

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

УДК 535.372

ПРОЯВЛЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВИБРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТОНКОСТРУКТУРНЫХ СПЕКТРАХ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ВОЗБУЖДЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛИЕНОВЫХ δ -ДИМЕТИЛАМИНОКЕТОНОВ

© 2011 г. И. А. Васильева*, доктор физ.-мат. наук; В. В. Компанеец*;
Ж. А. Красная**, доктор хим. наук; З. А. Чижикова***, канд. физ.-мат. наук

* Московский педагогический государственный университет, Москва

** Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

*** Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

E-mail: irina.vasilieva@gmail.com

Проведен вибрационный анализ спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, полученных методом Шпольского при 4,2 К. Рассчитаны параметры внутримолекулярных взаимодействий двух δ -диметиламинокетонов. Для определения интегральных интенсивностей вибронных полос в спектрах с тонкой структурой на интенсивном сплошном фоне выполнено моделирование спектров путем представления полосы каждого из вибронных переходов бесфононной линией и фононным крылом с определенными параметрами (полуширинами, фактором Дебая–Валлера). Показано, что нарушение зеркальной симметрии в сопряженных спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции этих двух соединений может быть объяснено интерференцией франк-кондоновского и герцберг-теллеровского взаимодействий.

Ключевые слова: спектры флуоресценции, вибрационный анализ, адиабатическое гармоническое приближение, бесфононная линия, фононное крыло.

Коды OCIS: 300.6390, 300.6170, 300.2140, 300.3700

Поступила в редакцию 22.07.2010

Вибрационный анализ сопряженных спектров поглощения и флуоресценции молекул в рамках электронно-колебательной теории в адиабатическом приближении позволяет получать важную информацию о внутримолекулярных взаимодействиях. В частности, количественный анализ сопряженных спектров с незначительным отклонением от правила зеркальной симметрии относительно частоты 0–0 перехода позволяет определить параметры франк-кондоновского и герцберг-теллеровского взаимодействий [1]. При анализе спектрально-люминесцентных характеристик молекул с π -сопряженными связями могут быть получены знания о природе внутримолекулярных процессов. В настоящей работе продолжено исследование спектральных свойств двух δ -диметиламинокетонов [2, 3], структурные формулы которых показаны на рис. 1 и 2.

Существование в молекулах исследуемых соединений внутримолекулярной водородной связи приводит к появлению как бы непрерывной полиеновой цепочки, обуславливающей

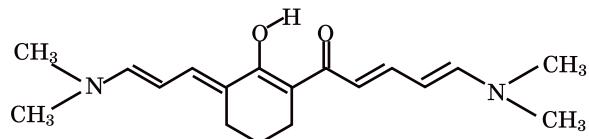


Рис. 1. Структурная формула соединения 1.

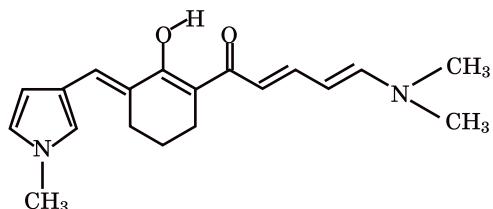


Рис. 2. Структурная формула соединения 2.

π -сопряжение. Ранее в работах [4, 5] были получены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции в матрицах Шпольского при 77 и 4,2 К, измерены времена жизни τ возбужденного состояния методом однофотонного счета: соединение 1: $\tau = 1,1 \pm 0,1$ нс, соединение 2: $\tau = 2,2 \pm 0,1$ нс. Кинетические измерения позволяют утверждать, что спектры исследуемых растворов есть излучение именно молекул исследуемых соединений, и, следовательно, излучающих конформеров и ассоциатов в растворах нет. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследуемых соединений приведены на рис. 3 и 4.

Тонкая структура в этих спектрах проявляется в виде пиков, расположенных на интенсивном бесструктурном фоне. Определить интегральную интенсивность вибронной полосы по этим спектрам невозможно и, следовательно, невозможно провести анализ электронно-колебательных взаимодействий, формирующих спектры. Для анализа подобных спектров был применен недавно разработанный метод анализа тонкоструктурных спектров [6, 7], позволяющий извлекать параметры вибронного взаимодействия даже из сопряженных спектров с нечетко выраженной колебательной структурой.

