах межмолекулярных взаимодействий, ответственных за формирование ВдВК, их структуре и процессах преобразования энергии в вибронно-возбужденных состояниях. Следует ожидать, что существенная дополнительная информация может быть получена при использовании подхода, широко распространенного в колебательной спектроскопии — метода изотопического замещения. При этом исследование структурных электронно-колебательных спектров изолированных сверххолодных молекул и ВдВК позволяет получать не только частоты колебаний для изотопозамещенных молекул, но и информацию о влиянии изотопозамещения на электронные состояния и их динамику. Исследование эффекта изотопозамещения в электронных спектрах представляет интерес также и в плане развития методов лазерной изотопоселективной спектроскопии и ее прикладных аспектов.

Число работ по электронно-колебательной спектроскопии изотопозамещенных сложных молекул невелико [1—12]. Основное внимание в них уделяется влиянию изотопозамещения на колебательные частоты основного и возбужденного состояний.

В настоящей работе приводятся результаты исследований спектров возбуждения флуоресценции охлажденных в сверхзвуковой струе ван-дер-ваальсовских комплексов 9-цианоантрацена (9-СНА), 3-аминофталимида (3-АФ) и 3-амино-N-метилфталимида (3-АНМФ) с молекулами тяжелой воды (D₂O), а также вибронная структура спектров изотопозамещенных молекул производной фталимида и их комплексов с D₂O.

Экспериментальная установка описана в работах [5, 6]. Возбуждение осуществлялось перестраиваемым излучением, представляющим суммарную частоту синхронно накачиваемого струйного лазера на красителе (Родамин 6Ж) и основную частоту лазера накачки (АИГ:Nd³⁺) с непрерывной накачкой, акустооптической модуляцией добротности и пассивной синхронизацией мод. Спектральная ширина излучения 2 см⁻¹. Регистрация осуществлялась в режиме сче-

та фотонов. Образцы нагревались до температуры: 180°C — 9-CNA, 200°C — 3-АФ и 3-АНМФ. Диаметр сопла 200 мкм, возбуждающий луч проходил в 7 мм от сопла. В качестве газа-носителя использовался аргон. Пары тяжелой воды вводились путем пропускания аргона над поверхностью D₂O в герметичной ампуле, парциальное давление паров варьировалось путем изменения температуры воды. Приведенные в работе результаты получены из спектров возбуждения флуоресценции.

В табл. 1 приводятся величины сдвига частоты линии 0—0-перехода при образовании комплекса 9-CNA+D₂O (колонка 2), а также частоты некоторых колебаний молекулы 9-CNA в комплексе (колонка 3). Результаты для комплексов 9-CNA+H₂O взяты из нашей работы [14]. Как следует из табл. 1, изотопическое замещение в лиганде (замена H₂O на D₂O) приводит к уменьшению частоты 0—0-перехода комплекса на 5 см⁻¹.

Т а б л и ц а 1. Сдвиги частот 0—0-переходов и изменения колебательных частот 9-CNA при комплексобразовании с H₂O и D₂O

Соединение	$\Delta\nu_{00}$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{00}$, см
9-CNA	0	215; 377; 589
9-CNA+H ₂ O	284	212; 372; 586
9-CNA+D ₂ O	289	208; 366; 579

В работе [15] показано, что для 9-CNA низкочастотный сдвиг полосы 0—0-перехода, определяющийся дисперсионными и ориентационными взаимодействиями, растет с увеличением поляризуемости и дипольного момента молекулы лиганда. Из сопоставлений величин дипольных моментов H₂O ($\mu=1,84$ D), D₂O ($\mu=1,86$ D) [16] следует, что в качественном плане увеличение низкочастотного сдвига при замене H₂O на D₂O не является неожиданным. В то же время величина различий в спектральных сдвигах (5 см⁻¹ или 2 %) несколько больше той, которую можно было ожидать, если бы увеличение сдвига при переходе от H₂O к D₂O было обусловлено только большим (на 1 %) дипольным моментом для D₂O. Представляется вероятным, что в различие в спектральных сдвигах вносит вклад также различие в геометрических параметрах комплексов, анализ которых требует дополнительных исследований. Приведенные в табл. 1 низкочастотные колебания связаны с деформационными колебаниями антраценового трицикла, поэтому увеличение массы лиганда при замене H₂O на D₂O приводит к дальнейшему уменьшению частот внутримолекулярных колебаний в комплексах 9-CNA+D₂O.

