

УДК 541.03

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ
МОМЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ
В ЭЛЕКТРОННОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ******Н. Г. Бахшаев, М. И. Княжанский, В. И. Минкин,
О. А. Осипов, Г. В. Сайдов***

Даны подробный критический обзор современных методов экспериментального определения дипольных моментов органических молекул в электронных возбужденных состояниях и сравнительная характеристика этих методов.

Приводятся (в виде сводной таблицы) и обсуждаются основные результаты, полученные при применении описываемых методов. Библиография — 88 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1644
II. Метод спектральных сдвигов	1646
III. Метод электрической поляризации флуоресценции	1659
IV. Метод электрического дихроизма	1662
V. Метод, основанный на эффекте Штарка	1664

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что свойства возбужденных ** состояний молекулы так же, как и свойства основного ее состояния определяются в конечном счете характером распределения электронной плотности в молекуле. С этой точки зрения представляет особый интерес определение дипольного момента молекулы в возбужденных состояниях, поскольку величина и ориентация дипольного момента относительно скелета молекулы непосредственно связаны с распределением электронной плотности в соответствующем стационарном состоянии.

Сравнение величин дипольных моментов в основном ($\vec{\mu}_g$) и возбужденном ($\vec{\mu}_e$) состояниях позволяет судить о характере изменения электронной плотности на отдельных группировках атомов молекулы при возбуждении, что представляет, в частности, интерес для определения реакционного центра возбужденного состояния молекул в фотохимической реакции, а также для понимания связи между миграцией заряда и перераспределением энергии электронного возбуждения. Последнее, в свою очередь, тесно связано с различными процессами безызлучательной дезактивации и, следовательно, со способностью соединения к люминесценции. Кроме того, использование экспериментально найденных значений дипольных моментов возбужденных состояний может способствовать

* Статья представляет собой расширенное изложение доклада, прочитанного на I Всесоюзном совещании по дипольным моментам и строению молекул в Ростове-на-Дону в 1967 г.

** Здесь и далее имеются в виду только электронновозбужденные состояния.

более обоснованному выбору параметров при квантово-механических расчетах различных физико-химических свойств молекул.

К сожалению, значение μ_e нельзя экспериментально определить обычными методами измерения электрической поляризации, так как время жизни возбужденных состояний чрезвычайно мало, что даже при интенсивном облучении существенно затрудняет создание равновесной концентрации возбужденных молекул, достаточной для измерения электрической поляризации. Вместе с тем, поскольку речь идет об оптическом возбуждении молекулы, ясно, что методы определения дипольных моментов возбужденных состояний должны быть спектроскопическими. Следовательно, возникает необходимость установления связи между основными спектроскопическими параметрами молекулы — энергией (частотой) и вероятностью (интенсивностью) электронного перехода, с одной стороны, и электрическими дипольными моментами, характеризующими молекулу в основном и возбужденном состояниях, с другой.

За последние 10—12 лет предложен ряд методов экспериментального определения момента μ_e . Существенно, что эти методы резко отличаются друг от друга природой физических явлений, лежащих в их основе и, следовательно, теми спектроскопическими параметрами, которые при этом измеряются. Однако, несмотря на актуальность проблемы, достаточно полный обзор таких методов до сих пор отсутствует. Известные нам обзоры ^{1,2} весьма кратки, не дают полного представления об имеющихся методах и их разновидностях, а также не включают многие существенные результаты. В предлагаемом обзоре представлено, по-видимому, большинство работ (по 1967 г.), в которых предприняты измерения или экспериментальная оценка величины дипольных моментов молекул в возбужденных состояниях. Основные формулы, применяемые для определения дипольных моментов, приведены в виде, удобном для непосредственного практического использования, что достигнуто в ряде случаев за счет ряда оправдывающих себя на практике допущений. В конце статьи приведена сводная таблица, содержащая полученные к настоящему времени основные данные о значениях μ_e ряда молекул и комплексов.

Методы определения дипольных моментов, получившие в настоящее время более или менее широкое распространение, целесообразно объединить в следующие четыре группы.

1. Метод спектральных сдвигов, основанный на исследовании смещения частот электронных переходов в электрическом поле межмолекулярных сил и заключающийся в анализе сдвигов полос поглощения и люминесценции под влиянием растворителя.

2. Метод электрической поляризации флуоресценции. При этом измеряется степень поляризации излучения растворов исследуемых веществ в сильном электрическом поле, т. е. в конечном счете исследуется анизотропия излучения в направлении поля, ориентирующего молекулы.

3. Метод электрического дихроизма, в котором исследуется дихроизм поглощения молекул в растворе, помещенном в сильное электрическое поле, т. е. рассматривается анизотропия поглощения в направлении ориентирующего поля.

4. Метод, основанный на исследовании расщепления тонкой вращательной структуры полос поглощения некоторых молекул в газовой фазе в сильном электрическом поле (эффект Штарка, включающий не только электронновозбужденное, но и основное состояние).

Следует еще раз подчеркнуть, что все перечисленные методы являются спектроскопическими и требуют воздействия на исследуемую моле-

кулу электрических полей (внешних или межмолекулярных). Необходимо отметить также, что все методы базируются на определенных модельных представлениях о взаимодействии молекулы со средой (теория Онзагера, теория ориентационной поляризации Дебая и т. п.). Рассмотрим каждую из групп методов более подробно.

II. МЕТОД СПЕКТРАЛЬНЫХ СДВИГОВ

Определение дипольных моментов возбужденных состояний методом спектральных сдвигов основано на изучении сольватохромии — смещения полос электронных спектров поглощения и излучения исследуемых молекул под влиянием растворителя. Как известно, явление сольватохромии обусловлено различием энергий взаимодействия молекулы со средой в различных стационарных состояниях, что, в свою очередь, обусловлено изменением физико-химических свойств (и в частности дипольного момента) исследуемой молекулы при оптическом возбуждении. Основ-

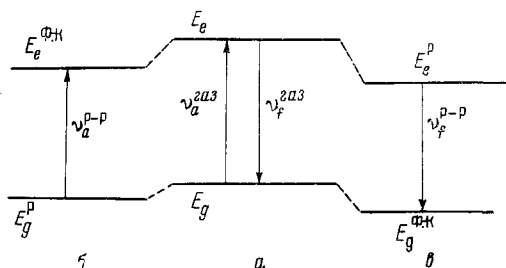


Рис. 1. Схема электронных уровней молекулы в газовой фазе и в растворах (основное и первое возбужденное состояния); a — поглощение и излучение (газ); b — поглощение (раствор); a — излучение (раствор)

ные представления о связи между параметрами, характеризующими систему «исследуемая молекула — растворитель», и смещением спектров растворов относительно спектров газовой фазы были изложены впервые в работах Бэйлиса, Мак-Рея и Оошика³⁻⁶. Рассматривая равновесные (р) и франк-кондоновские (ф. к.) уровни основного (g) и возбужденного (e) состояний (рис. 1), авторы во втором приближении теории возмущений вычисляют энергию стаби-

лизации растворенной молекулы (т. е. энергию взаимодействия с молекулами растворителя) в различных состояниях. При этом учитываются различные типы ван-дер-ваальсова взаимодействия (ориентационные, индукционные и дисперсионные), тогда как специфические взаимодействия донорно-акцепторного характера в расчет не принимаются.

Для вывода окончательного выражения, связывающего экспериментально наблюдаемые сдвиги полос с характеристиками молекулы и среды используется онзагеровская модель⁷, согласно которой молекула представляется как точечный диполь в сферической полости радиуса a (онзагеровский радиус) внутри растворителя, рассматриваемого как однородная непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью ϵ и показателем преломления n . Точечный диполь взаимодействует с «реактивным» полем, появляющимся в результате ориентационно-индукционной поляризации молекул растворителя под действием растворенной молекулы. Рассмотрение проблемы в общем виде в работах⁴⁻⁶ приводит к весьма сложным выражениям, содержащим члены, каждый из которых описывает определенный тип взаимодействия молекулы и растворителя. Эти формулы нельзя непосредственно использовать для определения дипольных моментов, так как они содержат большое число неопределенных и экспериментально неопределимых параметров. Однако при некоторых допущениях, сделанных Мак-Реем (в частности, принимается, что поляризуемость молекулы α не изменяется при возбуждении, т. е.

$a_e a_g$), удастся получить достаточно простую формулу для сдвига частоты чисто электронного перехода при поглощении в полярных растворителях.

$$\Delta\nu_a = (AL_0 + B) \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} + C \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right] \quad (1)$$

где A , L_0 , B , C — некоторые константы, характеризующие как растворитель, так и растворенную молекулу, причем $C = \frac{2}{hca^3} (\vec{\mu}_g - \vec{\mu}_e) \vec{\mu}_g$. Здесь h — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме, n_D — показатель преломления растворителя для D -линии натрия, ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость, a — онзагеровский радиус, $\vec{\mu}_g$ и $\vec{\mu}_e$ — дипольные моменты растворенной молекулы в основном и возбужденном состояниях соответственно. При этом необходимо отметить, что, если форма полосы слабо зависит от растворителя, т. е. полоса смещается практически как целое, то сдвиг $\Delta\nu_a$ можно определять по изменению положения максимума полосы поглощения.

Мак-Рей применил формулу (1) для оценки значения $\vec{\mu}_e$ фенолового голубого, исследовав сдвиги спектров поглощения в двадцати одном растворителе. Постоянные A , L_0 и B определялись весьма приблизительно из дополнительных экспериментальных данных и на основании различных предположений. Пользуясь известным значением для $\vec{\mu}_g$ ($\approx 5,8D$), полагая $a \approx 4 - 5 \text{ \AA}$ и считая $\vec{\mu}_g \parallel \vec{\mu}_e$, Мак-Рей оценивает значение $|\mu_e|$ для фенолового голубого в $7,5 - 9,1D$ и отмечает, что хотя это значение имеет ожидаемый порядок величины, оно не является существенным подтверждением значительного вклада биполярной структуры в возбужденное состояние исследуемой молекулы.

Важную роль в разработке методики измерения дипольных моментов возбужденных молекул сыграли работы Липперта⁸⁻¹¹, который предложил метод определения μ_e первого синглетного возбужденного состояния флуоресцирующих полярных молекул, дипольный момент которых μ_e существенно превышает μ_g . Этот метод основан на применении формулы Оошика для определения разности смещений полос поглощения $\Delta\nu_a$ и флуоресценции $\Delta\nu_f$ при условии, что время ориентационной релаксации молекул растворителя ($\tau_{ор}$) много меньше времени жизни возбужденного флуоресцентного состояния ($\tau_{ф}$). При этом получается (пренебрегая малыми членами и постоянной) следующее простое выражение:

$$\Delta\nu_{a-f} = \nu_a - \nu_f = \frac{2}{hc} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} \right) \frac{(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)^2}{a^3} \quad (2)$$

связывающее величину стоковского сдвига спектра флуоресценции относительно спектра поглощения ($\Delta\nu_{a-f}$) с характеристиками молекулы и среды. Здесь ν_a и ν_f — частоты максимумов полос поглощения и флуоресценции соответственно, смысл остальных величин ясен из предыдущего. Измерение ν_a и ν_f в наборе полярных и неполярных ($\epsilon = n_D^2$) растворителей дает возможность, задаваясь значениями μ_g и a , вычислить μ_e при условии $\vec{\mu}_e \parallel \vec{\mu}_g$ с помощью простой формулы

$$\mu_e = \mu_g \pm 0,001 \sqrt{m a^3}$$

причем m находится из графика зависимости $\Delta\nu_{a-f} = m \Delta f$, где

$$\Delta f = \left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} \right]$$

Описанный метод был применен Липпертом⁸⁻¹¹ для определения дипольных моментов μ_e ряда молекул, в частности, производных стильбена, причем значение a принималось равным $\sim 0,8\rho$, где ρ — радиус наименьшей сферы, включающей молекулу.

Недостатки метода Липперта заключаются главным образом в неучете способности молекул поляризоваться в электрическом (в частности, реактивном) поле, а также в том существенном обстоятельстве, что ограничиваясь анализом изменения только стоковского сдвига $\Delta\nu_{a-f}$, автор⁸⁻¹¹ фактически не реализует дополнительных (по сравнению с формулой (1), например) возможностей, связанных с независимым измерением смещения как полос поглощения, так и полос флуоресценции. В связи с этим в распоряжении экспериментатора оказывается, как и в случае формулы (1), только один измеряемый на опыте спектроскопический параметр ($\Delta\nu_{a-f}$) вместо двух ($\Delta\nu_a$ и $\Delta\nu_f$), что значительно снижает эффективность метода.

