

ПРИРОДА МУЛЬТИПЛЕТОВ В КВАЗИЛИНЕЙЧАТОМ СПЕКТРЕ
ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ α -ГЕПТАЦИКЛЕНА

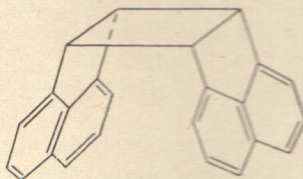
В. И. Михайленко, Ю. Р. Редькин и В. П. Гросул

Исследована температурная зависимость структуры головного дублета в спектре фосфоресценции α -гептациклена в н-октане в области температур от 77° К и выше. Показано, что дублетная структура спектра фосфоресценции α -гептациклена обусловлена оптическими переходами в различных типах пространственно разделенных центров, каждый из которых находится в окружении из различных поворотных изомеров молекул н-парафина.

Введение

Одной из возможных причин, приводящих к появлению в квазилинейчатых спектрах люминесценции мультиплетной структуры, является наличие в кристалле н-парафина различных типов центров [1], которые могут отличаться друг от друга либо различной ориентацией примесной молекулы внутри кристалла н-парафина [2], либо тем, что в кристаллической фазе сохраняются различные поворотные изомеры молекул н-парафина [1]. Однако в последних работах [3-7] показано, что мультиплетную структуру нельзя объяснить лишь наличием внутри кристалла пространственно разделенных различных типов примесных центров, возможны случаи, когда один и тот же примесный центр будет приводить к появлению в спектре не одного, а нескольких компонентов мультиплета. Это возможно вследствие снятия вырождения по симметрии для электронных уровней [3], рождения локального фона при фотопереходе [4], наличия в молекуле системы близко расположенных электронных уровней [7] и других причин.

В настоящей работе приводятся результаты по исследованию природы дублетов в спектре фосфоресценции α -гептациклена, являющегося продуктом фотодимеризации аценафтилена [8-10] и имеющего структуру, в которой нафталиновые ядра расположены в цис-положении.¹



π -Электронная система α -гептациклена состоит из двух неперекрывающихся π -электронных облаков нафталиновых ядер. Вследствие диполь-дипольного взаимодействия между ядрами нафталина происходит расщепление [11] электронных уровней энергии нафталина, поэтому можно ожидать, что дублеты в квазилинейчатом спектре фосфоресценции рассматриваемого соединения могут быть обусловлены переходами электрона с близко расположенных электронных уровней в основное состояние.

¹ У β -гептациклена нафталиновые ядра расположены в транс-положении.

С другой стороны, не исключена возможность того, что мультиплеты в спектре люминесценции α -гептациклена обусловлены наличием в кристалле *n*-парафина различных типов центров. Для выяснения природы мультиплетной структуры спектров люминесценции α -гептациклена была исследована температурная зависимость структуры головного дублета 21 164/21 084 см^{-1} в спектре фосфоресценции данного соединения в *n*-октане.

Методика эксперимента

Дублет 21 164/21 084 см^{-1} регистрировался в *n*-октане на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 при малой скорости сканирования спектра. Фосфоресценция возбуждалась линией 313 нм, которая выделялась из излучения лампы ДРШ-500 с помощью монохроматора ДМР-4.

Для температурных измерений формы контура дублета применялся кварцевый дьюар, внутрь которого поступали пары азота из другого дьюара. В процессе записи контура дублета температура отклонялась от заданной не более, чем на 2° К. Фосфоресценция α -гептациклена испытывает сильное температурное тушение, поэтому измерения температурной зависимости формы контура дублета 21 164/21 084 см^{-1} удалось провести в интервале температур от 77 до 152° К.