В случае производных фталимида (3-АФ и 3-АНМФ) спектроскопическая картина, получающаяся при добавлении к газу-носителю паров D₂O, оказывается существенно сложнее и явно свидетельствует о присутствии в сверхзвуковой струе структурно-гетерогенного ансамбля, включающего как изолированные молекулы с различной степенью изотопического замещения, так и ВдВК этих молекул.

На рис. 1 приведены спектры возбуждения флуоресценции чистого 3-АНМФ (а) и в присутствии паров D₂O (б). Подробный анализ колебательной структуры вибронных спектров 3-АФ и 3-АНМФ содержится в [15, 17]. Обращает на себя внимание тот факт, что при добавлении паров D₂O в окрестности полосы 0—0-перехода появляются две дополнительные полосы, а в окрестности полос с частотами 203 и 404 см⁻¹ — по три полосы.

Появление дополнительных линий естественно связать с изотопозамещением в молекулах 3-АНМФ, происходящим при взаимодействии их с молекулами D₂O. Очевидно, что вероятность изотопного обмена наиболее высока для атомов водорода аминогруппы. (Отметим, что для 3-АФ, отличающегося от 3-АНМФ отсутствием метильного заместителя при имидном азоте, картина спектральных изменений, наблюдаемая при добавлении паров D₂O к газу-носителю, до такой степени аналогична показанной на рис. 1, что приведение соответствующих спектров для 3-АФ мы посчитали нецелесообразным.) Вопрос о том, происходит изотопное замещение преимущественно при столкновении молекул в струе в газовой фазе до сопла либо при взаимодействии D₂O с кристаллическим 3-АНМФ, оставляем пока без рассмотрения. Проанализируем в первую очередь детальнее, какие структуры могут быть ответственны за появление наблюдаемых в спектрах возбуждения дополнительных полос.

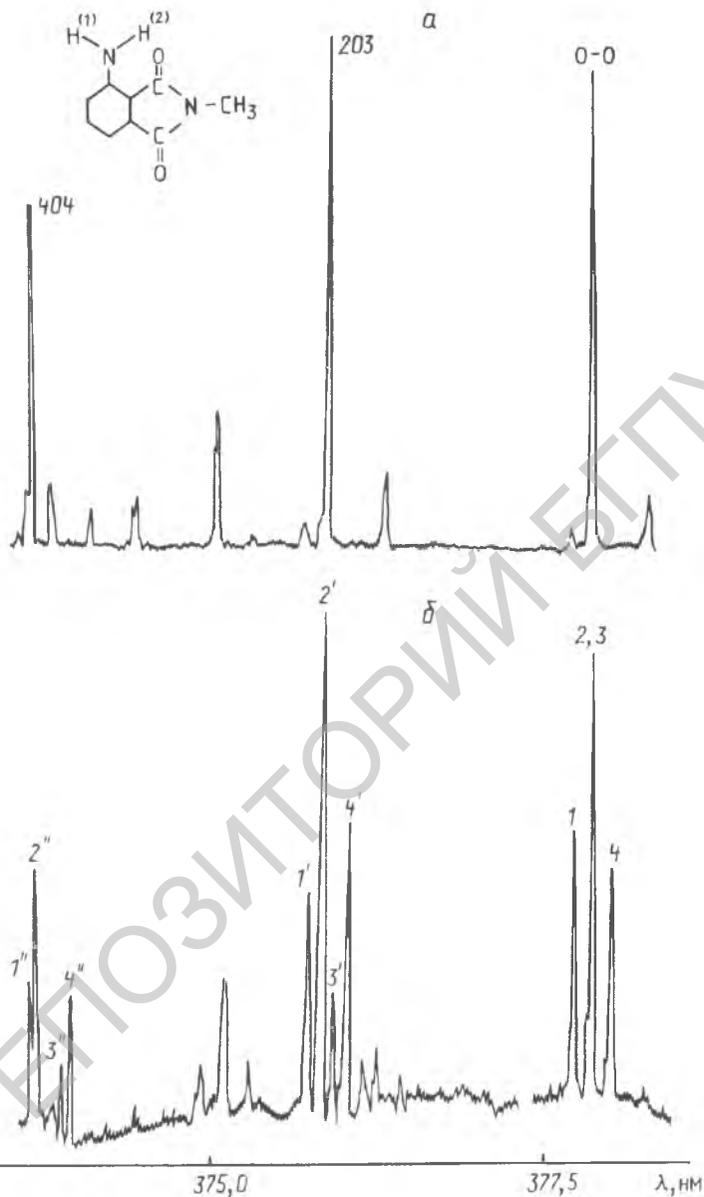


Рис. 1. Спектр возбуждения флуоресценции 3-АНМФ без паров D₂O (а) и в присутствии паров D₂O (б)

