

П. П. ДИКУН и Б. Я. СВЕШНИКОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ БЕНЗОЛА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 14 II 1949)

В интерпретации спектров абсорбции и флуоресценции бензола в парах за последнее десятилетие достигнуты заметные успехи. Этому способствовали многочисленные экспериментальные исследования (1) и теоретические расчеты, в которых были определены симметрия и положение уровней (2), а также правила отбора для колебаний при электронных переходах между уровнями разной симметрии.

Существовала настоятельная потребность в попытке аналогичной интерпретации спектра фосфоресценции. Необходимо было выяснить: можно ли применять правила отбора, предписываемые симметрией, при изучении колебательной структуры спектра в твердых растворах и, в случае положительного ответа на этот вопрос, получить из анализа структуры какие-нибудь указания о симметрии фосфоресцентного уровня? Расчетные данные Скляра, Лондона и Мелликена (3) о триплетных уровнях бензола, с одним из которых принято (4) отождествлять фосфоресцентный, отличаются друг от друга на несколько электрон-вольт. Поэтому ими нельзя воспользоваться, чтобы посредством сравнения коротковолновой границы спектра фосфоресценции с расчетными данными получить указания о симметрии фосфоресцентного уровня. Единственная возможность такой идентификации в настоящее время состоит в анализе колебательной структуры спектра фосфоресценции.

Три уровня бензола обладают симметрией  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $E_u^-$ , основной уровень имеет симметрию  $A_{1g}$ . Разрешенными по соображениям симметрии являются лишь переходы  $E_u^- \rightarrow A_{1g}$ , переходы с двух других уровней запрещены. А. Н. Теренин (4) и Мелликен и Рутган (3) полагают, что фосфоресценция и слабая абсорбция бензола около 3500 Å, совпадающая как по положению, так и по порядку длительности возбужденного состояния с фосфоресценцией\*, соответствуют переходу, запрещенному одновременно и интеркомбинацией и симметрией. С другой стороны, Скляр (5) не допускает, чтобы переходы, имеющие двойной запрет, могли появляться даже во втором порядке, и поэтому предполагает, что указанная слабая абсорбция соответствует переходу, запрещенному лишь интеркомбинацией, т. е. переходу  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u^-$ .

Сделать выбор между двумя изложенными гипотезами нетрудно, если к спектру фосфоресценции можно применить правила отбора, указываемые симметрией. Дело в том, что у разрешенных электрон-

\* Длительность жизни, определяемая из абсорбции, 0,1—0,2 сек., что значительно меньше длительности фосфоресценции 3,6 сек. Однако следует иметь в виду, что абсорбция определялась в чистом бензоле при 18° С, а фосфоресценция в растворе при —180°. В первом случае возможно концентрационное тушение (6), сокращение длительности вследствие малой вязкости (7) и температурное тушение.

ных переходов, каким был бы переход  $E_u^- \rightarrow A_{1g}$ , в спектре фосфоресценции должны наблюдаться прогрессии из интенсивных линий, соответствующих полностью симметричным колебаниям  $A_{1g}$ . Напротив, в запрещенных электронных переходах колебание прежде всего должно изменить симметрию верхнего или нижнего уровня и снять, таким образом, запрет перехода.

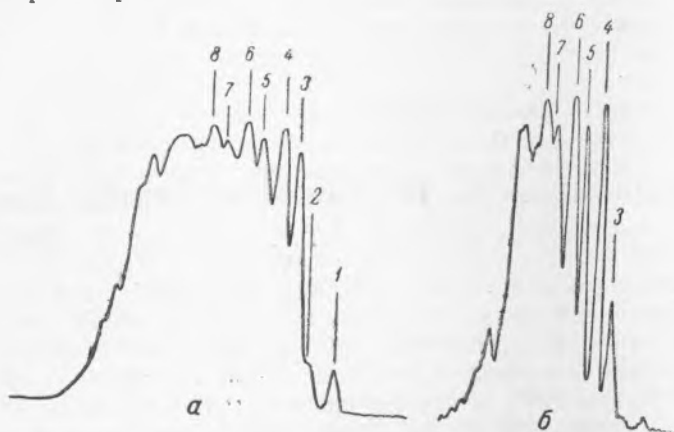


Рис. 2. Микрофотограмма ультрафиолетовой части спектра фосфоресценции бензола: а — при экспозиции 15 час., б — при экспозиции 4 часа

Для переходов  $B_{2u} \rightarrow A_{1g}$  и  $B_{1u} \rightarrow A_{1g}$  такими колебаниями, как показывают расчеты, являются неполносимметричные колебания  $E_g^+$  \*. Следовательно, в этих случаях мы должны ожидать серии колебаний  $E_g^+$ . Кроме них, в спектрах могут появиться и прогрессии, соответствующие полностью симметричным колебаниям  $A_{1g}$ , но лишь после того,