Влияние аппаратной функции прибора на параметры компонентов исследуемого дублета не учитывалось. Поскольку при 77° К и выше контуры компонентов дублета перекрываются друг с другом, то для выделения их из сложной дублетной полосы применялась методика, описанная в [12]. Интегральные интенсивности компонентов дублета определялись графически.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера показана структура головного дублета в спектре фосфоресценции α -гептациклена в *n*-октане при трех различных температурах. Видно, что с ростом температуры интенсивность коротковолнового компонента по сравнению с длинноволновым уменьшается. Например, при 77° К отношение $I_{\infty}^{(2)}/I_{\infty}^{(1)} = 0.30$, а при 134° К это же отношение равно 0.22 (здесь $I_{\infty}^{(1)}$ и $I_{\infty}^{(2)}$ — интегральные интенсивности длинноволнового и коротковолнового компонентов соответственно). Заметим, что перераспределение интенсивностей между компонентами дублета происходит не на всем температурном интервале, а лишь начиная с $T \approx 120^\circ \text{К}$; при $T < 120^\circ \text{К}$ отношение $I_{\infty}^{(2)}/I_{\infty}^{(1)}$ в пределах погрешностей измерений остается практически постоянным.

Для объяснения указанного перераспределения интенсивностей компонентов дублета будем вначале исходить из предположения, что дублетная структура спектра фосфоресценции α -гептациклена обусловлена оптическими переходами в примесных центрах одного и того же типа с двух близко расположенных электронных уровней в основное состояние. Если ΔE — расстояние между возбужденными электронными уровнями, а w_1 и w_2 — вероятности оптических переходов в основное состояние, то в предположении, что заселенности уровней n_1 и n_2 подчиняются распределению Больцмана, можно показать, что отношение $I_{\infty}^{(2)}/I_{\infty}^{(1)}$ равно

$$\frac{I_{\infty}^{(2)}}{I_{\infty}^{(1)}} = \frac{w_2}{w_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

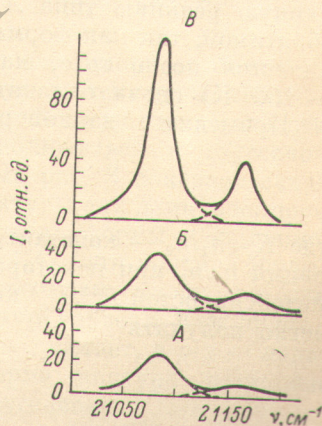


Рис. 1. Структура головного дублета в спектре фосфоресценции α -гептациклена в *n*-октане при различных температурах. А — 130, Б — 120, В — 77° К.

где индекс 1 относится к длинноволновому, а 2 — к коротковолновому компоненту дублета. Из формулы (1) следует, что с ростом температуры отношение $I_{\infty}^{(2)}/I_{\infty}^{(1)}$, характеризующее относительный вклад коротковолнового компонента в суммарную интенсивность дублетной полосы, должно увеличиваться. Между тем, эксперимент показывает обратную зависимость — с ростом T интегральная интенсивность коротковолнового компонента по сравнению с длинноволновым убывает, что не согласуется с обсуждаемой здесь гипотезой о том, что дублетная структура спектра фосфоресценции α -гептациклена обусловлена наличием у данной молекулы двух близко расположенных возбужденных уровней.

Рассмотрим теперь гипотезу о том, что дублетная структура спектра фосфоресценции α -гептациклена обусловлена различными пространственно разделенными типами центров, находящихся в различных условиях внутри кристалла *n*-парафина. Будем считать, что окружение различных типов центров различно вследствие наличия поворотной изомерии у молекул *n*-парафинов. Если *n*-парафин находится в жидком состоянии, то между различными поворотными изомерами существует термодинамическое равновесие, подчиняющееся распределению Больцмана. При переходе от жидкой фазы к кристаллической это равновесие нарушается, так как в кристалле, как правило, сохраняется лишь один тип изомеров, наилучшим образом удовлетворяющий принципу плотной упаковки. Однако вблизи дефектов кристалла (например, примесных молекул) могут в нарушение принципа плотной упаковки существовать также и другие типы поворотных изомеров, которые и определяют все многообразие различных типов центров.