Известно, что самой общей причиной изменения частоты чисто электронного перехода в молекуле при изотопозамещении является изменение частот нормальных колебаний, а следовательно, и значений нулевой колебательной энергии для основного и возбужденного состояний

$$\Delta\nu_{00} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N [(v'_{k(i)} - v''_{k(i)}) - (v'_k - v''_k)] \quad (1)$$

где индекс i относится к изотопозамещенной молекуле; одним и двумя штрихами отмечены частоты для возбужденного и основного электронных состояний соответственно; суммирование — по всем нормальным колебаниям. Из (1) видно, что сдвиг определяется изменением при изотопозамещении величин $v' - v''$ — дефектов частот при электронном возбуждении. По-

скольку типичным является отрицательное изменение дефектов частот, уменьшение частот колебаний при замещении атомов молекулы более тяжелыми изотопами должно приводить к высокочастотному сдвигу ($\Delta\nu_{00}$ — положительно). Экспериментальные результаты показывают, что во многих случаях это действительно имеет место. Так, для дейтерозамещенных антрацена- d_{10} высокочастотный сдвиг составляет 75 см^{-1} [2], фенантрена- d_{10} — 93 [5], флуорена- d_{10} — 129 [6], *t*-стильбена- d_{12} — 93 [1], фенилсилана- αd_3 — 13 [7], ацетона $((CD_2)_2CO)$ — 134 [8], *n*-дифторбензола- d_4 — 150 см^{-1} [9]. Величины сдвигов при изотопозамещении детально в этих работах не анализировались, и только в работе [10] в качестве причины “синего” сдвига спектра автор указывает на различие энергий нулевых колебаний основного и возбужденного состояний.

В работе [9] приводится полный набор частот колебаний для основного и возбужденных состояний *n*-дифторбензола и его d_4 -изотопозамещенного, причем приведены как полученные экспериментально (из спектров возбуждения и флуоресценции) частоты, так и теоретически рассчитанные значения. Выполненный нами с использованием (1) расчет $\Delta\nu_{00}$ равен 75 см^{-1} (из экспериментальных значений ν' и ν'') и 53 см^{-1} (из теоретических значений). Экспериментальная же величина сдвига 150 см^{-1} . Приведенные данные указывают на то, что причины сдвига частоты $0-0$ -перехода при изотопозамещении не исчерпываются простым механизмом, выраженным соотношением (1). Здесь же уместно привести результат из [11], где для циклобутанола при замещении четырех атомов водорода на дейтерий наблюдался “красный” сдвиг частоты $0-0$ -перехода на 27 см^{-1} .

Отметим, что соотношение (1) описывает сдвиг $\Delta\nu_{00}$, обусловленный исключительно изменением значений частот нормальных колебаний молекулы при изотопозамещении. В то же время возможна еще одна причина сдвига, обусловленная изменением распределения электронной плотности в молекуле (а точнее говоря, зарядовой плотности, включая изменение усредненной по нулевым колебаниям ядерной конфигурации, обусловленное изменением масс ядер) при изотопозамещении. Хотя очевидно, что эти изменения невелики, тем не менее, если принять во внимание, что частоты электронных переходов в исследуемых сложных молекулах составляют $20-30$ тыс. см^{-1} , представляется вполне возможным, что обсуждаемые малые изменения вполне могут обеспечить изменение частоты перехода на несколько единиц (или десятков) см^{-1} , что составляет лишь порядка 10^{-3} от величины частоты электронного перехода. Вопрос о такого рода механизме “электронного” влияния изотопозамещения на частоту электронного перехода в сложных молекулах, насколько нам известно, до настоящего времени не исследовался ни экспериментально, ни теоретически. Теоретическое его обоснование требует проведения квантово-механических расчетов для конкретных молекул, что в обсуждаемом контексте представляет актуальную задачу. На настоящем этапе мы ограничимся качественным анализом результатов, полученных для изотопозамещенных фталимидов. Отметим здесь же, что обсуждаемый механизм должен, по-видимому, наиболее отчетливо проявляться в вибронных спектрах полярных сложных молекул, к которым относятся исследованные производные фталимида (пояснения по этому поводу см. ниже).