Матага с сотр.¹²⁻¹⁶, независимо от Липперта, также получил, исходя из формулы Оошика, выражение (2) и, подробно проанализировав и сопоставив его с экспериментальными данными, пришел, в согласии с⁸⁻¹¹, к выводу о возможности определения разности дипольных моментов молекул в основном и возбужденном состояниях по изменению стоковского сдвига $\Delta\nu_{a-f}$, обусловленному ориентационными взаимодействиями. Никаких предположений о взаимной ориентации моментов $\vec{\mu}_g$ и $\vec{\mu}_e$, а также о величинах μ_g в работах¹²⁻¹⁶ не делается, а рассматриваются только значения $|\Delta\vec{\mu}|$.

Сравнение экспериментально определенных величин с рассчитанными теоретически позволяет в отдельных случаях оценить пригодность того или иного метода для расчета распределения зарядов в возбужденной молекуле (например, для нафтолов, нафтиламинов и карбазола^{13, 14}, а также анилина¹⁷) и сделать некоторые выводы о структуре молекулы в возбужденном состоянии. Возбуждение молекулы сопровождается, по данным Матага, значительным возрастанием дипольного момента, что связано с переносом заряда от электроннодонорных заместителей вдоль цепи сопряженных связей. Установлено, что в случае α -нафтиламинов возрастание дипольного момента при возбуждении больше (4,4 D), чем у соответствующих β -производных (3,5 D), а для нафтолов значения $|\Delta\vec{\mu}|$ значительно меньше (0,5—1 D), чем у нафтиламинов, причем порядок изменения $|\Delta\vec{\mu}|$ для α - и β -производных противоположен.

Грубая оценка показывает¹²⁻¹⁶, что величина $|\Delta\vec{\mu}|$ изомерных аминокислот возрастает при переходе от орто- к мета-изомерам. Значение величины $\delta = \frac{|\Delta\vec{\mu}|^2}{a^3}$, определенной из формулы (2), в слу-

чае NN-диметил- α нафтиламина составляет $\delta = 7500 \text{ см}^{-1}$. Это позволяет предположить, что $N(\text{CH}_3)_2$ -группа вращается вокруг C—N-связи за время жизни возбужденного состояния¹⁶. Такое вращение, по мнению авторов¹⁶, становится возможным в результате переноса заряда от азота к π -системе нафталина при электронном возбуждении.

Представляет интерес работа Ито с сотр.¹⁸, в которой делается попытка оценить изменение дипольных моментов при n - π^* -возбуждении молекул кетонов. Авторы используют формулу Мак-Рея⁵, в которой опускается малый член, характеризующий так называемый квадратичный эффект Штарка:

$$\Delta\nu_a = \text{дисперсионный член} + B \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} + C \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right] \quad (3)$$

$$B = \frac{1}{hc} \cdot \frac{\mu_g^2 - \mu_e^2}{a^3} \quad (4)$$

$$C = \frac{2}{hc} \frac{\vec{\mu}_g (\vec{\mu}_g - \vec{\mu}_e)}{a^3} \quad (5)$$

(обозначения величин те же, что и выше).

Поскольку, согласно (4) и (5), для нахождения μ_e необходимо определить из опыта либо параметр B , либо параметр C , авторы¹⁸ предлагают два варианта метода.

Первый вариант основан на измерении сдвигов $\Delta\nu_a$ в неполярных растворителях с разными показателями преломления (n_D) (например, гексан, CCl_4 , диоксан*, бензол). Для таких растворителей ($n_D^2 \approx \epsilon$) должно соблюдаться равенство

$$\Delta\nu_a = \text{дисперсионный член} + B \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} + \text{const.} \quad (6)$$

Экспериментально установлено¹⁸, что для всех исследуемых соединений, кроме ацетона, дисперсионными взаимодействиями можно пренебречь и воспользоваться линейным соотношением:

$$\Delta\nu_a \approx B \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} + \text{const.} \quad (7)$$

Авторы ограничиваются лишь определением знака B . Поскольку $B > 0$ («синий» сдвиг полосы поглощения), то, следовательно, $\mu_e < \mu_g$, т. е. при $n\pi^*$ -возбуждении дипольный момент уменьшается.

Во втором варианте метода измеряется разность положений максимумов полос поглощения в двух полярных растворителях с приблизительно одинаковыми значениями n_D , но с различными ϵ . В таких растворителях дисперсион-

ные члены и член с $\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$ не изменяются, благодаря чему разность частот максимумов полос описывается простой формулой

$$\nu_1 - \nu_2 = C \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} \right). \quad (8)$$

В качестве растворителей можно использовать, например, этиловый эфир и ацетонитрил ($n_D = 1,356$ и $1,344$ соответственно). Спектры поглощения этих растворителей сходны и не содержат интенсивных полос в области выше 2000 \AA , что обеспечивает приблизительное равенство дисперсионных членов в уравнении (3)⁵. Величины ϵ этих растворителей резко отличаются ($4,34$ для эфира и $37,50$ для ацетонитрила), что позволяет в широких пределах изменять значение ϵ^{**} их смесей. Измеряя ν_a растворов в каждой из таких смесей, можно проверить соблюдение зависимости (8) и, если она выполняется, определить параметр C , а, следовательно, μ_e при известных μ_g и a . Проведенные таким способом измерения позволили Ито с сотр. оценить момент μ_e ацетофенола при $n\pi^*$ -возбуждении в $0,5 D$ ($a \approx 4,0 \text{ \AA}$). Для остальных исследован-

* Диоксан, однако, в большинстве случаев ведет себя как полярный растворитель и не подчиняется закономерности (6).

** Значение ϵ смеси растворителей можно вычислять по формуле $\epsilon = \epsilon_0 + b\omega$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость эфира, b — разность диэлектрических проницаемостей ацетонитрила и эфира, ω — весовая доля ацетонитрила в растворе.

ных авторами кетонов соответствующие значения μ_e не превышают $0,5 D$. При этом во всех случаях значение μ_e меньше, чем μ_g примерно на $3 D$. Тем же методом Семба¹⁹ обнаружил увеличение дипольного момента производных нитробензола при возбуждении в длинноволновой области, а также определил дипольный момент первого синглетного состояния молекулы *p*-нитроанизола (при $a \approx 4 \text{ \AA}$ и $\mu_g \approx 5D$. Это значение $\mu_e \approx 7D$).

Описанный вариант метода Мак-Рея очень удобен при оценке величины μ_e плохо растворимых нефлуоресцирующих соединений, однако он требует весьма осторожного подхода и проверки в каждом отдельном случае, так как теорию Мак-Рея, разработанную для двухкомпонентных растворов, нельзя формально переносить на случай смеси двух растворителей, т. е. к трехкомпонентным растворам (см.²⁰).

В работе Госави и Рао²¹ формула (8) используется для определения дипольных моментов $\pi\pi^*$ -возбужденных состояний производных тиомочевины по данным о сдвигах максимума полосы $n \rightarrow \pi^*$ -поглощения в эфире и ацетонитриле, без применения смеси растворителей.

Баба с сотр.²² применили формулу Мак-Рея (3) для анализа смещения спектров флуоресценции. Авторы вычисляют относительный сдвиг полос поглощения $\delta\nu_{абс}$ и флуоресценции $\delta\nu_{фл}$ для различных растворителей с одинаковыми значениями n и дисперсионными членами, но с различными ϵ . При этом получается для поглощения:

$$\delta\nu_{абс} = \Delta\nu_{2\text{ абс}} - \Delta\nu_{1\text{ абс}} = \frac{2}{hc} \frac{\vec{\mu}_g(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)}{a^3} \left(\frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} - \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \right)$$

и для флуоресценции:

$$\delta\nu_{фл} = \Delta\nu_{2\text{ фл}} - \Delta\nu_{1\text{ фл}} = \frac{2}{hc} \frac{\vec{\mu}_e(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)}{a^3} \left(\frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} - \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \right),$$

где $\Delta\nu$ — сдвиги полос поглощения и флуоресценции в соответствующих растворителях (1 и 2) относительно спектров паров. Отсюда при условии $\vec{\mu}_g \parallel \vec{\mu}_e$ имеем:

$$\frac{\mu_e}{\mu_g} = \frac{\delta\nu_{фл}}{\delta\nu_{абс}}. \quad (9)$$

Используя ацетонитрил и эфир, а также другие растворители²³ с близкими n_D , авторы²² вычислили значения μ_e для $\pi\pi^*$ -флуоресцирующих состояний пиридазина, пиримидина и пиразина²², а также 9—10-диазафенантрена²³. При этом оказалось, что дипольный момент пиридазина 9—10-диазафенантрена и пиримидина при $\pi\pi^*$ -возбуждении существенно уменьшается (в 3,6; 3,4 и 4,2 раза соответственно), причем знак дипольного момента пиримидина меняется на обратный. Авторы предполагают, что такой характер изменения дипольных моментов связан с переходом sp^2 -гибридизованных n -электронов азота на π -орбиту. В то же время для пиразина вследствие симметричности расположения гетероатомов $\mu_e \approx \mu_g \approx 0$.

Метод, примененный Баба, привлекателен тем, что при вычислениях не нужно задаваться онзагеровским радиусом, который определяется обычно со значительной ошибкой. В то же время использование лишь растворителей с мало отличающимися n_D и предположение о параллельности моментов $\vec{\mu}_g$ и $\vec{\mu}_e$ сильно ограничивают возможности этого метода.

Использование формулы Мак-Рея дало возможность Робертсону с сотр.²⁴ оценить дипольные моменты нескольких возбужденных состояний 1L_b , 1L_a и

1B_u азулена. Авторы экспериментально обосновали правильность допущений, сделанных в формуле Мак-Рея (1), а также показали, что величина $AL_0 + B = K$ постоянна для всего ряда растворителей, использованных в работе. При этом константа K для ряда растворителей (гексан, гептан, пентан и др.) определяется из формулы $\Delta\nu_a = K \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ методом наименьших квадратов. В свою очередь, константа $C = \frac{2}{hc} \frac{\mu_g(\mu_g - \mu_e)}{a^3}$ вычисляется из данных о сдвигах полос поглощения в полярных растворителях так, чтобы достигнуть наилучшего совпадения расчетного и наблюдаемого значений сдвига $\Delta\nu_a$. При этом данные для спиртов исключаются, так как в этом случае возможно существенное влияние водородных связей, не учитываемое формулой Мак-Рея (1). Значения μ_e молекул в указанных выше трех возбужденных состояниях определены для двух величин онзагеровского радиуса $a \approx 3$ и 4 \AA , и полученные данные сопоставлены с результатами теоретических расчетов Паризера. Как отмечают авторы, наилучшее соответствие данных расчета и опыта достигается для момента μ_e в состоянии 1L_b при $a > 4 \text{ \AA}$. Для остальных состояний согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями менее удовлетворительно.

В работе Бинза и Книббе²⁵ на основании теории Мак-Рея, а также формулы для смещения электронных спектров под действием растворителя, выведенной Липтеем²⁶ по данным только спектров флуоресценции, определяется дипольный момент некоторых молекулярных комплексов с переносом заряда в возбужденном состоянии. При этом предполагается, что $\vec{\mu}_e \perp \vec{\mu}_g$ и онзагеровский радиус $a \approx 5 \text{ \AA}$. По этим измерениям дипольный момент в возбужденном состоянии оказался более $10D$, что согласуется с представлением о переносе заряда при возбуждении. Липтей²⁷ определил дипольный момент анилина $\mu_e = 6D$.

В отличие от этих работ, Косовер²⁸ попытался оценить дипольный момент возбужденного состояния, не используя никаких ранее выведенных соотношений. Автор определяет энергию стабилизации ΔE_e возбужденного $\pi\pi^*$ -состояния молекулы окиси мезитила в воде по сдвигу спектров поглощения водного раствора относительно спектра в изооктане (предполагается, что в этом неполярном растворителе положение полосы поглощения исследуемой молекулы то же, что и в газовой фазе). В качестве эталонного соединения выбирают молекулярный комплекс иода с 1-этил-4-карбометоксипиридином ($\mu_g = 13,90D$; $\Delta E_g = 17,3 \text{ ккал/моль}$ и предполагается, что энергия стабилизации пропорциональна величине дипольного момента, тогда по оценке автора величина μ_e окиси мезитила составляет $\sim 7,6D$. Аналогично оценивается нижний предел величины дипольного момента для фенольного голубого в возбужденном состоянии, равный $10,2D$, что превышает величину, полученную Мак-Реем⁶. Однако такой подход к определению μ_e нельзя считать достаточно обоснованным.