Пусть после замораживания в кристалле образуется два типа центров с концентрациями n_1 и n_2 , причем отношение n_1/n_2 зависит от скорости замораживания. Если разность энергий центров $\Delta E \gg kT$, то с изменением температуры кристалла n_1/n_2 остается практически постоянным. Если же $\Delta E \sim kT$, то с изменением T возможно превращение одного из типов центров в другой, которое можно рассматривать как моно-молекулярную реакцию типа $A \rightarrow B$. В данном случае эта реакция является обратимой, так как форма контура дублета $21\ 164/21\ 084\ \text{см}^{-1}$ восстанавливается после того, как предварительно нагретый образец (до $T \sim 150^\circ\text{K}$) снова охладить до $T=77^\circ\text{K}$.

Применим к данной реакции уравнение Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2}, \quad (2)$$

где $K = n_1/n_2$ — константа равновесия. Полагая, что отношение концентраций n_1/n_2 при некоторой температуре равно отношению интегральных интенсивностей $I_{\infty}^{(1)}/I_{\infty}^{(2)}$ компонентов дублета и интегрируя уравнение (2), легко получить

$$\ln \frac{I_{\infty}^{(1)}}{I_{\infty}^{(2)}} = -\frac{\Delta E}{kT} + C, \quad (3)$$

где C — постоянная интегрирования.

Из формулы (3) следует, что зависимость $\ln(I_{\infty}^{(1)}/I_{\infty}^{(2)})$ от $1/T$ должна быть линейной.²

Из рис. 2 видно, что линейная зависимость между указанными величинами действительно имеет место в интервале температур от $T_0 \approx 120^\circ\text{K}$ и выше. По наклону графика была определена энергия, необходимая для перехода одного типа центров в другой, которая оказалась равной

$$\Delta E = 4.71 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 0.675 \text{ ккал./моль.}$$

В интервале температур от 77 до 120°K отношение интегральных интенсивностей компонентов дублета остается практически постоянным, т. е.

² При этом предполагается, что температурное тушение интенсивности фосфоресценции для обоих типов центров одинаково.

в указанном интервале температур превращения одного из типов центров в другой не происходит.

Подобное температурное поведение $\ln I_{\infty}^{(1)}/I_{\infty}^{(2)}$, по-видимому, связано с существованием для кристаллов н.-парафинов так называемого лямбда-эффекта [13], который заключается в том, что при некоторой температуре T_0 происходит ориентационное разупорядочение молекул, находящихся в узлах кристаллической решетки. В точке T_0 происходит скачкообразное изменение теплоемкости и энтропии кристалла, период решетки возрастает, вследствие чего структура кристалла становится более рыхлой. Однако перестройки кристаллической решетки при этом не происходит, при $T > T_0$ симметрия кристалла такая же, как и при $T < T_0$. Увеличение ориентационного беспорядка после достижения лямбда-точки должно сказаться на форме контуров, входящих в состав дублета

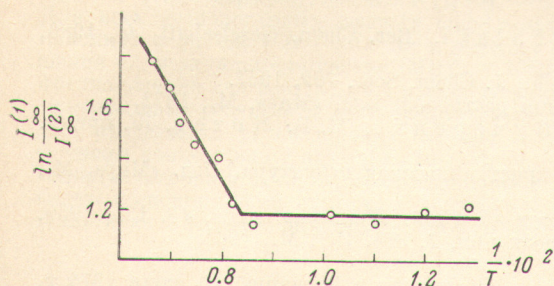


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма отношения интегральных интенсивностей компонентов головного дублета в спектре фосфоресценции α -пентациклена в н.-октано.

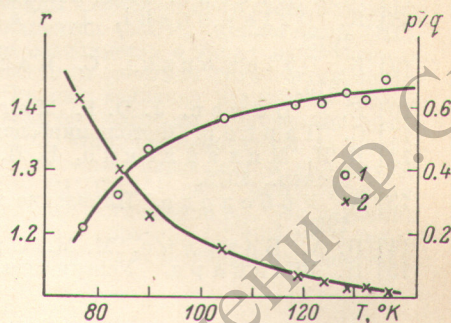


Рис. 3. Температурные изменения формы длинноволнового компонента дублета в спектре фосфоресценции α -пентациклена в н.-октано.