Итак, представляется разумным предположить, что в сверхзвуковой струе в случае 3-ANMF в присутствии паров D_2O (см. рис. 1) имеются четыре типа молекул, отличающихся изотопным составом и структурой (ван-дер-ваальсовские комплексы пока не рассматриваем): молекулы 3-ANMF без изотопозамещения (h_2 -центры), молекулы, в которых оба H-атома аминогруппы замещены на дейтерий (d_2 -центры), а также два типа центров, у которых в аминогруппе замещен на дейтерий один атом водорода: либо атом, обозначенный на структурной формуле рис. 1, как $H^{(1)}$ (центры $d^{(1)}$), либо замещен атом $H^{(2)}$ (центры $d^{(2)}$). Отметим, что вопрос о пространственной конфигурации 3-ANMF и, в частности, ориентации NH_2 -группы относительно плоскости молекулы, бесспорно требует отдельного рассмотрения. Так, по данным работы [12], в анилине плоскость аминогруппы наклонена к плоскости бензольного кольца на угол 46° . Независимо от того, имеет место для 3-ANMF выход NH_2 из плоскости или нет, можно тем не менее говорить о том, что структурная формула рис. 1 удовлетвори-

тельно описывает реальную пространственную конфигурацию в том смысле, что замещение атомов Н⁽¹⁾ либо Н⁽²⁾ (“дальнего” или “ближнего”) по отношению к кислороду создает две различные пространственные конфигурации — $d^{(1)}$ и $d^{(2)}$. Вращение NH₂-группы в 3-ANMF при низкой температуре, достигаемой в сверхзвуковой струе, заторможенное (в противном случае имело бы место уширение вибронных полос), что является необходимым условием различимости конфигураций $d^{(1)}$ и $d^{(2)}$ в спектре поглощения (возбуждения люминесценции).

В соответствии с допускаемым существованием четырех типов центров следовало бы ожидать обнаружения четырех полос в окрестности частоты 0—0-перехода 3-ANMF, включая и полосу 3-ANMF без изотопного замещения (h_2 -центр). То обстоятельство, что в эксперименте в обсуждаемой области наблюдаются не четыре, а три полосы, уместно объяснить тем, что полоса одного из изотопозамещенных центров по спектральному положению совпадает с полосой 0—0-перехода H₂-центра (в пределах экспериментального спектрального разрешения). Правильность этого предположения подтверждается тем, что в окрестности полосы, отвечающей колебанию 203 см⁻¹ 3-ANMF- h_2 (полоса 2) наблюдаются уже три дополнительные полосы (1', 2', 3'). Последнее легко объясняется тем, что частоты обсуждаемого колебания для центров с разным изотопозамещением отличаются друг от друга, в результате “случайное” совпадение полосы 2 (для h_2 -центра) и полосы 3 (для одного из изотопозамещенных) ликвидируется в области колебания 203 см⁻¹ (для h_2 -центра). В табл. 2 приведены соответствующие частоты колебаний, а также сдвиги Δv_{00} частот 0—0-переходов для отмеченных в спектре линий изотопозамещенных центров относительно частоты для h_2 -центра (полоса 2) и колебательные частоты, отвечающие обертону обсуждаемого колебания. В табл. 2 приведен и набор аналогичных характеристик для 3-АФ. Как легко видеть, результаты в отношении как величин сдвигов, так и изменений $\Delta v_{\text{кол}}$ колебательных частот при изотопозамещении для обоих соединений практически идентичны.