Упомянутые выше дополнительные возможности, связанные с независимым изучением смещения спектров поглощения $\Delta\nu_a$ и флуоресценции $\Delta\nu_f$ растворов относительно спектров газовой фазы, были реализованы в работах одного из авторов настоящего обзора²⁹⁻³⁷. В основе метода лежат представления о том, что влияние растворителей на положение электронных спектров молекул в общем определяется межмолекулярным взаимодействием универсального ван-дер-ваальсовского характера. Исходя из этих представлений, модели Онзагера и общих физических соображений и не пользуясь квантово-механическими методами расчета, автор получил сравнительно простые выражения для сдвига электронных спектров в зависимости от n и ϵ растворителя²⁹. При выводе формул учитывали поляризуемость молекулы в основном и воз-

бужденном состоянии. Особенно важно, что при этом был рассмотрен общий случай, когда угол φ между моментами $\vec{\mu}_g$ и $\vec{\mu}_e$ не равен 0 или 180° . Такое рассмотрение дает возможность определять этот угол наряду с моментом $\vec{\mu}_e$ из экспериментальных данных и тем самым исследовать анизотропию перераспределения электронной плотности в молекулах при оптическом возбуждении. В дальнейшем автор разработал более общую теорию взаимодействия растворителя с растворенной молекулой, справедливую для любых соотношений между временем ориентационной релаксации τ_{op} и длительностью пребывания молекулы в возбужденном электронном состоянии τ_Φ^{38} . Кроме того, было учтено дополнительное смещение наблюдаемых спектров относительно истинных вследствие изменения по спектру напряженности поля световой волны, действующего на молекулу в конденсированной среде. В работе³⁸ получены следующие выражения, относящиеся к наиболее часто встречающемуся на практике случаю $\tau_{op} \ll \tau_\Phi$:

$$hc\Delta\nu^s = C_2 \left[\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} + p^s \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] = C_2 f(\varepsilon, n), \quad (10)$$

$$hc\Delta\nu^{a-f} = \Delta C^{a-f} \left[\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + p^{a-f} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] = \Delta C^{a-f} \varphi(\varepsilon, n) \quad (11)$$

где $\Delta\nu^s = \frac{\Delta\nu_a + \Delta\nu_f}{2}$, $\Delta\nu^{a-f} = \Delta\nu_a - \Delta\nu_f$ (изменение стоксовского сдвига), а $f(\varepsilon, n)$ и $\varphi(\varepsilon, n)$ — так называемые функции универсального взаимодействия.

Дипольный момент $\vec{\mu}_e$ и угол φ между $\vec{\mu}_e$ и $\vec{\mu}_g$ определяются, если известны μ_g и a (онзагеровский радиус) по формулам:

$$\mu_e = \sqrt{\mu_g^2 - C_2 hca^3} \quad (12)$$

$$\cos \varphi = \frac{1}{2\mu_g \mu_e} \left[(\mu_g^2 + \mu_e^2) - \frac{\Delta C^{a-f}}{2C_2} (\mu_g^2 - \mu_e^2) \right]$$

причем параметры C_2 и ΔC^{a-f} находят из графиков уравнений (10) и (11). Вспомогательные параметры p^s и p^{a-f} определяют либо из условия прохождения прямой через точку для паров (отсутствие сдвига), либо (если нет данных о спектрах газовой фазы) — из условия наилучшего соблюдения линейности исследуемой зависимости. Хорошие результаты для вычисления параметров C и p дает применение метода наименьших квадратов. Отметим также, что при отсутствии данных о спектрах паров можно воспользоваться результатами измерений относительных сдвигов максимумов полос в полярных средах и формулами:

$$\frac{hc}{\Delta F(n)} = C_2 \frac{\Delta f(\varepsilon, n)}{\Delta F(n)} + \text{const} \quad (13)$$

$$\frac{hc\delta(\Delta\nu^{a-f})}{\Delta F(n)} = \Delta C^{a-f} \frac{\Delta\varphi(\varepsilon, n)}{\Delta F(n)} + \text{const} \quad (14)$$

где

$$\delta\nu^s = \nu_2^s - \nu_1^s; \quad \delta(\Delta\nu^{a-f}) = \Delta\nu_2^{a-f} - \Delta\nu_1^{a-f}$$

$$\Delta F(n) = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}.$$

в которых индексы 1,2 относятся к различным полярным растворителям. Значения μ_g и a , необходимые для расчетов по формулам (12) определяют посредством электрических измерений (или по табличным данным) и из структурных моделей молекул соответственно.

Кроме рассмотренного выше случая, представляет интерес также распротраненный и важный частный случай, отвечающий условию $\varphi \approx 0$ или 180° . При этом, согласно ²⁹⁻³²:

$$\mu_g = \sqrt{\frac{C_2 h c a^3}{1 - K^2}}; \quad \mu_e = K \mu_g, \quad (15)$$

где

$$K = \pm \frac{1 - \frac{\Delta C^{a-f}}{2C_2}}{1 + \frac{\Delta C^{a-f}}{2C_2}}$$

(+ в случае $\varphi = 0$ и — в случае $\varphi = 180^\circ$).

Нетрудно видеть, что из формул (15) можно, задаваясь значением a , независимо найти по спектроскопическим данным как μ_e так и μ_g . Кроме того, существенно, что величина μ_e может быть найдена в этом случае по известной величине μ_g без использования онзагеровского радиуса a , поскольку коэффициент K в формулах (15) определяется только данными спектроскопических измерений. Наконец, выражения (15) можно применять для прямого экспериментального определения самого онзагеровского радиуса, что имеет важное значение при работе с новыми классами соединений.

Описанными выше методами было исследовано изменение распределения электронной плотности при возбуждении и определены значения μ_e и μ_g большого числа соединений и, в частности, производных нафталина, стильбена, дифенила, анилина и пиридина ^{30-32, 35, 37}, для симметричных молекул которых $\varphi = 0$ или 180° . В этом случае при возбуждении в первое синглетное состояние электронная плотность существенно смещается вдоль цепи сопряженных связей от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям, что сопровождается резким увеличением дипольного момента. Аналогичное смещение электронной плотности вдоль цепи сопряженных связей происходит и у фталимидов с симметрично расположенными заместителями ^{30, 37}. Однако наибольший интерес представляет применение разработанных методов к молекулам, не имеющим оси симметрии, для которых $\varphi \neq 0$ или 180° . В этом случае, как уже отмечалось, удастся определить как дипольный момент μ_e , так и угол φ , а следовательно, направление, вдоль которого происходит смещение электронной плотности при возбуждении. Исследование несимметричных производных фталимида ^{32, 34, 37} показало, что в этих соединениях при возбуждении электронная плотность также значительно смещается от донорных к акцепторным функциональным группировкам приблизительно вдоль линии, соединяющей эти группировки (рис. 2). Примечательно в связи с этим, что свойства длин-

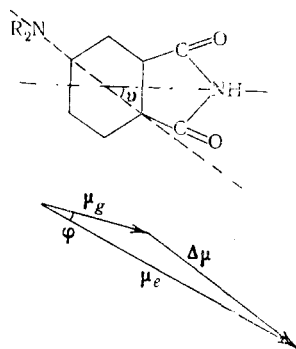


Рис. 2. Ориентация вектора $\Delta \mu$ относительно скелета молекулы 4-аминофталимида (длинноволновый электронный переход)

новолнового электронного перехода, ответственного за люминесцентную способность фталимидов, зависят прежде всего от свойств заместителей, а бензольное кольцо играет, по-видимому, подчиненную роль, являясь как бы проводником при переносе заряда.

Исследование $n\text{-}\pi^*$ - и $n\text{-}\sigma$ -переходов в молекулах, имеющих ось симметрии (ацетон, нитрометан, иодистый метил и бромформ) предпринято в работе³⁹, причем используется формула³¹, пригодная для молекул такого типа:

$$\mu_e = \mu_g - \frac{C_1^a h c a^3}{2\mu_g} \quad (16)$$

где C_1^a — константа, определяемая из сдвигов только полос поглощения в ряду растворителей. Применимость метода функций универсального взаимодействия и, в частности, соотношений (12) и (16), для изучения физико-химических характеристик некоторых молекулярных комплексов переноса заряда показана в работе⁴⁰. В работе⁴¹ проведено сравнение разности дипольных моментов первого возбужденного синглетного и основного состояний ряда производных бензола, рассчитанной методом МО ЛКАО в π -электронном приближении и этой же величины, экспериментально определенной методом функций универсального взаимодействия. Показано, что теоретические и экспериментальные результаты находятся в удовлетворительном соответствии.

При анализе электронных спектров ряда органических соединений (в частности, производных фталимида и стильбена), длинноволновые полосы которых отвечают внутримолекулярному переносу заряда, авторы^{37,42} обнаружили, что разность дипольных моментов молекулы в ее основном и первом возбужденном электронных состояниях $|\Delta\vec{\mu}|$, определяемая из смещения спектров, по порядку величины близка к значению дипольного момента перехода $|\vec{D}|$, которое вычисляется из интенсивности соответствующей полосы. Поскольку сопоставление величин $\Delta\vec{\mu}$ и \vec{D} имеет определенный физический смысл, то условие $|\Delta\vec{\mu}| \approx |\vec{D}|$ может, по-видимому, служить одним из количественных критериев для отнесения соответствующей полосы к полосе «внутримолекулярного переноса заряда» (подробнее см. также⁴³). Этот критерий удачно использован в работах Куцыной с сотр. для соответствующего отнесения полос в спектрах производных 1,3,4-оксадиазола^{44,45} и 1,3,5-трифенилпиразолина-2⁴⁵. В этих же и других работах^{45,47,48} Куцына с сотр. методом Бахшиева²⁹⁻³⁵ определили значения μ_e для указанных выше соединений, ϕ для 1,3,5-трифенилпиразолина и его производных и μ_g , μ_e для некоторых производных 1,3,4-оксадиазола, когда $\phi = 0$ или 180° . Для последних соединений методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля рассчитаны значения μ_g и μ_e , которые достаточно хорошо совпадают с экспериментальными.

Результаты определения дипольных моментов μ_g и μ_e методом Бахшиева²⁹⁻³⁶ в большинстве случаев хорошо согласуются с данными других работ, в которых использовались как аналогичные, так и совершенно отличные методы³¹. В то же время метод²⁹⁻³⁶ позволяет сравнительно просто получить такие дополнительные сведения о возбужденном состоянии (ориентация $\vec{\mu}_e$ и анизотропия перераспределения электронной плотности), которые не могут быть получены большинством аналогичных методов.