1 — r , 2 — p/q .

21 164/21 084 см^{-1} . В самом деле, с ростом ориентационного беспорядка молекул н.-парафинов, окружающих примесную молекулу, должен возрастать статистический разброс энергий одного и того же типа, вследствие чего форма контура излучения должна приближаться к гауссовому. Опыт качественно подтверждает этот вывод. На рис. 3 показана зависимость показателей формы r и p/q [14] от температуры для длинноволнового компонента 21 084 см^{-1} . Заметим, что показатель формы r изменяется в пределах от 1 (для лорентцевского контура) до 1.47 (для контура Гаусса); отношение p/q более чувствительно к изменению формы контура и изменяется от ∞ (лорентцев контур) до 0 (контур Гаусса). Как видно из рис. 3, с повышением температуры параметр r возрастает, а p/q — падает. Это означает, что с ростом температуры форма контура компонента 21 084 см^{-1} действительно приближается к гауссовому.

Возвращаясь к температурному поведению $\ln (I_{\infty}^{(1)}/I_{\infty}^{(2)})$, можно предположить, что взаимные превращения центров возможны лишь после достижения лямбда-точки, которая в данном случае равна 120° К. Так как структура кристалла при $T > 120^\circ \text{K}$ становится более рыхлой и у молекул н.-октана появляются дополнительные вращательные степени свободы, то с повышением температуры может произойти перестройка какого-либо центра, завершающаяся превращением этого центра в центр другого типа. Эта перестройка, по-видимому, заключается в превращении изомеров н.-парафина, окружающих примесную молекулу, в изомеры другого типа. Этот механизм подтверждается тем, что найденная здесь энергия активации $\Delta E = 0.675$ ккал./моль близка к энергии изомерных превращений н.-парафинов, найденной другими методами. Так, например, разность энергий транс- и гош-формы н.-гексана только при повороте одной из связей С—С равняется 0.5 ккал./моль [15]. Разность энергий

для высших n-парафинов (C_8 , C_{10} , C_{14} , C_{16} и C_{32}), как указывается в [15], составляет по величине около 0.5, 0.8 и 1.2 ккал./моль.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. М. Поповскому за ряд ценных советов.

Литература

- [1] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 71, 215, 1960; 77, 321, 1962; 80, 255, 1963.
- [2] E. J. Bowen, V. Brocklehurst. J. Chem. Soc. London, 4320, 1965.
- [3] Р. И. Персонов, О. Н. Коротаев. ДАН СССР, 182, 815, 1968.
- [4] О. Н. Коротаев, Р. И. Персонов. Опт. и спектр., 32, 900, 1972.
- [5] О. Н. Коротаев. Тез. докл. XI Европейского конгр. по молекулярной спектр. Таллин, 1973.
- [6] Р. И. Персонов, В. В. Солодунов, О. Н. Коротаев, Э. Д. Годяев. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1272, 1970.
- [7] В. З. Кресин. Phys. Lett., 24A, 749, 1967; ДАН СССР, 177, 1306, 1967.
- [8] K. Dziwowski, J. Rapalski. Ber. Chem. Gesellschaft, 45, 2491, 1912.
- [9] K. Dziwowski, C. Raschalski. Ber. Chem. Gesellschaft, 46, 1986, 1913.
- [10] E. J. Bowen, J. D. F. Marsh. J. Chem. Soc., 109, 1947.
- [11] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Изд. «Мир», М., 1972.
- [12] В. И. Михайленко, Б. И. Кучеренко, М. В. Котов. Ж. прикл. спектр., 1975.
- [13] А. Уббелоде. Плавление и кристаллическая структура. Изд. «Мир», М., 1969.
- [14] П. А. Батулин, М. М. Сушицкий. Усп. физ. наук, 48, 135, 1959.
- [15] Н. Шеппард. Успехи спектроскопии, 1, 354. ИЛ, М., 1963.

Поступило в Редакцию 16 июля 1974 г.