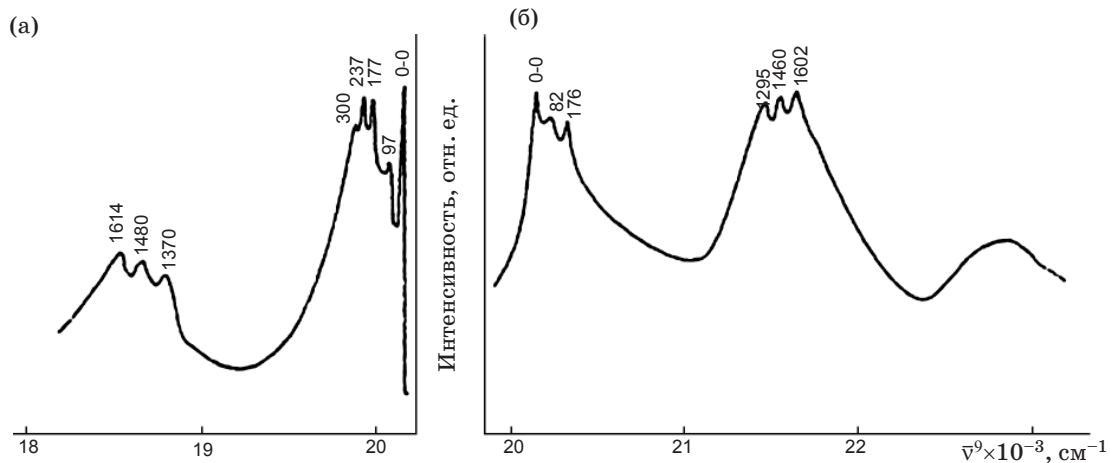


Рис. 3. Спектры флуоресценции $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм (а) и возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{пер}} = 540$ нм (б) соединения 1 в октане, концентрация 5×10^{-6} моль/л, при 4,2 К [4]. Спектры флуоресценции исправлены на спектральную чувствительность установки, а спектры возбуждения флуоресценции – на распределение интенсивности по спектру источника возбуждения.

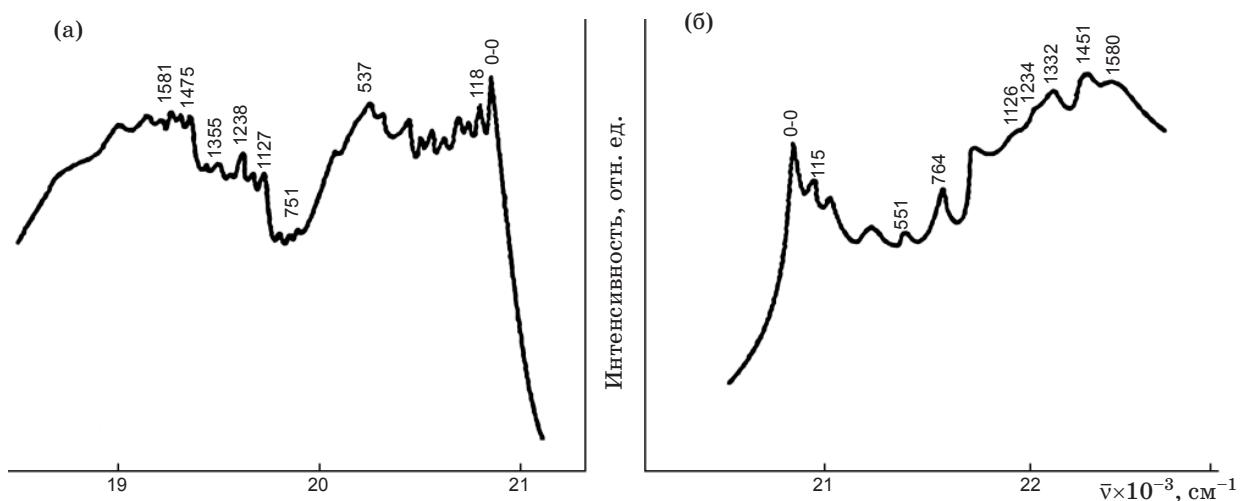


Рис. 4. Спектры флуоресценции $\lambda_{\text{возб}} = 455$ нм (а) и возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{пер}} = 520$ нм (б) соединения 2 в октане, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К [4]. Спектры исправлены аналогично спектрам, приведенным на рис. 3.