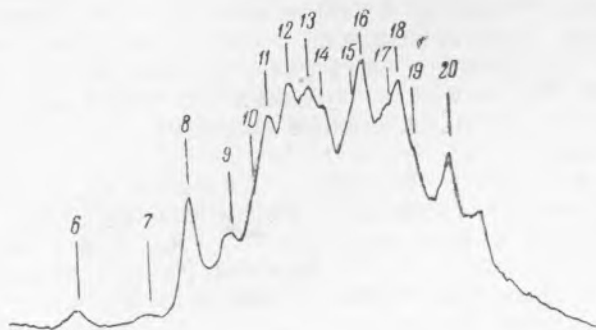


Рис. 3. Микрофотограмма видимой части спектра фосфоресценции бензола

как произошло изменение неполносимметричных колебаний хотя бы на один квант.

Опуская экспериментальные подробности, укажем лишь, что съемка производилась как со стеклянным, так и кварцевым спектрографом Хильгера (1:3,5), со щелью 0,04 мм. Дисперсия стеклянного в области 3400 Å была равна  $275 \text{ см}^{-1}$  на 1 мм, а кварцевого в области 3400 Å —  $750 \text{ см}^{-1}$  на 1 мм. Так как ртутные линии не совпадают с максимумами поглощения бензола, то интенсивность фосфоресценции невысока и время экспозиции колебалось от 8 до 17 час.

\* Для перехода  $B_{1u} \rightarrow A_{1g}$  можно ожидать еще колебаний  $B_{2g}$ . Наличие этих колебаний позволило бы сделать однозначный выбор в пользу  $B_{1u}$ . Однако, как показывает эксперимент, эти колебания в спектре фосфоресценции не появляются.

Хотя спектр бензола простирается в красную область видимого спектра и, возможно, дальше, мы ограничились изучением наиболее интенсивной его части от 3389 до 4300 Å. Результаты, полученные нами, воспроизведены на рис. 1 (вклейка к стр. 648), 2, 3 и 4.

Уже при первом взгляде на схему (рис. 4) бросается в глаза серия по 1596 см<sup>-1</sup>, начинающаяся с первой линии. Эта частота очень близка к частоте колебания  $\nu_8$  симметрии  $E_g^+$ . Кроме этой серии, четко

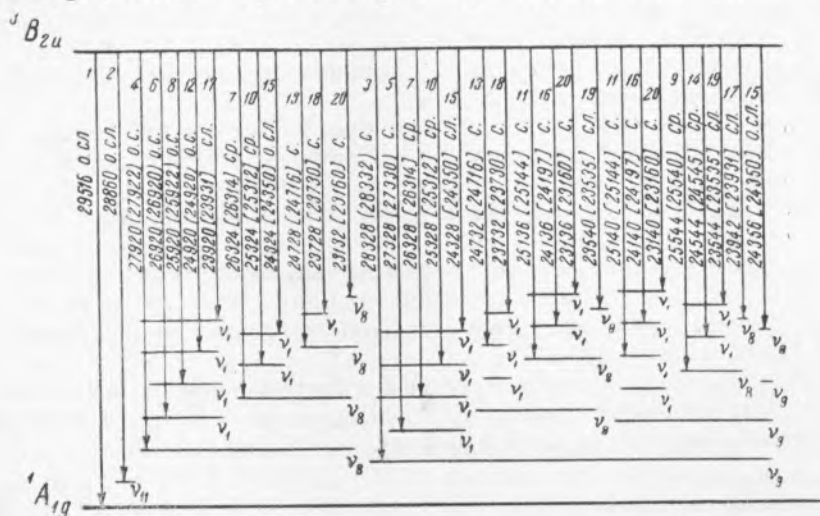


Рис. 4. Схема образования спектра флуоресценции бензола. Интенсивность: о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о. сл. — очень слабая. Цифры в скобках обозначают частоты, определенные на компараторе, без скобок — вычисленные

представлены еще две прогрессии с интервалом 1000 см<sup>-1</sup>, из которых одна начинается с третьей линии, отстоящей от первой на расстоянии 1184 см<sup>-1</sup>, и другая с четвертой, удаленной от первой на 1594 см<sup>-1</sup>. Последние две частоты очень близки к известным из рамановских и инфракрасных спектров частотам колебаний бензола симметрии  $E_g^+$ :  $\nu_8$  и  $\nu_9 = 1178$  см<sup>-1</sup>, а частота 1000 см<sup>-1</sup> близка к частоте  $\nu_1 = 992$  см<sup>-1</sup> симметрии  $A_{1g}^+$ . Таким образом, мы имеем все указания в пользу того, что переход с флуоресцентного уровня на основной не принадлежит к числу разрешенных по правилам симметрии. При этом возникает очень трудный вопрос: позволительно ли, как мы это делаем, отсчитывать начало серий от первой линии и тем самым считать, что запрещенный по соображениям симметрии переход все же разрешается?