Метод определения значений μ_e и ϕ по смещению полос поглощения и флуоресценции был независимо предложен также в работах Билота и Кавского⁴⁹⁻⁵⁶. Так же, как Мак-Рей и Оошика, авторы⁴⁹ решают квантовомеханическую задачу о взаимодействии молекулы с растворителем

во втором приближении теории возмущений и используют затем модель Онзагера. Однако в отличие от ^{4,5} Билот и Кавский не пренебрегают поляризуемостью молекулы, а учитывают по аналогии с ^{29,57} среднюю поляризуемость (α), одинаковую для основного и возбужденного состояний. В частном случае, когда можно пренебречь поляризуемостью молекул ($\alpha=0$), из формулы Билота и Кавского получается уравнение (2), выведенное Липпертом и Матагой. В общем случае авторы ⁴⁹, следуя Бахшиеву, принимают $\beta = \frac{2\alpha}{a^3} \approx 1$ (a — онзагеровский радиус), что существенно упрощает окончательные соотношения. При этом формулы Билота и Кавского, связывающие сдвиги спектров поглощения и люминесценции с параметрами растворителя и исследуемой молекулы, приобретают следующий вид ⁵⁸:

для спектров поглощения:

$$\Delta\nu_a = -m_3 \left(\frac{2n^2+1}{n^2+2} \right) \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) - m_2 \frac{3}{2} \frac{n^4-1}{(n^2+2)^2} \quad (17)$$

для спектров люминесценции:

$$\Delta\nu_f = -m_4 \left(\frac{2n^2+1}{n^2+2} \right) \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) - m_2 \frac{3}{2} \frac{n^4-1}{(n^2+2)^2} \quad (18)$$

для стоксовского сдвига:

$$\nu_a - \nu_f = m_1 \frac{2n^2+1}{n^2+2} \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) + \text{const} \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{2(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)^2}{hca^3}; & m_2 &= \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3} \\ m_3 &= \frac{2\vec{\mu}_g(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)}{hca^3}; & m_4 &= \frac{2\vec{\mu}_e(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)}{hca^3} \end{aligned} \quad (20)$$

Между параметрами m существуют очевидные соотношения:

$$m_3 = \frac{m_2 - m_1}{1}, \quad m_4 = \frac{m_1 + m_2}{2}. \quad (21)$$

Используя уравнения (17) — (21), Билот и Кавский ⁴⁹⁻⁵⁶ определяют дипольный момент в возбужденном состоянии μ_e и угол φ между $\vec{\mu}_g$ и $\vec{\mu}_e$, если известны a и μ_g . Для вычисления μ_e и φ достаточно найти два независимых параметра (из четырех), например m_1 и m_2 и воспользоваться следующими рабочими формулами

$$\mu_e = \sqrt{\mu_g^2 + \frac{1}{2} m_2 hca^3} \quad (22)$$

$$\cos \varphi = \frac{1}{2\mu_g\mu_e} \left[(\mu_e^2 + \mu_g^2) - \frac{m_1}{m_2} (\mu_e^2 - \mu_g^2) \right] \quad (23)$$

которые фактически совпадают с приведенными выше формулами (12). Параметр m_1 определяется, как и в методе ²⁹⁻³⁶, из наклона прямой на графике уравнения (19). Остальные параметры, в частности m_2 , проще всего можно найти из графического сравнения теоретически рассчитанных и экспе-

риментальных сдвигов спектров растворов относительно спектра паров или раствора в неполярном растворителе [например, по уравнению (18)]. В случае $\varphi = 0$ или 180° из соотношений (20) и (21) получаем

$$\begin{aligned}\mu_g &= \frac{m_2 - m_1}{2} \sqrt{\frac{0,5 hca^3}{m_1}} \\ \mu_e &= \frac{m_2 + m_1}{2} \sqrt{\frac{0,5 hca^3}{m_1}}\end{aligned}\quad (24)$$

т. е., по аналогии с (15), возможно независимое определение дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях. Описанный метод авторы применяли для измерения дипольных моментов μ_e производных стильбена, флуорена, нескольких фталимидов (для большинства которых $\varphi \neq 0$), нафтолов, нафтиламинов и ряда других соединений. В частности, в работах^{51,53} наряду с μ_e определены углы φ для производных фталимида, в⁵⁴ определены значения μ_e ряда соединений (в том числе и производных стильбена) при известных μ_g и $\varphi \approx 0$, а в⁵⁶ — по формулам (24) определены величины μ_g и μ_e для нафтолов.

При возбуждении молекул всех изученных соединений в первое синглетное состояние дипольный момент увеличивается. Экспериментальные значения $|\Delta\vec{\mu}|$ для нафтолов и нафтиламинов⁵⁵ удовлетворительно согласуются со значениями, теоретически рассчитанными Матага и др. Полученные авторами значения μ_e согласуются также с данными Бахшиева, Чекалла, Мейера и Вика (см. ниже), но значительно отличаются (в сторону уменьшения) от аналогичных данных Липперта. По мнению авторов, это объясняется тем, что Липперт не учитывает роль поляризуемости молекулы в основном и возбужденном состояниях.

В работах Абе⁵⁸⁻⁶¹ на основе прямого рассмотрения ван-дер-ваальсовского взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества и при значительном числе различных упрощающих предположений (в частности, предположения о сферичности молекул и изотропности их поляризуемости в комбинирующих электронных состояниях) выведена формула, позволяющая определить по сдвигу спектров как дипольный момент μ_e , так и поляризуемость молекулы α_e в возбужденном состоянии (при этом используются результаты теоретической работы⁶²). Для удобства вычислений эта формула записывается в простом виде⁵⁹.

$$(\mu_e^2 - \mu_g^2) + A\alpha_e = B \quad (25)$$

где A и B — величины, сложным образом зависящие от ряда параметров исследуемой молекулы и среды и имеющие различный вид в зависимости от степени взаимодействия молекул растворителя (смысл остальных величин ясен из вышеизложенного). Методика определения μ_e и α_e состоит в построении линейного графика зависимости B от A для 7—10 растворителей. При этом из угла наклона прямой линии может быть найдена величина α_e , а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, дает $B = \mu_e^2 - \mu_g^2$, откуда при известном μ_g определяется μ_e .

Рассматриваемый метод применял Абе и сотр. для определения значений μ_e и α_e в ${}^1B_{1u}$ и ${}^1B_{2u}$ — возбужденных состояниях неполярной молекулы нафталина⁵⁹, а также в nl^* -возбужденном состоянии молекулы ацетона⁶⁰. В последнем случае значение μ_e заметно меньше соответствующей величины для основного состояния. Примечательно также, что полученный Абе момент μ_e ацетона оказался значительно меньше рассчитанного им же по

формуле Мак-Рея (способ Робертсона²⁴). Последнее обстоятельство автор объясняет тем, что Мак-Рей не учитывает поляризуемость молекулы в возбужденном состоянии, тогда как, по данным Абе, она сильно увеличивается при возбуждении молекулы. Несколько ранее Абе⁵⁸, проверяя выведенное им соотношение, но применяя менее рациональную методику, определил поляризуемость и дипольный момент молекулы нитробензола и ацетофенона в возбужденном состоянии, а используя упрощенную формулу для сдвига спектров, нашел значения μ_e и μ_g также по сдвигам спектров в неполярных растворителях. При этом установлено, что электронное возбуждение сопровождается возрастанием дипольных моментов указанных молекул. Наконец, пользуясь предложенной им методикой, Абе определил дипольные моменты и поляризуемости в возбужденном состоянии для четырех производных бензола (нитробензола, анизола, ацетофенола и *p*-хлорацетофенола). Большой дипольный момент молекул нитробензола и ацетофенола ($\mu_e = 6,780$ и $4,230 D$ соответственно) связан с переносом заряда при возбуждении.

Существенной особенностью метода Абе⁵⁸⁻⁶¹ является то обстоятельство, что в нем не используются модельные представления физики диэлектриков (в частности модель Онзагера), т. е. отпадает необходимость задания или определения независимым путем величины онзагеровского радиуса молекулы. К сожалению, однако, метод⁵⁸⁻⁶¹ в целом базируется на не совсем корректных предположениях (автор не принимает в расчет проявление принципа Франка—Кондона в системе «исследуемая молекула — среда» при электронном переходе, пренебрегает возможной непараллельностью моментов μ_g и μ_e и др.), что делает указанный метод пригодным, по-видимому, лишь для качественных или полуквантитативных оценок. Кроме того, применимость метода существенно осложняется тем, что необходимо знать ряд трудно определяемых физико-химических параметров исследуемого вещества и растворителя.

В ряде работ сделана попытка использовать некоторые приведенные выше соотношения для определения дипольных моментов возбужденного состояния по измерениям сдвигов спектров растворов в зависимости от температуры. Основное преимущество подобных методов заключается в том, что для получения необходимых данных требуется значительно меньшее число растворителей. С изменением температуры изменяются физические свойства растворителей, а следовательно, и энергия взаимодействия исследуемой молекулы со средой как в основном, так и в возбужденном состояниях, что и приводит к сдвигу электронных спектров. Определение значений μ_e и ϕ для ряда производных фталимида с помощью формул Бахшиева (10)—(12) провела Питерская⁶³. При этом потребовалось всего пять растворителей (изоамиловый спирт, этилацетат, диоксан, анизол, бензол) вместо 10—15, как обычно. Диэлектрическая проницаемость ϵ и показатель преломления n этих растворителей изменялись при изменении температуры в интервале 20—300° ($\tau_{op} \ll \tau_{\phi}$). Данные, полученные этим методом, в большинстве случаев хорошо согласуются с результатами, полученными при изучении смещения спектров в зависимости от природы различных растворителей при комнатной температуре^{32, 34, 37}.

Пикулик с сотр.^{64, 65} попытались расширить пределы, ограничивающие применимость формулы Мак-Рея, областью жидких растворов и вывели формулу, пригодную для вязких и твердых систем.

$$v_{00}^a - v_{00}^f = \frac{2(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)}{hca^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{\tau_{\phi}}{\tau_{\phi} + \tau_{op}} \quad (26)$$

На основании этой формулы авторы предложили способ определения дипольного момента $\vec{\mu}_e$ путем анализа зеркально симметричных спектров поглощения и люминесценции в одном растворителе (в частности, в изобутиловом спирте) при низкой ($\tau_{ор} \gg \tau_{ф}$) и комнатной ($\tau_{ор} \ll \tau_{ф}$) температурах. В формуле (26) ν_{00}^a и ν_{00}^f — частоты чисто электронных переходов соответственно для поглощения и испускания. Эти частоты можно определить по методике, предложенной Пикуликом для случая зеркально симметричных спектров⁶⁶. Формула (26) была применена для определения значений $\vec{\mu}_e$ нескольких производных фталимида при известных $\vec{\mu}_g$ и ϕ (взяты из работы Бахшиева) и онзагеровском радиусе $a \approx 4 \text{ \AA}$. Данные, полученные в этой работе, несколько отличаются от результатов Бахшиева, однако, как указывают авторы, при дополнительном учете некоторых факторов достаточно хорошо с ними согласуются.

Для флуоресцирующих, но плохо растворимых соединений удобно применять методику приближенного определения изменения дипольного момента при возбуждении ($|\Delta \vec{\mu}| = |\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g|$), предложенную Лебером⁶⁷. Эта методика предусматривает измерение положения максимумов полос флуоресценции только при низкой ($\tau_{ор} \gg \tau_{ф}$) и комнатной ($\tau_{ор} \ll \tau_{ф}$) температурах в одном растворителе. В основу метода положена теория Липперта — Матаги [см. формулу (2)]; причем окончательное соотношение имеет вид

$$(\nu_f)_T - (\nu_f)_t = \frac{2}{hca^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) |\Delta \vec{\mu}|^2 \quad (27)$$

где $(\nu_f)_T$ и $(\nu_f)_t$ — частоты максимумов полос люминесценции при низкой и комнатной температурах соответственно. При этом, как полагает Лебер, измерения можно проводить в любом растворителе, ибо в формуле (27) исключается дополнительный сдвиг полос люминесценции, обусловленный возможными специфическими взаимодействиями, проявляющимися на коротких расстояниях (в частности, водородными связями). Лебер определил значения $|\Delta \vec{\mu}|$ молекул ряда аминоксинолов с мероцианиновой группой при переходе в первое возбужденное синглетное состояние. В качестве растворителя применяли этанол, поскольку при изменении температуры его вязкость (а следовательно, $\tau_{ор}$) изменяется постепенно. Во всех случаях обнаружено возрастание дипольного момента молекул при возбуждении, причем проведена корреляция между свойствами заместителей и величиной $|\Delta \vec{\mu}|$ (значение онзагеровского радиуса a принималось равным 3 \AA). Установлено также, что для соединений исследуемого типа безызлучательные переходы осуществляются с большей вероятностью из возбужденных состояний с большим дипольным моментом. К сожалению, данные, полученные Лебером, не сопоставляются с результатами других авторов.

Подводя итоги, необходимо отметить, что методы экспериментального определения значений μ_e и ϕ , основанные на измерении спектральных сдвигов, достаточно надежны и просты в экспериментальном отношении. Как показано, эти методы не требуют применения какого-либо специального оборудования и сводятся лишь к измерению контуров полос поглощения и испускания растворов исследуемого вещества в различных растворителях с помощью стандартной спектральной аппаратуры. Точность метода спектральных сдвигов практически полностью определяется точностью задания величин μ_g и a . В тех случаях, когда значения a задаются из структурно-химических соображений, погрешность опре-

деления может достигать 15—20%. Следует, однако, отметить, что в настоящее время ведутся работы по созданию способов прямого экспериментального определения значений μ для веществ, не являющихся жидкостями при комнатной температуре. Такие способы могут, очевидно, существенно повысить точность определения значений μ_e и ϕ .