Т а б л и ц а 2. Сдвиги частот 0—0-переходов и изменения колебательных частот 3-ANMF и 3-АФ при изотопозамещении; $2v_{\text{кол}}$ — обертоны колебательной частоты $v_{\text{кол}}$

Номер линии	Δv_{00} , см ⁻¹	$v_{\text{кол}}$, см ⁻¹	$\Delta v_{\text{кол}}$, см ⁻¹	$2v_{\text{кол}}$, см ⁻¹	$2\Delta v_{\text{кол}}$, см ⁻¹
3-ANMF					
1	12	209	-4	—	—
2	0	212	0	421	0
3	0	203	-9	402	-19
4	-14	207	-5	410	-11
3-АФ					
1	12	200	-3	396	-8
2	0	203	0	404	0
3	0	193	-9	387	-17
4	-14	198	-5	395	-10

Анализируя спектры и данные табл. 2, мы пришли к выводу, что полосы 1—1'' и 4—4'' принадлежат монодейтерозамещенным центрам, а полосы 3—3'' — центру d_2 . Это подтверждается в первую очередь характером распределения интенсивностей между этими полосами: полосы 1 и 4 и соответствующие им колебательные повторения имеют близкую интенсивность, для полос 3' и 3'' интенсивности существенно ниже и это отношение уменьшается с уменьшением концентрации D₂O в газе-носителе, определяющей общую глубину изотопозамещения. Такое отнесение убедительно подтверждается также выполнением приближенной аддитивности в величинах изменений колебательных частот

$$\Delta v_{\text{кол}}(3'(\prime\prime)) = \Delta v_{\text{кол}}(1'(\prime\prime)) + \Delta v_{\text{кол}}(4'(\prime\prime)). \quad (2)$$

Очевидно, приближенная аддитивность имеет место и для сдвигов Δv_{00} . Попытаемся объяснить, почему для центров 1 и 4 сдвиги близки по величине, но имеют противоположные знаки. Осознавая “грубость” предлагаемого ниже качественного объяснения, обратим внимание на то, что замещение одного из атомов водорода в NH₂-группе на дейтерий нарушает симметрию NH₂-группы. Дипольный момент молекулы 3-ANMF (3-АФ) ориентирован приближенно

вдоль длинной оси. Если использовать известное приближенное понятие о “парциальных дипольных моментах связей” типа N—H, то очевидно, что замещение одного из атомов (H⁽¹⁾ или H⁽²⁾) аминогруппы приводит к возникновению приближенно равных по величине, но противоположных по знаку изменений проекций $\Delta\mu$ указанных парциальных моментов на направление дипольного момента молекулы в целом, что должно приводить к близким по величине, но противоположным по знаку изменениям частоты 0—0-перехода. Легко видеть, что такое рассмотрение аналогично описанию спектральных сдвигов при молекулярных диполь-дипольных взаимодействиях [18, 19], причем в неявном виде NH₂-группа рассматривается как внешний “лиганд” по отношению к остальной части молекулы. Осознавая грубую приближенность такого подхода, отметим тем не менее, что в качественном плане он может быть принят как “нулевое приближение”. Итак, если принять предлагаемую простую модель, то близкое к нулевому значение спектрального сдвига для d_2 -центра объясняется восстановлением симметрии NH₂-группы при замещении на дейтерий обоих атомов водорода (компенсация противоположных по знаку спектральных сдвигов для монозамещенных центров).

Остается объяснить, почему “базовый” механизм сдвига частот 0—0-перехода, обусловленный изменением частот нормальных колебаний при изотопозамещении и предсказывающий в соответствии с выражением (1) высокочастотный сдвиг спектра, не проявляется для исследованных производных фталимида. По-видимому, дело в том, что в отличие от систем, исследованных в работах [1, 2, 4—12], в которых изотопозамещение проходило по атомам водорода, непосредственно примыкающим к π -сопряженной системе, для 3-АФ и 3-АНМФ изотопозамещение проходит по атомам водорода в заместителе (NH₂-группе). Обратим внимание, что в соответствии с (1) вклад в $\Delta\nu_{00}$ будет давать изменение при изотопозамещении только тех частот, для которых имеет место значительный дефект частоты при электронном возбуждении. Изотопозамещение атомов водорода, примыкающих к π -системе, естественно, сказывается на частотах колебаний полицикла, для которых при π -электронном возбуждении частоты существенно изменяются. Иная ситуация имеет место при изотопозамещении “изолированных” от π -электронной системы атомов Н в NH₂-группе. Дефект частот для колебаний с участием указанных атомов незначителен, в соответствии с (1) сдвиг $\Delta\nu_{00}$ пренебрежимо мал.