Метод основывается на моделировании полного вибронного спектра серией вибронных полос. Каждая вибронная полоса представлялась суммой узкой бесфононной линии (БФЛ), моделируемой функцией Лоренца, и широкого фононного крыла (ФК), моделируемого функцией Гаусса. В процессе моделирования подбираются оптимальные значения фактора Дебая–Валлера (η) и ширины БФЛ и ФК ($\Gamma_{\text{БФЛ}}$ и $\Gamma_{\text{ФК}}$ соответственно) до тех пор, пока моделируемый спектр не станет практически идентичен экспериментальному. При наложении интенсивностей близко расположенных полос положение максимума полосы отклоняется от истинного. В расчетном спектре это учитывается и, следовательно, уточняется положение максимума

каждой из полос. Такое моделирование позволило определить интенсивности измеренных в опыте вибронных пиков и выполнить вибрационный анализ спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Моделированные спектры очень чувствительны к значениям интенсивностей вибронных пиков, и, как следствие, формы моделюемых спектров позволяют достаточно точно определить значения интенсивностей.

Анализ интенсивностей вибронных полос, проявляющихся в сопряженных спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследуемых молекул [8], дает возможность количественно оценить параметры внутримолекулярных взаимодействий

$$I^{e,g}(\omega) = I_0 \left\{ L(\omega - \omega_0) + \sum_n \left(\frac{a_n}{2} \mp \alpha_n \right)^2 L(\omega - \omega_0 \mp v_n) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} \sum_{nn} \left(\frac{a_n}{2} \frac{a_n}{2} \mp a_n \alpha_n \mp a_n a_n + \alpha_{nn} \right)^2 L(\omega - \omega_0 \mp v_n \mp v_n + \dots) \right\}, \quad (1)$$

где первый верхний знак (e) относится к спектрам флуоресценции, а второй (g) – к спектрам поглощения, $L(\omega - \omega_0)$ – лоренцева функция, соответствующая БФЛ, $a_n/2$ – франк–кондоновский (FC) параметр смещения положения равновесия нормальной координаты, $a_n = (\partial M / \partial R_\chi) / M_0$ – параметр герцберг–теллеровского (HT) взаимодействия, характеризующий отношение производных дипольного момента, обусловленных зависимостью волновых функций от ядерных координат к моменту электронного перехода в нулевом приближении.

Для исследованных соединений при моделировании сопряженных спектров были найдены оптимальные параметры, приведенные в табл. 1. Определенные при моделировании интегральные интенсивности вибронных полос и результаты проведенного вибрационного анализа сопряженных спектров приведены в табл. 2 и 3. Все параметры определены с учетом неоднородного уширения, поскольку имеющиеся экспериментальные данные не позволя-

ют разделить однородное и неоднородное уширения спектров.

Измеренные относительные интенсивности вибронных полос J_i позволяют рассчитать параметры внутримолекулярных взаимодействий по формулам, полученным из выражения (1) для одноквантовых переходов и их обертонов и комбинаций

$$J_v = \left[\pm \frac{a_v}{2} + \alpha_v \right]^2, \\ J_{2v} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{a_v}{2} \right)^2 \pm 2 \frac{a_v}{2} \alpha_v \right]^2, \\ J_{v_1+v_2} = \left[\frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_2}}{2} \pm \frac{a_{v_1}}{2} \alpha_{v_2} \pm \frac{a_{v_2}}{2} \alpha_{v_1} \right]^2, \quad (2) \\ J_{v_1+2v_2} = \frac{1}{2} \left[\pm \frac{a_{v_1}}{2} \left(\frac{a_{v_2}}{2} \right)^2 + 2 \frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_2}}{2} \alpha_{v_2} + \left(\frac{a_{v_2}}{2} \right)^2 \alpha_{v_1} \right]^2, \\ J_{v_1+v_2+v_3} = \left[\pm \frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_2}}{2} \frac{a_{v_3}}{2} + \frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_2}}{2} \alpha_{v_3} + \right. \\ \left. + \frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_3}}{2} \alpha_{v_2} + \frac{a_{v_2}}{2} \frac{a_{v_3}}{2} \alpha_{v_1} \right]^2,$$

где “+” относится к спектру флуоресценции, а “–” – к спектру возбуждения флуоресценции (поглощению).