III. МЕТОД ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

В 1959 г. Чекалла⁶⁸⁻⁷⁰ предложил использовать явление поляризации флуоресценции молекул в жидких растворах, помещенных в электрическое поле (электрическая поляризация флуоресценции), для определения дипольных моментов возбужденных состояний флуоресцирующих молекул. Суть этого явления заключается в том, что под действием сильного электрического поля с напряженностью ~ 150 кВ/см происходит ориентация возбужденных полярных молекул растворенного вещества, которые при возбуждении УФ светом излучают частично поляризованную флуоресценцию с очень небольшой степенью поляризации свечения $P(P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}})$, где I_{\parallel} и I_{\perp} — интенсивности флуоресценции, поляризованной параллельно и перпендикулярно к направлению электрического поля соответственно. Согласно классической феноменологической теории, развитой Чекалла, степень поляризации свечения P линейно зависит от квадрата напряженности поля

$$P_E - P_0 = 0,1 \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \left(\frac{\mu_e}{kT} \right)^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 E^2. \quad (28)$$

Здесь P_E — степень поляризации флуоресценции раствора в поле напряженностью E для растворителя с диэлектрической проницаемостью ϵ , P_0 — степень поляризации флуоресценции того же раствора без поля, α — угол между векторами момента электронного перехода и дипольным моментом возбужденного состояния $\vec{\mu}_e$. Этот угол можно определить либо с помощью измерений электрического дихроизма (см. ниже), либо исходя из дополнительных соображений о структуре молекулы⁷⁰. При выводе формулы (28) предполагается, что, во-первых, за поглощение и флуоресценцию ответственно одно и то же возбужденное состояние, и во-вторых, — отношение среднего времени жизни возбужденного состояния (τ_F) ко времени диэлектрической (в основном, ориентационной) релаксации молекул в растворе (τ_e) достаточно велико для установления ориентационного равновесия в возбужденном состоянии ($\tau_F/\tau_e > 3$). Значение τ_F/τ_e можно определить, например, из измерений степени поляризации флуоресценции раствора P_0 без электрического поля по формуле

$$\frac{\tau_F}{\tau_e} = \frac{P_{\infty} - P_0}{P_0 (3 - P_{\infty})} \quad (29)$$

где величина P_{∞} представляет собой степень поляризации свечения при бесконечно большой вязкости растворителя (обычно $P_{\infty} \approx 0,45$).

В феноменологической теории Чекалла рассматриваются лишь факторы, связанные с анизотропией распределения полярных молекул, ориентированных внешним электрическим полем, но не учитывается сдвиг полосы флуоресценции, в результате того, что разные по величине дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях по-разному взаимодействуют с внешним полем. Между тем, как показывает соот-

ветствующий анализ, последнее обстоятельство может иметь в ряде случаев решающее значение. В связи с этим Липтей⁷¹ развил квантово-механическую теорию влияния электрического поля на флуоресценцию растворов и вывел формулы, в которых для разных условий эксперимента устанавливается связь между степенью поляризации флуоресценции, с одной стороны, и напряженностью внешнего электрического поля, а также формой полосы флуоресценции, с другой. В этих формулах, полученных для произвольных значений отношения τ_F/τ_e , учитывается смещение полосы флуоресценции при наложении электрического поля. В общем виде указанная зависимость очень сложна, так что экспериментальное определение дипольных моментов возбужденных состояний по этим формулам возможно только в частных случаях.

При исследовании зависимости поляризации флуоресценции от внешнего электрического поля можно применять для возбуждения как линейно поляризованное, так и неполяризованное УФ излучение, наблюдая в обоих случаях флуоресценцию в направлении, перпендикулярном к направлению распространения возбуждающего излучения. Хотя рабочая формула имеет более простой вид в первом случае, все же целесообразно использовать неполяризованное излучение, поскольку при этом значительно повышается интенсивность флуоресценции, а, следовательно, и точность эксперимента. При этом способе возбуждения для определения значений μ_e используют следующее соотношение, выведенное при некоторых упрощающих предположениях (в частности, при условии $\vec{\mu}_g \parallel \vec{\mu}_e$):

$$\frac{P_{E\nu} - P_{0\nu}}{E^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2} \left(1 + \frac{0,9}{\tau_F/\tau_e}\right) = 0,1 \frac{\mu_e^2}{k^2 T^2} + 0,2 \frac{\mu_e (\mu_e - \mu_g)}{hckT} \frac{d \ln I_\nu}{d\nu} \quad (30)$$

где I_ν — интенсивность флуоресценции с частотой ν , а смысл остальных величин тот же, что в формуле (28). При этом первый член формулы (30) описывает ориентационные эффекты, а второй обусловлен смещением полосы под влиянием поля E . Величина τ_F/τ_e связана формулой (31) со степенью поляризации флуоресценции без поля при возбуждении неполяризованным излучением:

$$P_0 = \frac{0,3}{0,9 + \tau_F/\tau_e} \quad (31)$$

Для жидких растворов $\tau_F/\tau_e \gg 1$, и (30) принимает более простой вид:

$$\frac{P_{E\nu} - P_{0\nu}}{E^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2} = 0,1 \frac{\mu_e^2}{k^2 T^2} + 0,2 \frac{\mu_e (\mu_e - \mu_g)}{hckT} \frac{d \ln I_\nu}{d\nu} \quad (32)$$

Это выражение применимо при использовании обоих упомянутых выше способов возбуждения⁷¹.

Если условие $\tau_F/\tau_e \gg 1$ не выполняется, то формула (30) применяется для оценки величины μ_e в первом приближении, а полученная оценка используется затем для вычисления значения μ_e во втором приближении по более общей формуле, содержащей члены, зависящие от формы полос не только спектра испускания, но и спектра поглощения. Такая процедура сильно усложняет вычисление μ_e , но она становится существенно необходимой во всех случаях, когда $\tau_F/\tau_e \leq 1$.

При определении моментов μ_e методом электрической поляризации флуоресценции строят график зависимости левой части уравнения (30) от $\frac{d \ln I}{d\nu}$.

Существенно, что значения μ_e при этом удается найти двумя независимыми способами*: из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, и из наклона прямой к оси абсцисс (при известном μ_g). Как отмечают авторы⁷², первый способ является более точным и дает ошибку не выше 5%. Примечательно, что оба способа приводят в большинстве случаев к весьма близким результатам.

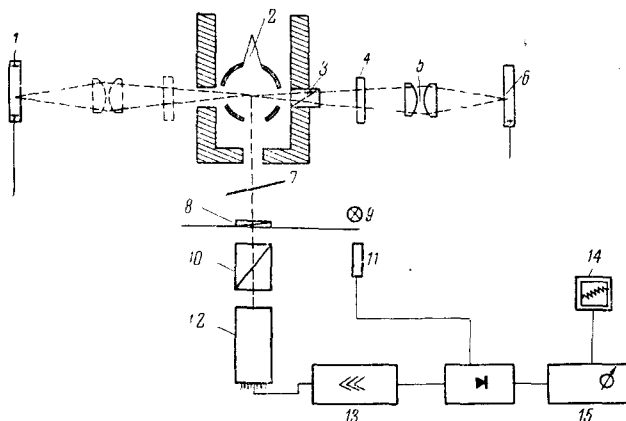


Рис. 3. Принципиальная схема установки для определения $\Delta\mu_e$ методом электрической поляризации флуоресценции: 1 — ртутная лампа НВО-200; 2 — кювета; 3 — поляризатор; 4 — фильтр; 5 — конденсор; 6 — ртутная лампа НВО-200; 7 — компенсатор; 8 — пластинка $\lambda/2$; 9 — лампа опорного сигнала; 10 — анализатор; 11 — фотоэлемент; 12 — фотоумножитель; 13 — усилитель; 14 — самописец; 15 — ламповый вольтметр

Установка, используемая Чекалла с сотр. для измерения степени поляризации флуоресценции в электрическом поле, схематически изображена на рис. 3. Возбуждение флуоресценции достигается излучением одной или двух ртутных ламп высокого давления. Возбуждающая радиация проходит через светофильтр, выделяющий интенсивные линии ртутной дуги, и при помощи конденсоров фокусируется на образец, помещаемый между электродами измерительной камеры высокого напряжения. Излучение правой лампы может быть линейно поляризовано при помощи поляризатора, вмонтированного во вращающееся кольцо с делениями. Измерительная кювета высокого напряжения снабжена электродами, которым придана специальная форма (профиль Роговского) для исключения краевых эффектов. На электроды, расстояние между которыми составляет 0,465 см, подается постоянное высокое напряжение из расчета $E \approx 150$ кВ/см. Для термостатирования через полые электроды пропускается специальная жидкость, обладающая большим электрическим сопротивлением и высоким пробивным напряжением. Камера снабжена специальным приспособлением в виде изогнутой матово-черной трубки для исключения влияния рассеянного света.

Частично поляризованная флуоресценция наблюдается в направлении, перпендикулярном возбуждающему пучку. Анализируемый пучок проходит через вращающуюся с определенной частотой пластинку в половину длины волны и неподвижно укрепленный анализатор. Посредством этого устройства поляризованная часть флуоресценции модулируется с определенной частотой и переменный сигнал подается на фотоэлектрический умножитель (ФЭУ), усиливается, выпрямляется и регистрируется электронным вольтметром с самописцем. Неполаризованная часть люминесценции остается немодулированной и поэтому не регистрируется. Сигнал от поляризованной составляющей флуоресценции может быть скомпенсирован поворотом пластинки компенсатора на определенный угол. Из этого угла, отсчитываемого по лимбу, можно вычислить степень поляризации флуоресценции, пользуясь формулами Френеля⁶⁸. вспомога-

* То же относится и к уравнению (32).

тельный сигнал, поступающий от лампочки накаливания, модулируется с той же частотой, что и поляризованный свет и управляет работой выпрямителя, согласовывая его работу с вращением пластинки.

Для определения степени поляризации как функции частоты в пределах полосы флуоресценции между анализатором и электронным умножителем необходимо поместить монохроматор или интерференционный светофильтр^{71, 72}. Особое внимание уделяется приготовлению образца. Кроме обычных методов очистки, необходимо тщательное обезгаживание раствора во избежание электрического пробоя образца в сильном электрическом поле.

Методом электрической поляризации флуоресценции определены дипольные моменты возбужденного состояния ряда производных дифенила, флуорена и стильбена в бензоле и диоксане, а также комплексного соединения тетрахлорфталевого ангидрида с гексаметилбензолом⁷⁰. Сравнение результатов, полученных методом электрической поляризации флуоресценции, с результатами, полученными методом спектральных сдвигов и методом электрического дихроизма (см. ниже) показало вполне удовлетворительное совпадение во всех изученных случаях.

IV. МЕТОД ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДИХРОИЗМА

Явление электрического дихроизма впервые обнаружил и объяснил Кун с сотр.⁷³. Оно заключается в том, что раствор, помещенный в сильное электрическое поле, обнаруживает анизотропию поглощения в области электронных полос растворенных молекул. Отсюда следует, что при прохождении через раствор естественный свет становится частично поляризованным (степень поляризации P_E), а интенсивность предварительно линейно поляризованного света зависит от угла между направлениями поляризации света и электрического поля.

Электрический дихроизм объясняется частичной ориентацией растворенных молекул в сильном электрическом поле вследствие наличия у них постоянного дипольного момента или анизотропии поляризуемости. Существенно, что под действием электрического поля полоса поглощения также смещается пропорционально разности ($\mu_g - \mu_e$), вследствие различия дипольных моментов и поляризуемостей молекулы в основном и возбужденном состояниях.

Теория явления, учитывающая смещение полосы и позволяющая поэтому связать P_E с μ_e , была разработана Липтеем и Чекалла^{74, 75}, а также Лабхартом⁷⁶ (для поляризующихся молекул). Несколько вариантов этого метода определения дипольного момента возбужденных состояний, различающихся способами измерения электрического дихроизма, было предложено в работах Липтея, Чекалла, Вика^{69, 75, 77} и Лабхарта^{78, 79}.

В методе Чекалла* (рис. 4, схема А) исследуется степень поляризации естественного света частоты ν в электрическом поле с напряженностью 20—90 кВ/см (ν лежит в области полосы поглощения раствора). От ксеноновой лампы через монохроматор свет направляется в измерительную кювету, помещенную в постоянное электрическое поле, прерываемое с частотой 75 гц. Частично поляризованный свет, пройдя через анализатор, попадает на фотокатод ФЭУ, сигнал которого усиливается и регистрируется.