Таким образом, механизм спектральных сдвигов электронного перехода при изотопозамещении в исследованных нами молекулах (полярные, изотопозамещение — в группе-заместителе) принципиально отличается от “традиционного”, обусловленного изменением нулевой колебательной энергии, и служит проявлением изменений распределения зарядовой плотности при изотопозамещении.

Для молекул 3-АФ в области частот, где находится полоса 0—0-перехода комплекса 3-АФ+H₂O, в присутствии паров D₂O наблюдаются полосы 0—0-переходов комплексов изотопомеров 3-АФ с D₂O. Четырем изотопимерам должны отвечать четыре разных комплекса с D₂O, однако так как ν_{00} для изолированных молекул 3-АФ- h_2 и 3-АФ- d_2 совпадают, оказались совпадающими и частоты 0—0-переходов для этих комплексов. Величины спектральных сдвигов при образовании комплексов для различных изотопимеров с D₂O, а также для сравнения с H₂O приведены в табл. 3. Комплексы пронумерованы так же, как изотопимеры — полосы 1, 4 отвечают монозамещенным, совпадающие с 2 и 3 — h_2 и d_2 изотопимерам в составе комплексов. Обращает на себя внимание различие в частотах для комплексов с D₂O и H₂O, составляющее 7—8 см⁻¹.

Т а б л и ц а 3. Сдвиги частот 0—0-переходов 3-АФ и его изотопов при комплексообразовании с H₂O и D₂O

Номер линии	$\Delta\nu_{00}$, см ⁻¹	
	3-АФ+H ₂ O	3-АФ+D ₂ O
1	342	350
2, 3	344	351
4	345	352

Таким образом, в настоящей работе показано, что при образовании охлажденных в сверхзвуковой струе ван-дер-ваальсовских комплексов полярных молекул 9-CNA, 3-АФ, 3-АНМФ с молекулами воды имеют место отчетливые проявления эффектов изотопозамещения в молекуле лиганда, выражающиеся в сдвигах частот 0—0-переходов на 5—7 см⁻¹, а также в изменениях частот внутримолекулярных колебаний. Для аминокзамещенных фталимидов установлены спектроскопические эффекты при изотопозамещении атомов аминокгруппы. Предложен и обоснован новый механизм влияния изотопозамещения на частоты электронных переходов, не сводящийся к известному (реализующемуся через изменения значений нулевой колебательной энергии), а имеющий в своей основе изменения в распределении зарядовой плотности в молекуле.

Полученные результаты могут быть полезны для развития фундаментальных основ и методов изотопоселективной лазерохимии.

Работа финансировалась Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список цитируемой литературы

1. J. A. Syage, P. M. Felker, A. M. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 4685
2. W. R. Lambert, P. M. Felker, J. A. Syage et al. *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 2195
3. Z. Niu, K. M. Dunn. *Molecular Phys.*, **55** (1985) 421
4. L. W. Peng, B. W. Keelan, D. H. Semmes et al. *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 5540
5. V. A. Warren, J. M. Hayes, G. J. Small. *Chem. Phys.*, **102** (1986) 323
6. W. H. Van Herpen, W. L. Meerts. *Chem. Phys. Lett.*, **147** (1988) 7
7. W. J. Balfour. *J. Mol. Spectrosc.*, **126** (1987) 341
8. G. A. Gaines. *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 2762
9. H. J. Elston, E. R. Davidson, F. G. Todd et al. *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 5506
10. A. Amirav, M. Sonnenschein, J. Jortner. *Chem. Phys. Lett.*, **100** (1983) 488
11. J. Zhang, W.-Y. Chiang, J. Laane. *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 3455
12. J. C. D. Brand, D. R. Williams, T. J. Cook. *J. Mol. Spectrosc.*, **20** (1966) 359
13. И. М. Гулис, К. А. Саечников, В. А. Цвирко. *Вестн. БГУ, сер. 1, N 1* (1989) 19
14. И. М. Гулис, К. А. Саечников. *ЖПС*, **51** (1989) 63
15. И. М. Гулис, К. А. Саечников. *ЖПС*, **61** (1994) 39
16. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский. *Справочник по дипольным моментам*, Москва (1971) 414
17. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников и др. *ЖПС*, **50** (1989) 385
18. Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **72** (1992) 371
19. Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **71** (1991) 948