Таблица 1. Оптимизированные параметры для моделирования спектров

Соединение	η	$\Gamma_{\text{БФЛ}}, \text{см}^{-1}$	$\Gamma_{\text{ФК}}, \text{см}^{-1}$
1	0,37	17	136
2	0,30	20	240

Таблица 2. Характеристики вибронных полос спектров соединения 1

№	Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
	$\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интерпретация $\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	J_v^Φ		$\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интерпретация $\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	$J_v^{B,\Phi}$		FC	НТ
			Эксперимент	Расчет			Эксперимент	Расчет		
1	0		1,00		0		1,00			
2		ν_1	0,00		82	ν_1	0,40		0,32	0,32
3	97	ν_2	0,21			ν_2	0,00		0,23	-0,23
4		$2\nu_1$		0,01	160	$2\nu_1$	0,06	0,05		
5	177	ν_3	0,33		176	ν_3	0,12		0,46	-0,11
6		$2\nu_2$				$\nu_1 + \nu_2$		0,05		
7				0,00	206	$2\nu_2$	0,10	0,01		
8	237	ν_4	0,35			ν_4			0,30	-0,30
9		$\nu_1 + \nu_3$				$\nu_2 + \nu_3$		0,06		
10				0,00	248	$\nu_1 + \nu_3$	0,14	0,07		
11	300	ν_5	0,28			ν_5			0,26	-0,26
12	410	$\nu_2 + \nu_5$	0,01	0,00		$\nu_2 + \nu_5$		0,00		
13	450	$\nu_3 + \nu_5$	0,11	0,13		$\nu_3 + \nu_5$		0,00		
14	815	ν_6	0,10		804	ν_6	0,14		0,35	0,03
15	1176	ν_7	0,13		1161	ν_7	0,27		0,44	0,08
16		$\nu_1 + \nu_7$				$\nu_1 + \nu_7$		0,17		
17				0,01	1253	$\nu_2 + \nu_7$	0,28	0,09		
18	1300	ν_8	0,07		1295	ν_8	0,34		0,42	0,16
19		$\nu_3 + \nu_7$		0,17		$\nu_1 + \nu_8$				
20	1370	$\nu_1 + \nu_8$	0,20	0,02				0,02		
21		$\nu_2 + \nu_8$				$\nu_4 + \nu_7$		0,08		
22					1391	$\nu_2 + \nu_8$	0,16	0,08		
23	1450	ν_9	0,08		1460	ν_9	0,28		0,41	0,12
24	1480	$\nu_3 + \nu_8$	0,19	0,17		$\nu_3 + \nu_8$		0,00		
25	1550	$\nu_2 + \nu_9$	0,08	0,08		$\nu_2 + \nu_9$		0,00		
26		$\nu_5 + \nu_8$		0,01	1579	$\nu_5 + \nu_8$	0,16	0,11		
27	1614	ν_{10}	0,22		1602	ν_{10}	0,35		0,53	0,06
28		$\nu_3 + \nu_9$		0,01	1626	$\nu_3 + \nu_9$	0,10	0,13		
29		$\nu_1 + \nu_5 + \nu_8$				$\nu_1 + \nu_{10}$		0,13		
30				0,01	1674	$\nu_1 + \nu_5 + \nu_8$	0,15	0,02		
31	1690	$\nu_1 + \nu_{10}$	0,06	0,10		$\nu_2 + \nu_{10}$		0,00		
32		$2\nu_2 + \nu_{10}$		0,00	1818	$\nu_4 + \nu_{10}$	0,10	0,09		

Параметры FC- и НТ-взаимодействий, приведенные в табл. 2 и 3, были получены для вибронных полос, соответствующих колебательным частотам, не превышающих 1614 см⁻¹ для соединения 1, и 1584 см⁻¹ – для соединения 2. В результате удалось определить параметры FC и НТ-взаимодействий для 10 обра-

