



УДК 535.343.4:547.52

© 2008

И. А. Арьев, Н. И. Лебовка, член-корреспондент НАН Украины
В. М. Огенко

**Метод оценки температурных сдвигов полос
в электронных спектрах паров молекул по их спектрам
в жидких растворах**

A new method for estimation of the temperature dependence of bands in electronic spectra of molecules in the gas phase based on their electronic spectra in neutral solutions is proposed. The method is used for solutions of fullerene C₆₀ in liquid n-heptane.

Взаимодействие молекул с окружением проявляется в смещении их электронных спектров относительно спектров в газовой фазе [1]. Однако регистрация спектров паров зачастую сопряжена со значительными экспериментальными трудностями. На примере фуллерена C₆₀ ниже описан метод оценки температурной зависимости полосы в спектре газа по спектрам растворов в жидких *n*-парафинах.

Сдвиг электронного спектра неполярных молекул под влиянием неполярного растворителя относительно спектра разреженного газа определяется дисперсионными взаимодействиями и в континуально-диэлектрической модели приближенно описывается таким выражением [1, 2]:

$$\Delta\nu = \nu_l - \nu_g = -C\alpha\rho(T)[R(T)]^{-3}, \quad (1)$$

где C — положительная константа, которая зависит от свойств молекулы растворенного вещества; R — радиус полости в растворителе, содержащей эту молекулу; T — абсолютная температура; ρ — плотность растворителя, а α — его поляризуемость.

Если энергия взаимодействия растворенное вещество — растворитель значительно превышает энергию взаимодействия молекул растворителя между собой, то радиус полости слабо зависит от температуры и $R(T) \approx R_0 = \text{const}$. При выполнении данного условия, как следует из работы [3], при комнатной температуре выражение (1) является справедливым для растворов C₆₀ в ряду жидких *n*-парафиновых растворителей.

Фуллерен C₆₀ получен методом дугового разряда [4]. *n*-Гептан (производство фирмы Мерск; квалификация “хч”) был доочищен от примесей непредельных соединений адсорбцией на кислотнo-активированном монтмориллоните. После доочистки оптическая плотность слоя 1 см не превышает 0,7 при длине волны 200 нм.

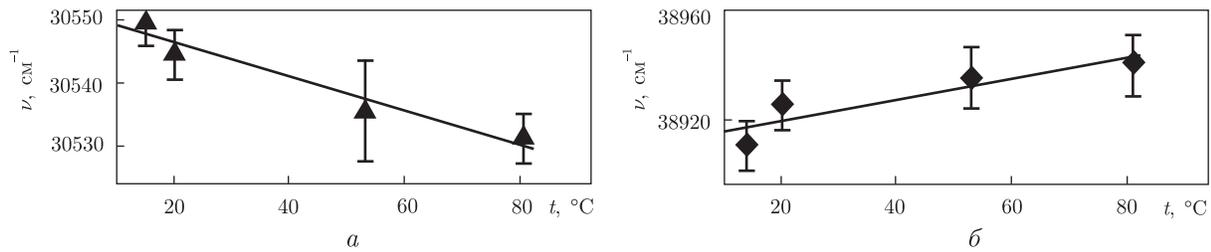


Рис. 1. Температурные зависимости волновых чисел максимумов полос C (а) и E (б) от температуры

Спектры регистрировались на спектрофотометре Specord UVVis (Carl Zeiss, DDR) по методике, описанной в работе [5]. В качестве спектров сравнения использовались спектры раствора солей редкоземельных элементов в плавленом кварце и спектр $S_1 \leftarrow S_0$ перехода газообразного бензола. Исследованы сдвиги максимумов полос, обозначенных в [6] как полосы C и E . Измеренные нами положения названных максимумов очень близки к описанным в статье [3]. Температурные измерения выполнены с использованием водяного термостата, точность поддержания температуры $\pm 0,1$ К. Для повышения точности результаты усреднялись по данным 20 независимых измерений.