Принятие такой гипотезы, казалось бы, лишает нас возможности применять правила отбора, указываемые симметрией для интерпретации всего спектра флуоресценции. Однако сравнение интенсивностей первой линии с третьей и в особенности с четвертой показывает (рис. 2, б), что последние во много раз интенсивнее первой. Это приводит к выводу, что нарушение симметрии в твердом растворе не очень сильное и можно пользоваться соответствующими правилами отбора. Запрещенной является и вторая еще более слабая линия спектра. Ее расстояние от первой 656 см<sup>-1</sup>, и мы идентифицируем ее с колебательной частотой бензола: 671 см<sup>-1</sup>, симметрии  $A_{2u}$ .

Остальные 18 максимумов флуоресценции укладываются в формулу:

$$\nu = \nu_0 - n_1\nu_8 - n_2\nu_9 - n_3\nu_1,$$

\* Индексы частот даны по Питцеру и Скотту (8).

где  $\nu_8 = 1596$  (1584)  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_9 = 1188$  (1178)  $\text{см}^{-1}$  и  $\nu_1 = 1000$  (992)  $\text{см}^{-1}$  (в скобках указаны значения из рамановских и инфракрасных спектров).

Серия  $\nu = \nu_0 - \nu_8 - n_3\nu_1$ , где  $n_3 = 0, 1, 2, 3, 4$ , является самой интенсивной. Меньшей интенсивностью обладают линии, входящие в серию  $\nu = \nu_0 - \nu_9 - n_3\nu_1$ , где  $n_3 = 0, 1, 2, 3, 4$ .

Серия  $\nu = \nu_0 - 2\nu_8 - n_3\nu_1$  представлена в исследованном интервале тремя линиями,  $n_3 = 0, 1, 2$ , серия  $\nu = \nu_0 - 3\nu_8 - n_3\nu_1$  двумя,  $n_3 = 0, 1$ .

Что касается серий типа  $\nu = \nu_0 - n_2\nu_9 - n_3\nu_1$ , то, кроме серий  $n_2 = 1$ , имеется лишь серия  $n_2 = 2$ , причем  $n_3$  начинается не с 0, а с 2 и имеет три значения:  $n_3 = 2, 3, 4$ .

Помимо перечисленных серий, на рис. 4 имеется ряд серий с интервалом 1000  $\text{см}^{-1}$ , представляющих различные комбинации  $n_1\nu_8$  и  $n_2\nu_9$ . Все линии, входящие в эти серии, за исключением  $\nu = \nu_0 - 2\nu_9 - \nu_8$  и  $\nu = \nu_0 - 2\nu_9 - \nu_8 - \nu_1$ , входят в ранее указанные простые.

Резюмируя изложенное, можно утверждать, что, во-первых, правила отбора, предписываемые симметрией, применимы и к твердым растворам, и, во-вторых, фосфоресценция бензола соответствует электронному переходу, имеющему одновременно два запрета: интеркомбинации и симметрии.

В заключение мы считаем нашим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. С. И. Вавилову и Б. И. Степанову за постоянный интерес к данной работе.

Государственный  
оптический институт

Поступило  
2 I 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. B. Kistiakowsky and A. K. Solomon, J. Chem. Phys., 5, 609 (1937); W. F. Radle and C. A. Beck, *ibid.*, 8, 507 (1940); C. K. Ingold et al., J. Chem. Soc., 941 (1936); 417, 427 (1948). <sup>2</sup> H. Sponer, A. L. Sklar, G. Nordheim and E. Teller, J. Chem. Phys., 7, 207 (1939); H. Sponer and E. Teller, *Rev. Mod. Phys.*, 13, 75 (1941). <sup>3</sup> A. L. Sklar, J. Chem. Phys., 5, 669 (1937); 6, 645 (1938); A. London, *ibid.*, 13, 396 (1945); R. S. Mulliken and C. C. Roothaan, *ibid.*, 16, 118 (1947). <sup>4</sup> А. Н. Теренин, Acta physicochim. USSR, 18, 210 (1943); G. N. Lewis and M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., 66, 2100 (1944). <sup>5</sup> A. L. Sklar, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 232 (1942). <sup>6</sup> Б. Я. Свешников, ДАН, 58, 49 (1947). <sup>7</sup> Б. Я. Свешников и П. П. Дикун, ДАН, 60, 571 (1948). <sup>8</sup> K. S. Pitzer and D. W. Scott, J. Am. Chem. Soc., 65, 803 (1943).