Для простейшего случая, отвечающего условию параллельности дипольных моментов $\vec{\mu}_g$ и $\vec{\mu}_e$, а также дипольного момента электронного перехода \vec{M} оказывается справедливым следующее соотношение:

* Приводимая схема измерения по методу Чекалла принадлежит Лабхарту^{78, 79}. Схему Чекалла см., например, в работе⁶⁹.

$$P_{E\nu} = -2,3 D_\nu \left(0,1 \frac{\mu_g^2}{k^2 T^2} + 0,46 \frac{(\mu_e - \mu_g) \mu_g}{hckT} \frac{d \lg \epsilon_\nu}{d\nu} \right) \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 E^2 \quad (33)$$

где $P_{E\nu}$ — степень поляризации света частоты ν , прошедшего перпендикулярно к направлению напряженности поля E через раствор с оптической

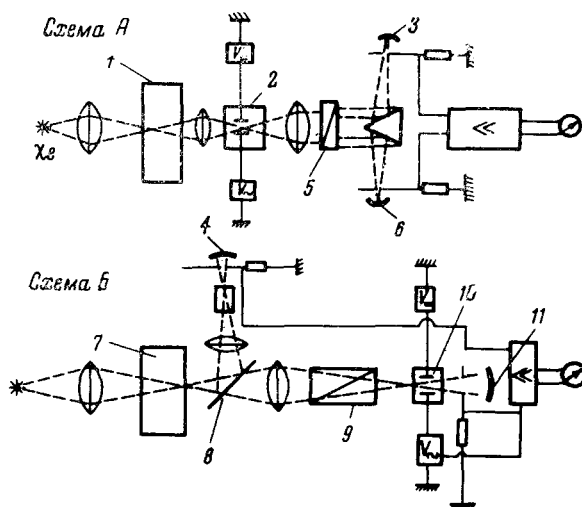


Рис. 4. Принципиальная схема установки для определения μ_e методом электрического дихроизма: 1 — монохроматор; 2 — кювета; 3 — фотоумножитель; 4 — фотоумножитель; 5 — анализатор; 6 — фотоумножитель; 7 — монохроматор; 8 — полупрозрачная пластинка; 9 — николь; 10 — измерительная ячейка; 11 — фотоумножитель

плотностью D_ν , молярным коэффициентом поглощения ϵ_ν и диэлектрической проницаемостью ϵ . Нетрудно видеть, что момент μ_e можно найти из наклона прямой $P_E = f(E^2)$, задаваясь значением μ_g и определив из опыта величины D_ν и $\frac{d \lg \epsilon_\nu}{d\nu}$. В более сложном случае эта методика позволяет определить также

угол между векторами $\vec{\mu}_g$, $\vec{\mu}_e$ и дипольным моментом перехода \vec{M} .

В методике исследования электрического дихроизма, предложенной Лабхартом, измеряется интенсивность света частоты ν , поляризованного под определенным углом к направлению поля и прошедшего через поглощающий раствор перпендикулярно направлению поля (рис. 4, схема Б). В этом случае свет после монохроматора направляется на полупрозрачное зеркало, которое разделяет пучок на два — один проходит через кювету сравнения (без электрического поля), а другой поляризуется и проходит через измерительную кювету, на которую подается постоянное высокое напряжение, прерываемое с частотой 75 гц. Оба пучка воспринимаются ФЭУ, затем сигналы усиливаются и подаются на прибор, регистрирующий разность указанных сигналов.

В методе Лабхарта относительное изменение интенсивности поляризованного света I , прошедшего через раствор без поля (через кювету сравнения) и в присутствии поля E , также связано линейной зависимостью с E^2 , причем в простейшем случае ($\vec{\mu}_e \parallel \vec{\mu}_g$) соответствующая формула имеет вид

$$\frac{\Delta I}{I} \equiv q_E = -\frac{5,29}{3} D_v \frac{(\mu_e - \mu_g) \mu_g}{hckT} \frac{d \lg \epsilon_v}{dv} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 E^2 \quad (34)$$

Легко видеть, что из (34) также можно получить момент μ_e , задаваясь значением μ_g и рассчитав величину $\frac{d \lg \epsilon_v}{dv}$ по спектру поглощения.

Используя методику измерения, аналогичную вышеописанной⁷⁹ и основываясь на развитой им ранее теории оптического поглощения растворенных молекул в электрическом поле^{80, 81}, Липтей с сотр. определил дипольные моменты в основном и возбужденных состояниях, а также дипольные моменты переходов ряда симметричных молекул (нитробензол, 4-нитроанилин, 1-нитро-3,5-диаминобензол, 3,5-динитроанилин, карбазол и 3,6-динитрокарбазол) в диоксане⁸². Полученные результаты хорошо согласуются с результатами определения μ_g обычными электрическими методами, а также с результатами простых теоретических расчетов значений μ_g и μ_e . Сопоставление экспериментальных и теоретических данных дало возможность приписать переносу заряда две полосы поглощения 3,6-динитрокарбазола. Комбинация методик измерения, предложенных Чекалла и Лабхартом, дает удобный способ определения не только дипольных моментов, но и (в более сложных случаях) взаимной ориентации векторов дипольных моментов и момента перехода. Подробный обзор имеющихся методик наблюдения электрического дихроизма, а также электрической поляризации флуоресценции дан в работах^{78, 79}. Методом электрического дихроизма определены также значения μ_e ряда производных стильбена, флуорена и дифенила. В большинстве случаев результаты сравнивают с данными, полученными другими методами, причем наблюдается их удовлетворительное согласие.

V. МЕТОД, ОСНОВАННЫЙ НА ЭФФЕКТЕ ШТАРКА

Хорошо известен метод определения дипольных моментов молекул в основном состоянии по величине расщепления вращательных линий в электрическом поле (Штарк-эффект), измеряемой с помощью микроволновой спектроскопии⁸³. Чтобы использовать эффект Штарка для определения дипольных моментов возбужденного состояния молекул, необходимо наблюдать расщепление тонкой вращательной структуры электронно-колебательных полос спектров поглощения в электрическом поле, т. е. пользоваться методами оптической спектроскопии. Такое расщепление становится доступным наблюдению при достаточно больших напряженностях электрического поля, когда исследуются электронные спектры паров двухатомных или простых многоатомных молекул, у которых разрешается вращательная структура спектров. Это, естественно, сильно ограничивает выбор возможных объектов исследования.

Дипольные моменты μ_{π}^* -возбужденных состояний простых органических молекул формальдегида и пропионаля были впервые определены в работах⁸⁴⁻⁸⁶, а молекулы формилфторида в работе⁸⁷. Даже в случае этих сравнительно простых органических молекул не удается наблюдать полного расщепления вращательной структуры. Однако при раздельном наблюдении взаимоперпендикулярно поляризованных штарковских компонент в случае формальдегида проявляются хорошо разрешающиеся дублеты. Это позволяет, проведя идентификацию полос и зная дипольный момент основного состояния, расстояние между компонентами дублета и напряженность электрического поля, определить дипольный момент возбужденного состояния. Для молекулы пропионаля используется

иной прием: производя расчет штарковских спектров для заранее предполагаемых величин дипольных моментов и сравнивая эти спектры с экспериментально наблюдаемыми, авторы выбирают наиболее подходящее значение дипольного момента.

Необходимо отметить, что лишь в случае молекул типа симметричного волчка, каким можно считать молекулу формальдегида, с помощью этого метода удастся определить полный дипольный момент μ_{ea} молекулы вдоль оси вращения, направленной по связи $C=O$. В других случаях необходимо определять также составляющую дипольного момента μ_{eb} , лежащую в плоскости, перпендикулярной направлению μ_{ea} . Несмотря на ограниченное применение, метод, основанный на эффекте Штарка, имеет весьма важное значение, так как позволяет наиболее прямым способом на простых моделях проследить изменение дипольного момента при возбуждении молекулы в газовой фазе.

* * *

Представляется целесообразным остановиться кратко на сравнительной характеристике современных методов, используемых для определения дипольных моментов возбужденных состояний. Как следует из вышеизложенного, наиболее распространены в настоящее время методы, основанные на измерении сдвигов спектров под влиянием растворителя. Эти методы отличаются простотой методики эксперимента и несложными расчетными формулами. Предпочтение здесь следует отдать тем методам^{29-38, 49-56}, которые позволяют определять не только величину, но и ориентацию момента $\vec{\mu}_e$ относительно $\vec{\mu}_g$, учитывая в то же время роль поляризуемости (особенно для молекул с не очень большими постоянными дипольными моментами). Отсутствие учета поляризуемости ведет, как показано⁸⁻¹⁶, к существенному завышению значений μ_e . Однако методы, основанные на измерении спектральных сдвигов, являются в то же время и наиболее грубыми методами определения постоянных дипольных моментов свободных молекул. Это объясняется теми приближениями, которые делаются при выводе и практическом использовании необходимых для расчетов формул. Сюда относится вынужденное применение простой онзагеровской модели взаимодействия растворенной молекулы с растворителем, а также необходимость задания или независимого определения онзагеровского радиуса, входящего в формулы большинства методов, основанных на спектральных сдвигах*. Неудобство этих методов заключается, кроме того, в необходимости использования большого числа (10—15) растворителей со специально подобранными величинами ϵ и n для получения достаточно надежного результата; это ограничивает их применимость в случае плохо растворяющихся соединений. С этой точки зрения весьма перспективны методы, основанные на измерениях температурной зависимости сдвигов спектров, в которых резко сокращается число необходимых для исследования растворителей.

К сожалению, наиболее удобные варианты метода спектральных сдвигов применимы только к флуоресцирующим молекулам и дают возможность определить значение μ_e только первого синглетного возбужденного состояния. Поэтому заслуживают внимания (несмотря на их

* Здесь следует обратить внимание на формулы (15) и (25), а также методику, примененную Баба²², в которых для определения μ_e не нужно задаваться онзагеровским радиусом.

приближенность) также те методы, которые основаны на анализе смещения только спектров поглощения, поскольку они позволяют определять моменты **высших возбужденных и нефлуоресцентных** (например, $\pi\pi^*$), состояний^{18, 19, 27, 39}.

Формулы для определения значений μ_e методом электрической поляризации флуоресценции выведены на основе более строгих предпосылок. В то же время для практического использования этих формул становятся необходимыми дополнительные упрощающие предположения (например, не учитываются члены, содержащие поляризуемость), вносящие существенные систематические ошибки в результаты определения. Кроме того, имеются экспериментальные трудности, заключающиеся в том, что из-за весьма слабой поляризации люминесценции под действием **внешнего электрического поля** требуется применение очень сильных электрических полей, что может привести к пробое рабочей кюветы. Эта опасность, в свою очередь, обуславливает необходимость предварительной тщательной обработки (обезгаживание) раствора (обычно в бензоле). Однако даже при очень сильных полях эффект остается малым, что заставляет применять специальные очень чувствительные методы регистрации поляризованной люминесценции. Это весьма усложняет установку и исключает возможность определения μ_e слабо люминесцирующих соединений. Приведенные соображения отчасти лишают метод поляризованной флуоресценции особой привлекательности, хотя необходимо отметить, тем не менее, что это единственный достаточно точный метод определения значений μ_e именно во флуоресцентном (равновесном) возбужденном состоянии молекулы в неполярных растворителях.

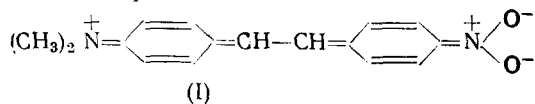
Метод электрического дихроизма позволяет определять дипольный момент возбужденного неравновесного (франк-кондоновского) состояния с относительно высокой точностью, хотя и в этом случае окончательные формулы подвергаются значительным упрощениям, достигаемым ценой различных (иногда довольно грубых) предположений. Методика эксперимента, остающаяся достаточно сложной, тем не менее, проще, чем в предыдущем методе, поскольку в этом случае требуется поле меньшей напряженности, а интенсивность регистрируемого частично поляризованного излучения сравнительно велика. Кроме того, метод обладает большой универсальностью, так как позволяет определять μ_e как флуоресцирующих, так и нефлуоресцирующих молекул, а также высших возбужденных, нефлуоресцентных синглетных и триплетных состояний. Наконец, методика расчета μ_e значительно проще, чем в методе поляризованной флуоресценции. Все это, несомненно, дает методу электрического дихроизма определенные преимущества и делает желательным его более широкое использование для определения μ_e .