Температурные сдвиги полос C и E представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что при увеличении температуры полоса C смещается в сторону малых волновых чисел (низкочастотный, или “красный”, сдвиг), а полоса E смещается в противоположную сторону (высокочастотный, или “синий”, сдвиг). Температурные коэффициенты сдвига для жидкого раствора β_l равны $-0,2511$ для полосы C и $0,1946$ для полосы E .

Представляет интерес провести также оценку температурных коэффициентов сдвига данных полос и в спектре паров фуллерена C_{60} . С учетом линейной зависимости волнового числа максимума полосы в спектре газа от температуры [7–9] опишем уравнение (1) в виде

$$\Delta\nu = \nu_l - \nu_g = \nu_{0l} + \beta_l(T - T_0) - \nu_{0g} - \beta_g(T - T_0), \quad (2)$$

где ν_{0l} и ν_{0g} — волновые числа максимумов полос соответственно в спектрах жидкого раствора и газа при температуре T_0 ($T_0 = 293$ К), $\beta_i = (d\nu_i/dT)$, β_l и β_g — температурные коэффициенты для жидкого раствора и газа.

Учитывая соотношения (1) и (2), получим

$$\frac{d\Delta\nu}{dT} = \beta_l - \beta_g = -C\alpha R^{-3} \left[\frac{d\rho}{dT} - \frac{3\rho}{R} \frac{dR}{dT} \right]. \quad (3)$$

В работе [9] показано, что в n -парафиновом растворителе температурный коэффициент расширения полости меньше коэффициента расширения растворителя. Так как у нас нет экспериментальных данных по температурным смещениям полос спектра газообразного фуллерена, мы рассмотрим два предельных случая:

$$R = R_0, \quad (4)$$

$$R = R_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

из которых первый (4) соответствует независимости размеров полости от температуры, а второй (5) — равенству коэффициентов теплового расширения полости и растворителя.

Отметим, что в первом случае $dR/dT = 0$, а во втором — $dR/dT = -(R/3\rho)d\rho/dT$. Отсюда, при температуре, близкой к комнатной ($T_0 = 293$ К), из уравнения (3) получим следующее общее выражение, которое позволяет оценить величину β_g :

$$\beta_g = \beta_l + C\alpha R_0^{-3}\kappa \frac{d\rho}{dT}, \quad (6)$$

где $\kappa = 1$ соответствует условию (4) (независимость размеров полости от температуры), а $\kappa = 2$ — условию (4) (совпадение температурных коэффициентов расширения полости и растворителя).

Результаты вычислений β_g приведены в табл. 1. Вычисления проведены с учетом пересчета коэффициента C [3] по уравнению Лоренц-Лорентца. Для расчетов использованы следующие данные: число Авогадро $N_A = 0,6022169 \cdot 10^{24}$, $\rho = 0,6836$, $M = 100,198$, $d\rho/dT = -8,7 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻³ К⁻¹ [10], $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) = 0,2358$; n — показатель преломления растворителя (гептан), $\alpha = 13,7 \cdot 10^{-24}$ см³ [11].

Таблица 1. К оценке температурного коэффициента β_g для полос C и E фуллерена в паровой фазе

Полоса	$\beta_l, \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$C/R^3, \text{см}^{-1}$ [3]	$\beta_g, \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ($\kappa = 1$)	$\beta_g, \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ($\kappa = 2$)
C	-0,2511	2456	-0,9881	-1,7250
E	0,1946	5140	-1,3478	-2,8901

При обоих значениях $\kappa = 1$ и $\kappa = 2$ оцениваемые величины β_g в газовой фазе являются отрицательными. Влияние температуры на положение полос фуллерена в газовой фазе (т.е. тот факт, что $\beta_g \neq 0$) может отражать температурные изменения структуры этой молекулы. Аномалия может быть обусловлена колебаниями молекул, нарушающими ароматичность [7, 8, 12].