зующих нормальных частот у первого соединения и 11 образующих нормальных частот у второго. Погрешность определения значений параметров внутримолекулярных взаимодействий составляет порядка 10%. Для всех нормальных колебаний величины параметров FC и НТ не равны нулю, причем в большинстве

Таблица 3. Характеристики вибронных полос спектров соединения 2

№	Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
	$v_i - v_{0-0}$, см ⁻¹	Интерпретация $v_i - v_{0-0}$, см ⁻¹	J_v^Φ		$v_i - v_{0-0}$, см ⁻¹	Интерпретация $v_i - v_{0-0}$, см ⁻¹	$J_v^{v,\Phi}$		FC	HT
			Эксперимент	Расчет			Эксперимент	Расчет		
1	0		1,00		0		1,00			
2		v_1	0,00		112	v_1	0,25		0,25	0,25
3	118	v_2	0,30		121	v_2	0,10		0,43	-0,12
4	172	v_3	0,21		169	v_3	0,10		0,39	-0,07
5		$2v_1$		0,00	208	$2v_1$	0,03	0,02		
6	248	$2v_2$	0,02	0,02		$2v_2$		0,00		
7	300	$v_2 + v_3$	0,09	0,06		$v_2 + v_3$	0,00	0,00		
8	404	v_4	0,25		421	v_4	0,25		0,50	0,00
9	466	v_5	0,25	0,02		v_5		0,00	0,25	-0,25
10	539	$v_2 + v_4$	0,28	0,24	533	$v_2 + v_4$	0,22	0,19		
11	560	v_6	0,20		555	v_6	0,18		0,44	-0,01
12	670	$v_1 + v_6$	0,08	0,05	660	$v_1 + v_6$	0,10	0,11		
13	720	$v_3 + v_6$	0,02	0,03	715	$v_3 + v_6$	0,10	0,11		
14	751	v_7	0,05		760	v_7	0,28		0,38	0,15
15		$v_1 + v_7$		0,00	859	$2v_4$	0,12	0,13		
16		$v_2 + v_7$		0,01	896	$v_2 + v_7$	0,16	0,15		
17		$2v_2 + v_7$				$v_6 + v_5$		0,11		
18				0,00	1009	$2v_2 + v_7$	0,18	0,04		
19	1129	v_8	0,37		1126	v_8	0,21		0,53	-0,08
20	1167	$v_4 + v_7$	0,25	0,14	1161	$v_4 + v_7$	0,24	0,20		
21	1242	v_9	0,31		1239	v_9	0,20		0,50	-0,05
22	1273	$v_2 + v_4 + v_7$	0,07	0,06		$v_2 + v_4 + v_7$		0,01		
23		$v_6 + v_7$		0,00	1310	$v_6 + v_7$	0,16	0,16		
24		$v_1 + v_2 + v_8$		0,03		$v_1 + v_2 + v_8$		0,05		
25	1349	$v_1 + v_9$	0,17	0,07	1332	$v_1 + v_9$	0,20	0,14		
26		$2v_1 + v_9$				$v_1 + v_2 + v_9$		0,03		
27				0,00	1457	$v_2 + v_3 + v_8$	0,16	0,13		
28	1479	v_{10}	0,26		1476	v_{10}	0,20		0,48	-0,03
29	1537	$v_4 + v_8$	0,24	0,28		$v_2 + v_3 + v_9$		0,01		
30	1584	v_{11}	0,26		1580	v_{11}	0,20		0,48	-0,03
31		$v_6 + v_8$		0,22		$v_6 + v_8$		0,22		
32	1703	$v_2 + v_{11}$	0,24	0,04	1716	$v_2 + v_{11}$	0,30	0,13		

случаев расчеты показывают, что FC-параметр больше HT-параметра. Следовательно, в сопряженных спектрах исследуемых молекул практически для всех нормальных колебаний превалирует FC-взаимодействие, но и влиянием HT-взаимодействия на формирование спектров пренебрегать нельзя. Достоверность величин полученных параметров проверялась расче-

том интенсивностей вибронных полос, частоты которых соответствуют обертонам и комбинациям нормальных колебаний (см. табл. 2 и 3). Таким образом, удалось рассчитать 21 линию у соединения 1 и 20 линий у соединения 2. Можно видеть достаточно хорошее согласие значений интегральных интенсивностей полос, полученных из моделированных спектров и ин-

тенсивностей, рассчитанных по полученным параметрам.