Эффект Штарка имеет весьма ограниченную область применения, что уже отмечалось выше. Однако это наиболее точный и прямой метод определения дипольных моментов возбужденного состояния свободных (т. е. невозмущенных средой — растворителем) молекул. Кроме того, есть, по-видимому, надежда, что применение более тонких методов анализа и более совершенной аппаратуры сможет несколько расширить круг исследуемых объектов.

Из вышесказанного следует, что различные методы, несмотря на присущие им недостатки, в значительной мере дополняют друг друга, что делает целесообразным в ответственных случаях определение μ_e одновременно несколькими из указанных методов.

В заключение приведем таблицу, в которой представлены результаты определения величин дипольных моментов возбужденных состояний ряда молекул и комплексов, найденных различными авторами с помощью описанных выше методов. Из этих данных прежде всего следует важный вывод, что значения $\vec{\mu}_e$, получаемые различными методами, близки между собой. Это обстоятельство создает уверенность в правильности как предпосылок, лежащих в основе применяемых методов, так и самих полученных результатов. Вместе с тем представленные данные позволяют сделать некоторые интересные выводы об электронном строении возбужденных состояний молекул органических соединений.

Так, сравнение величин $\vec{\mu}_e$ и $\vec{\mu}_g$ свидетельствует о существенном возрастании полярности возбужденного состояния многих молекул по сравнению с основным. Это указывает например, в случае 4-диметиламино-4'-нитростильбена, на значительный вклад биполярной структуры (I) в электронное состояние, достигаемое при возбуждении молекулы в области длинноволновой электронной полосы



Возрастание полярности при электронном возбуждении молекулы, как уже отмечалось, вообще характерно для многих синглетных возбужденных состояний веществ, имеющих активные функциональные группировки. Особенно четко проявляется эта закономерность у изученных всеми доступными методами производных стильбена, флуорена, дифенила, а также у производных оксадиазола и трифенилпиразолина. При возбуждении обычно значительно меняется не только величина, но и направление дипольного момента. При этом направление вектора разности дипольных моментов в возбужденном и основном состояниях указывает на миграцию заряда в направлении от донорной группы к акцепторной (переходы с переносом заряда). Эти результаты, полученные в основном при исследовании фталимидов^{30, 32, 34, 37, 51, 53}, были подробно описаны выше. Здесь заметим только, что они хорошо согласуются с выводами многочисленных теоретических исследований^{1, 44, 45, 58}.

Интересные данные получены при изучении дипольных моментов возбужденных $\pi\pi^*$ -состояний альтернантных и неальтернантных углеводородов. Было найдено⁵⁹, в частности, что молекула нафталина неполярна в $^1B_{1u}$ и $^1G_{2u}$ возбужденных состояниях, как и в основном состоянии, что согласуется с представлениями теории МО. Молекула азулена, остается полярной и в $\pi\pi^*$ -возбужденных состояниях²⁴, но направление $\vec{\mu}_e$ в первых двух синглетных возбужденных состояниях противоположно направлению $\vec{\mu}_g$. Это указывает на электронный перенос от пятичленного ядра к семичленному при переходе в возбужденное состояние. Измерения $\vec{\mu}_e$ первого синглетного возбужденного состояния некоторых молекулярных комплексов с переносом заряда дали решающие доводы в пользу резкого увеличения полярности комплекса в возбужденном состоянии. Кроме того, показано, например^{40, 57}, что при образовании комплекса 4-карбометоксипиридина с иодом происходит полный перенос электрона от ароматической молекулы к атому иода, сопровождающийся образованием ионной пары.

Величина $\vec{\mu}_e$ комплекса (II) сэндвичевого типа, определенная как методом спектральных сдвигов Липперта, так и методом электрической поляризации флуоресценции, составляет $14 \pm 3,0D$ и $10 \pm 1,5D$ соответственно⁷⁰, что указывает

ТАБЛИЦА*

Экспериментально определенные значения дипольных моментов электронновозбужденных молекул органических соединений

№	Наименование соединений	μ_g, D	μ_e, D	Метод	Ссылка на литературу
<i>I. Ароматические соединения</i>					
1	Нитробензол	4,0—4,2	6,78 9±2	C Д	61 82
2	Ацетофенон	3,0—3,8	4,23 $\mu^*0,5$	C C	61 18
3	Анилин	1,6	$\Delta\mu$ 2—2,5 6,0	C C	17 27
4	4-Нитроанилин	6,2	14 15,5	Д Д	77 82
5	Анизол	1,35	2,37	C	61
6	p-Хлорацетофенон	2,23	2,68	C	61
7	1-Нитро-3,5-диаминобензол	5,8	1B ₂ 11,8 2A ₁ 15,7	Д Д	82 82
8	3,5-Динитроанилин	6,1	11,8	Д	82
9	p-Диметиламинобензонитрил	6,55	23 15,7(0°)	C C	11 54
			14,9 11,1	Φ_1 Φ_2	72 72
10	4-Нитрозодиметиланилин	6,7—6,9	11,7 11,5	C Д	38 77
11	p-Нитродиметиланилин	6,85	15,0	Д	
12	p-Нитроанизол	4,8	6,89	C	19
13	4-Диметиламино- ω -нитростирол	7,7	18,0 17,8 18,0	Φ_1 Φ_2 Д	72 72 77
14	Азулен		¹ L _b —0,81 ¹ L _a —0,32 ¹ B _b +1,0	C C C	24 24 24
15	Нафталин	0	0	C	59
16	α -Нафтиламин		$\Delta\mu$ 4,4 $\Delta\mu$ 4,1	C C	15 55
17	β -Нафтиламин		$\Delta\mu$ 3,5 $\Delta\mu$ 3,4	C C	15 55
18	α -Нафтол	1,5 (1,4)	$\Delta\mu$ 0,5—1,0 2,5 2,67	C C C	13 36 56
19	β -Нафтол	1,5 (1,8)	$\Delta\mu$ 0,5—1,0 3,6 3,28	C C C	13 36 56
20	β -Нафтилметилловый эфир	1,2 (1,2)	$\Delta\mu$ 0,5 2,9 2,8	C C C	12 36 56
21	Комплекс: гексаметилбензол + тетрахлорфтале- вый ангидрид	3,6	14±3 7,6(50°)	C C	70 52
22	4-Амино-4'-нитродифенил	6,0 (6,7)	10±1,5 18 16,3(0°) 14,5(0°)	Φ_1 C C C	70 10 36 54
			22,8 22,2 23,0	Φ_1 Φ_2 Д	72 72 77
23	4-Диметиламино-4'-нитродифенил	6,6	21,2 23,1 24,0	Φ_1 Φ_2 Д	72 72 77
24	4-Амино-4'-циандифенил	6,0	13,0 15,3 16,5	Φ_1 Φ_2 Д	72 72 72
25	2-Амино-7-нитрофлуорен	5,8 (6,6)	25 19,7(0°) 17,3(0°) 18,6 19,2 23,0	C C C Φ_1 Φ_2 Д	10 36 54 72 72 77

ТАБЛИЦА (продолжение)

№	Наименование соединений	μ_g, D	μ_e, D	Метод	Ссылка на литературу
26	4-Амино-4'-нитростильбен	6,5	23,5 23,4 22,0	Φ_1 Φ_2 Д	72 72 77
27	4-Диметиламино-4'-нитростильбен	7,1 (7,3)	32 24,8(0°) 24,7(0°) 25,1 25,2 26,5	С С С Φ_1 Φ_2 Д	10 36 54 72 72 77
28	4-Метокси-4'-нитростильбен	(5,3)	19,3(0°)	С	36
29	4-Диметиламино-4'-цианостильбен	7,1	29 $\Delta\mu$ 14 21,5(0°) 20,2 21,2 20,0	С С С Φ_1 Φ_2 Д	10 36 54 72 72 77
30	4-Диметиламинобензаль-4'-нитроанилин	8,6 (7,9)	38 26,2(0°) 26,5(0°)	С С С	10 36 49

II. Гетероциклические соединения

1	Пиразин	0	0	С	22
2	Пиридазин	3,94	пл*1,10	С	22
3	Пиримидин	2,2	пл*—0,52	С	22
4	Карбазол	1,6—1,9	$\Delta\mu$ 2,2 3,1±0,7	С Д	14 82
5	Акридон	(9,0)	11,5(0°)	С	31
6	2,5-Дифенилоксадиазол	(3,5)	6,0	С	4
7	5-Фенил-2(4-N-диметиламинофенил)-оксадиазол-1,3,4	5,13	16,05(0°)	С	44
8	2,5-Дифенилоксазол	1,55	5,1(0°)	С	44
9	2,5-Ди(p-анизил)-оксадиазол-1,3,4	4,2	8,0(0°)	С	47
10	4-Аминофталимид	3,5	7,1(15°) 7,1(20°) 6,8(16°)	С С С	36 63 53
11	3-Аминофталимид	2,6	5,2(20°) 5,1(20°) 4,9(19°)	С С С	36 63 51
12	3-Монометиламинофталимид	2,7	5,7(25°) 5,5(35°)	С С	36 63
13	3-Диметиламинофталимид	2,7	5,6(25°)	С	36
14	3-Ацетиламинофталимид	2,4	4,1(65°) 4,5(90°)	С С	36 51
15	3,6-Диаминофталимид	2,14 (2,3)	4,7(0°) 4,5(0°) 5,4(0°)	С С С	36 63 51
16	3-Диметиламино-6-аминофталимид	2,14	4,6(40°) 4,8(33°)	С С	32 51
17	3,6-Тетраметилдиаминофталимид	(2,2)	5,7(0°)	С	36
18	3,6-Диацетиламинофталимид	(5,5)	0(0°)	С	36
19	4-Амино-N-метилфталимид	3,6	9,9	С	64
20	4-Монометиламино-N-метилфталимид	3,7	10,3	С	64
21	4-Диметиламино-N-метилфталимид	3,7	11,15	С	64
22	4-Ацетиламино-N-метилфталимид	4,6	9,8	С	64
23	3-Амино-N-метилфталимид	2,7	7,2	С	64
24	3-Ацетиламино-N-метилфталимид	2,4	5,1	С	64
25	γ -[4-(5-окси-3-фенилизоксазол)-4-бутадиенил]-N-метилпириний-бетаин	(29)	19	С	36
26	Феноловый голубой	5,8	7,5—9,1 $\geq 10,2$	С С	5 28
27	Аминохинолы с мероцианиновой группой		$\Delta\mu$ 3,5—5,5	С	67
28	Диметилнафтеуродин	2,0	12	С	8
29	3,6-Динитрокарбазол	6,6	19,0	Д	82
30	1,3,5-Трифенилпиразолин	2,58	7,7(40°)	С	46

ТАБЛИЦА (окончание)

№	Наименование соединений	μ_g, D	μ_e, D	Метод	Ссылка на литературу
31	1,5-Дифенил-3(<i>p</i> -хлорфенил)-пиразолин-2	3,39	10,8(23°)	C	46
32	3,5-Дифенил-1(<i>p</i> -хлорфенил)-пиразолин-2	3,87	10,0(40°)	C	46
33	9,10-Диазафенантрен	3,93	пл*1,15	C	23

III. Аليفатические соединения

1	Метилиодид	1,5	пσ*—0,7	C	39
2	Нитрометан	3,2	пл*2,9	C	39
3	Бромформ	1,0	пσ*—1,7	C	39
4	Формальдегид	2,34	пл*1,56	III	85
5	Формилфторид	0,595	пл*1,65	III	87
6	Ацетон	2,7—2,8	пл*1,4	C	39
			пл*0,86	C	60
7	Пропиналь	2,39	пл*0,7	III	86
8	Мезитилоксид		7,6	C	28
9	Тиомочевина	4,9	пл*2,5	C	21
10	N-Метилтиомочевина	4,2	пл*0,1	C	21
11	N, N'-Диэтилтиомочевина	4,9	пл*2,8	C	21
12	Тетраметилтиомочевина	4,7	пл*0,1	C	21

ПРИМЕЧАНИЕ К ТАБЛИЦЕ

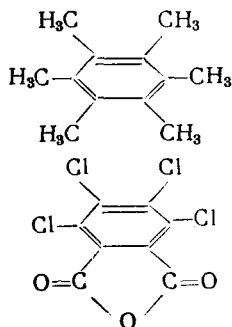
1. В столбце μ_g в отдельных случаях указаны предельные значения, применявшиеся разными авторами для определения μ_e , а в скобках указаны значения, полученные методом спектральных сдвигов.