У фуллерена C_{60} , ароматичность которого уже нарушена вследствие неплоской структуры, любое колебание, кроме полносимметричного “дыхательного”, должно приводить к дополнительному нарушению ароматичности. Это может вызывать такие же изменения в электронно-колебательном спектре, как и у плоских молекул (антрацен, фенантрен, флуорен). Данной причиной, по-видимому, и обусловлены наблюдаемые “аномалии” температурной зависимости спектров полос фуллерена C_{60} в n -гептане и паровой фазе.

Таким образом, проведенные оценки показывают, что в газовой фазе полосы C и E могут смещаться при повышении температуры только в сторону меньших волновых чисел ($\beta_g < 0$), хотя в жидкой фазе $\beta_l < 0$ для полосы C и $\beta_l > 0$ для полосы E .

Отметим, что у растворителей n -парафинового ряда с увеличением температуры плотность уменьшается, а радиус полости, содержащей молекулу растворенного вещества (R), может только увеличиваться. В соответствии с формулой (1), эти два обстоятельства должны приводить к уменьшению сдвига спектра в растворе относительно спектра в газовой фазе.

При условии, когда температурная зависимость спектров полос в газе отсутствует (т.е. при $\beta_g = 0$), увеличение температуры может приводить только к коротковолновому смещению спектров в растворе. При наличии температурной зависимости положения спектров полос в газе (в нашем случае, $\beta_g < 0$) направление температурного сдвига полос в растворе определяется соотношением между значениями $\beta_g = 0$ и параметрами, входящими в формулу (1).

1. Бахшиев Н. Г., Гурин О. П., Питерская И. В. Универсальные межмолекулярные взаимодействия и их влияние на положение электронных спектров молекул в двухкомпонентных растворах. XIV. Дисперсионные силы и изменения поляризуемости молекул при оптическом возбуждении // Оптика и спектр. – 1968. – **34**, № 6. – С. 901–909.
2. Ар'ев И. А. Исследование гидрофобной гидратации бензола методом спектральных сдвигов // Теорет. и эксперим. химия. – 1987. – **23**, № 3. – С. 329–339.
3. Renge I. Solvent Effects on the Absorption Maxima of Fullerenes C-60 and C-70 // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**, No 43. – P. 15955–15962.
4. Огенько В. М., Дубровина Л. В., Лысюк Л. С., Касумов М. М. Синтез наноструктур методами физико-неорганической химии // Укр. хим. журн. – 2005. – **71**, № 11./12. – С. 16–20.
5. Ar'ev I. A., Lebovka N. I. Methods of effective molecular size evaluation and temperature shifts of $S_1 \leftarrow S_0$ anthracene spectrum // Proc. SPIE. – 2002. – 4938. – P. 105–112.
6. Leach S., Verwoelt M., Despres A. et al. Electronic spectra and transitions of the fullerene C-60 // Chem. Phys. – 1992. – **160**, No 3. – P. 451–460.
7. Мирумянц С. О., Демчук Ю. С. Влияние низкочастотных деформационных колебаний на развитие диффузной составляющей спектров флуоресценции и поглощения антрацена // Оптика и спектр. – 1976. – **40**, № 1. – С. 42–49.
8. Мирумянц С. О., Демчук Ю. С. О нахождении параметров, определяющих диффузность электронно-колебательных спектров паров многоатомных молекул // Там же. – 1984. – **56**, № 2. – С. 241–256.
9. Ar'ev I. A., Lebovka N. I. Temperature shifts of phenanthrene $S_1 \leftarrow S_0$ spectrum in apolar solvents and in water // Proc. SPIE. – 2004. – 5507. – P. 132–137.
10. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – Москва: Наука, 1972. – 720 с.
11. Никольский Б. П. Справочник химика. – Москва; Ленинград: Химия, 1966. – Т. 1; 1972. – Т. 2.
12. Демчук Ю. С. Секвенционная спектральная линия и распределение интенсивностей в электронно-колебательных полосах свободных многоатомных молекул // Оптика и спектр. – 2002. – **93**, № 2. – С. 222–227.

*Институт биокolloидной химии
и.м. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев
Институт общей и неорганической химии
и.м. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 14.09.2007