Необходимо отметить, что по формулам (2) точные значения НТ-параметров вычисляются только для молекул симметрии D_{2h} , C_{2v} , так как для них на заданной вибронной частоте вектора, обусловленные FC и НТ взаимодействиями и определяющие результирующий вектор дипольного момента перехода, коллинеарны [9]. В нашем случае, когда молекулы исследуемых соединений обладают более низкой симметрией, каждый вектор, обусловленный НТ-взаимодействием по определенной нормальной полносимметричной координате, лежит в плоскости молекулы, но может иметь разное для разных колебаний направление. Следовательно, найденные значения параметра НТ-взаимодействия есть величина проекции вектора дипольного момента, обусловленного НТ-взаимодействием на направление вектора дипольного момента, обусловленного FC-взаимодействием. Поэтому можно предпо-

ложить, что истинная величина НТ-параметра может иметь значение больше найденного.

Сильное электрон-фононное взаимодействие в исследуемых молекулах проявляется в большой ширине и значительной интенсивности ФК, также в малой величине фактора Дебая–Валлера η . Практическое совпадение экспериментальных и рассчитанных спектров позволяет сделать вывод, что интенсивный фон, на котором проявляются вибронные пики, обусловлен наложением фононных крыльев отдельных вибронных полос, а не сильным неоднородным уширением.

Таким образом, достоверно показано, что спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции двух исследованных соединений могут быть описаны в рамках адиабатического гармонического приближения. Нарушение зеркальной симметрии в сопряженных спектрах может быть объяснено интерференцией франк-кондоновского и герцберг-теллеровского взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Осадько И.С. Селективная спектроскопия одиночных молекул. М.: Физматлит, 2000. 55 с.
2. Красная Ж.А., Гречкина Е.В., Богданов В.С. Взаимодействие аминалей непредельных сопряженных ω -диметиламиноальдегидов с 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- и 1,6-дикетонами // Известия АН. Сер. Химическая. 1993. № 7. С. 1235–1241.
3. Krasnaya Zh.A., Smirnova Yu.V., Bogdanov V.S. Interaction of dimethylaminomethylenemalonic aldehyde bis-N, O-acetal with ketones. New way of formation of substituted N-methylpyrroles // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1996. V. 5. P. 654–661.
4. Васильева И.А., Галанин М.Д., Никитина А.Н., Красная Ж.А., Чижикова З.А. Флуоресценция и конформационные превращения некоторых полиеновых соединений // Краткие сообщения по физике ФИАН. 1995. № 1–2. С. 74–79.
5. Васильева И.А., Галанин М.Д., Красная Ж.А., Никитина А.Н., Смирнова Ю.В., Чижикова З.А. Низкотемпературная флуоресценция сопряженных δ -диметиламиноокетонов // Краткие сообщения по физике ФИАН. 1998. № 6. С. 47–55.
6. Наумова Н.Л., Васильева И.А., Осадько И.С., Наумов А.В. Исследование вибронного взаимодействия в примесных центрах по сопряженным спектрам поглощения и флуоресценции с плохо разрешенной структурой // Опт. и спектр. 2005. № 98. С. 586–594.
7. Naumova N.L., Vasil'eva I.A., Osad'ko I.S., Naumov A.N. Evaluation of parameters of intramolecular interaction from absorption and fluorescence spectra of substituted arylpolyene with poor resolved vibrational structure // Jurnal of Luminescence. 2005. V. 111. P. 37–45.
8. Осадько И.С. Исследование электронно-колебательного взаимодействия по структурным оптическим спектрам примесных центров // УФН. 1979. № 128. С. 31–67.
9. Гастилович Е.А., Михайлова К.В., Шигорин Д.Н. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на вероятности и поляризацию электронно-колебательных переходов // ДАН СССР. 1981. № 257. С. 389–396.