2. В столбце μ_e в скобках указаны углы между $\vec{\mu}_g$ и $\vec{\mu}_e$, предполагаемые из структурных соображений, если они равны нулю (или 180°) или полученные методом спектральных сдвигов, если они не равны нулю (или 180°); значения $|\Delta\vec{\mu}|$ (а не $|\vec{\mu}_e|$), полученные из спектральных сдвигов, а также значения μ_e для пл*, пσ*-состояний и состояний, симметрия которых известна, отмечены слева соответствующими символами. Все остальные значения относятся к низшим синглетным возбужденным электронным состояниям.

3. В столбце «метод» применяются следующие условные обозначения: C — метод спектральных сдвигов; Φ_1 и Φ_2 — метод электрической поляризации флуоресценции, в котором значения μ_e определяются из наклона графика к оси абсцисс или из отрезка, отсекаемого от оси ординат, соответственно; D — метод электрического дихроизма; III — метод, использующий эффект Штарка.

4. Все значения μ_e , полученные методами Φ_1 , Φ_2 и D приведены для растворов в бензоле, за исключением соединений 9 и 29 из класса I, в случае которых значения даны для растворов в диоксане.

на значительный перенос заряда от гексаметилбензола к тетрахлорфталевому ангидриду при возбуждении (рассчитанный момент структуры D^+A^- равен ~ 16 D, а величина $\vec{\mu}_g$ равна всего 3,6 D).



(II)

Если, однако, не исходить из условия параллельности векторов разности дипольных моментов стационарных состояний и дипольного момента перехода, как это было сделано в работе⁷⁹, а определить величину угла между моментами $\vec{\mu}_e$ и $\vec{\mu}_g$ методом спектральных сдвигов, то, как показано в работе⁸², этот угол равен $\approx 50^\circ$, а поляризация в возбужденном состоянии хотя и возрастает, но значительно меньше, чем это получается в предыдущей работе ($|\vec{\mu}_e| = 7,6 D$). Эти результаты подтверждаются также данными работы⁴⁰.

При переходе молекул в $\pi\pi^*$ -возбужденное состояние в большинстве случаев полярность молекулы значительно уменьшается по сравнению с основным состоянием. Так, определенные методом Штарка величины $\vec{\mu}_e$ $\pi\pi^*$ -возбужденных состояний формальдегида и пропиолаля значительно меньше, чем соответствующие значения $\vec{\mu}_g$. Аналогичные соотношения между $\vec{\mu}_e$ и $\vec{\mu}_g$ при $\pi\pi^*$ -возбуждении характерны и для других карбонильных соединений (для различных кетонов¹⁸ и ацетона^{39,60}). Это свидетельствует о том, что переход в $\pi\pi^*$ -возбужденное состояние локализуется на карбонильной группе и связан с ее поляризацией в направлении противоположном тому, которое имеет место в основном состоянии. К аналогичным выводам, связанным с уменьшением дипольного момента при $\pi\pi^*$ -возбуждении, приводят и результаты недавних измерений $\vec{\mu}_e$ нитрометана^{9-10,39}, диазафенантрена²³, производных тиомочевина²¹, пиридазина и пиримидина²², причем для пиримидина направление вектора $\vec{\mu}_e$ противоположно направлению вектора $\vec{\mu}_g$. Подобное изменение направления дипольного момента при возбуждении особенно характерно для $n\sigma^*$ -перехода³⁹ (метиловид, бромформ), что свидетельствует о значительно более существенном смещении электронной плотности при $n\sigma^*$ -возбуждении по сравнению с $\pi\pi^*$ -переходом. Результаты работы⁸⁷ не согласуются, однако, с представлением о локализации возбуждения на $C=O$ -группе при $n\pi^*$ -возбуждении молекулы формилфторида, так как дипольный момент при этом не уменьшается и не меняет знака.

Приведенные выше данные о различии в характере изменения дипольных моментов при переходах с переносом заряда, $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -переходах приводят к выводу о том, что это различие является одной из основных причин, определяющих направление сдвига соответствующей полосы поглощения при замене неполярных растворителей полярными (так называемые красный и синий сдвиги спектров). Последнее, в свою очередь, проливает свет на природу сольватохромии, связывая ее главным образом с различием электростатического взаимодействия молекул с растворителем в основном и возбужденном состояниях вследствие изменения дипольного момента молекулы при квантовом переходе.

Несмотря на значительное число опубликованных работ, исследование дипольных моментов возбужденных состояний по существу только начинается. Основное значение получаемых при этом результатов заключается в том, что в настоящее время дипольный момент возбужденного состояния является чуть ли не единственной экспериментальной величиной, характеризующей электронную конфигурацию возбужденного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Labhart, *Experientia*, **22**, 65 (1966).
2. A. Kowski, *Post. Fiz.*, **12**, 699 (1961).
3. N. Bayliss, E. McRae, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1002 (1954).
4. Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 594 (1954).

5. E. McRae, J. Phys. Chem., **61**, 562 (1957).
6. H. Basu, в кн. *Advances in Quantum Chemistry*. Acad. Press, Ed. P. O. Löwdin, N. Y., 1964, т. 1, стр. 145.
7. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1485 (1936).
8. E. Lippert, Naturforsch., **10a**, 541 (1955).
9. E. Lippert, Ztschr. phys. Chem. (N. F.), **6**, 125 (1956).
10. E. Lippert, Ztschr. Electrochem., **61**, 962 (1957).
11. E. Lippert, W. Lüder, H. Boos, в кн. *Advances Molec. Spectroscopy*, Ed. Mangini, N. Y., 1962, т. 1, стр. 443.
12. N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 690 (1955).
13. N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, Там же, **29**, 465 (1956).
14. N. Mataga, Y. Torihashi, Там же, **36**, 356 (1963).
15. N. Mataga, Там же, **36**, 654 (1963).
16. N. Mataga, Там же, **36**, 620 (1963).
17. N. Mataga, Там же, **36**, 1607 (1963).
18. M. Ito, K. Inuzuka, S. Imanisi, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1317 (1960).
19. K. Semba, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 722 (1961).
20. Н. Г. Бахшиев, А. В. Алтайская, Оптика и спектроскопия (в печати).
21. R. K. Gosavi, C. N. R. Rao, Canad. J. Chem., **45**, 1897 (1967).
22. H. Baba, L. Goodman, P. Valenti, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5410 (1966).
23. C. Mugiya, H. Baba, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2201 (1967).
24. W. Robertson, A. King, O. Weigang, J. Chem. Phys., **35**, 464 (1961).
25. H. Beens, H. Knibbe, Там же, **47**, 1183 (1967).
26. W. Liptay, Naturforsch., **20a**, 1441 (1965).
27. W. Liptay, Там же, **21a**, 1605 (1966).
28. E. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3261 (1958).
29. Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **10**, 717 (1961).
30. Н. Г. Бахшиев, Там же, **12**, 473 (1962).
31. Н. Г. Бахшиев, Там же, **13**, 43 (1962).
32. Н. Г. Бахшиев, Там же, **13**, 192 (1962).
33. Н. Г. Бахшиев, Укр. физ. ж., **7**, 920 (1962).
34. Н. Г. Бахшиев, ДАН, **152**, 577 (1963).
35. Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко, Элементарные фото-процессы в молекулах, «Наука», М., 1966, стр. 80.
36. Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **19**, 535 (1965).
37. Г. В. Сайдов, Н. Г. Бахшиев, ДАН, **175**, 1090 (1967).
38. Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **19** (3), 345 (1965).
39. Н. Г. Бахшиев, Там же, **20**, 594 (1966).
40. Н. Г. Бахшиев, Там же, **20**, 976 (1966).
41. Н. Г. Бахшиев, Н. П. Борисова, Л. П. Бокачева, Г. В. Сайдов, Тезисы докладов Всесоюзной конференции по дипольным моментам и строению молекул, г. Ростов-Дон, 1967, стр. 7.
42. Н. Г. Бахшиев, Там же, стр. 6.
43. Г. В. Сайдов, О. В. Свердлова, Н. Г. Бахшиев, ДАН, **182**, 638 (1968).
44. Л. М. Куцына, Н. Я. Маковецкий, А. В. Шепель, Тезисы докладов совещания по органическим люминофорам, Харьков, 1967, стр. 54.
45. Л. М. Куцына, В. М. Головенко, Оптика и спектроскопия (в печати).
46. Л. М. Куцына, Л. В. Воевода, В. Г. Тищенко, А. И. Шепель, Оптика и спектроскопия (в печати).
47. Л. М. Куцына, Л. А. Огурцова, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 739 (1963).
48. Л. М. Куцына, Л. В. Воевода, Л. Д. Корниловская, Оптика и спектроскопия, **18**, 520 (1965).
49. L. Bilot, A. Kawski, Naturforsch., **17a**, 621 (1962).
50. L. Bilot, A. Kawski, Acta phys. Polon., **22**, 289 (1962).
51. L. Bilot, A. Kawski, Naturforsch., **18a**, 256 (1963).
52. L. Bilot, A. Kawski, Там же, **18a**, 10 (1963).
53. A. Kawski, Acta Phys. polon., **25**, 285 (1964).
54. A. Kawski, L. Bilot, Там же, **26**, 41 (1964).
55. A. Kawski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. Sci. Mathem., Astr., Phys., **12**, 179 (1964).
56. A. Kawski, Naturwiss., **51**, 82 (1964).
57. Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **16**, 821 (1964).
58. T. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1314 (1965).
59. T. Abe, Y. Amako, T. Nishioka, H. Azumi, Там же, **39**, 845 (1966).
60. T. Abe, Там же, **39**, 936 (1966).
61. T. Abe, Там же, **40**, 1571 (1967).
62. H. Margenau, Rev. Modern. Phys., **11**, 1 (1939).
63. Н. В. Питерская, Оптика и спектроскопия, сб. статей, 1967, III, стр. 18.
64. Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко, ДАН БССР, **8**, 641 (1964).

65. Ф. Дрейцер, Л. Пикулик, ДАН БССР, **6**, 560 (1962).
66. Л. Г. Пикулик, Сб. Физич. проблемы спектроскопии, Изд. АН СССР, 1962, т. 1, стр. 297.
67. G. Löber, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70**, 524 (1966).
68. J. Czekalla, Ztschr. Electrochem., **64**, 1221 (1960).
69. J. Czekalla, Chimia, **15**, 26 (1961).
70. J. Czekalla, K. Meyer, Ztschr. Phys. Chem. (N. F.), **27**, 185 (1961).
71. W. Liptay, Naturforsch., **18a**, 705 (1963).
72. J. Czekalla, W. Liptay, K. Meyer, Ber. Bunsenges. physik. Chem., **67**, 465 (1963).
73. W. Kuhn, H. Dührkop, H. Martin, Ztschr. phys. Chem. (B), **45**, 121 (1939).
74. W. Liptay, J. Czekalla, Ztschr. Electrochem., **65**, 721 (1961).
75. W. Liptay, J. Czekalla, Naturforsch., **15a**, 1072 (1960).
76. H. Labhart, Helv. chim. acta, **44**, 447, 457 (1961).
77. J. Czekalla, G. Wick, Ztschr. Electrochem., **65**, 727 (1961).
78. H. Labhart, Tetrahedron, **19**, 223 (1963).
79. H. Labhart, Chimia, **14**, 20 (1961).
80. W. Liptay, Naturforsch., **20a**, 272 (1965).
81. W. Liptay, Modern Quantum. Chem. Academic Press, N. Y., 1965, vol. 3, 45.
82. W. Liptay, W. Eberlein, H. Weidenberg, O. Elelein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **71**, 548 (1967).
83. Ч. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.
84. D. Freeman, W. Klemperer, J. Chem. Phys., **40**, 604 (1964).
85. D. Freeman, W. Klemperer, Там же, **45**, 53 (1966).
86. D. Freeman, W. Klemperer, J. Lombardi, Там же, **45**, 58 (1966).
87. J. Lombardi, D. Campbell, W. Klemperer, Там же, **46**, 3482 (1967).
88. H. Labhart, G. Wagniere, Helv. chim. acta, **46**, 1314 (1963).

Ленинградский госуниверситет,
Ростовский-на-Дону госуниверситет