

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

И. П. Жарков, П. А. Кондратенко и М. В. Курик

Детально исследованы спектры фосфоресценции пара-замещенных солей бензолдиазония (заместители $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Br}$) в жестких матрицах при $T=4.2$ К. Проведенные измерения подтвердили существование триплетного преддиссоциационного состояния в этих солях, наличие которого ранее предполагалось, а также позволяют полагать о возможности квазикристаллических образований в аморфных растворителях. Предложена уточненная диаграмма энергетических состояний солей диазония.

В работе [1] при исследовании спектров поглощения пара-замещенных солей диазония (СД) была обнаружена структура полос, которая объяснялась в соответствии с теоретическими расчетами [2] как переходы с переносом заряда (ПЗ) типа $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$. Помимо этого также была обнаружена с длинноволновой стороны полоса слабой интенсивности. Ее природа приписывалась переходу молекулы СД в триплетное преддиссоциационное состояние $S_0 \rightarrow T_{1\sigma}$. Такая интерпретация позволяла объяснить величину квантового выхода фотодиссоциации СД (для некоторых до 100%), отсутствие флуоресценции, несмотря на большую величину энергии возбуждения [3], и прочее.

Чтобы доказать справедливость механизма диссоциации СД через $T_{1\sigma}$ -состояние, необходимо убедиться, что существует фосфоресценция, которая соответствовала бы переходу $T_{1\sigma} \rightarrow S_0$. В литературе [2] имеется упоминание о существовании фосфоресценции тетраборфтората бензолдиазония при 77 К. Растворителем служила смесь метанол-этанол. Наблюдавшаяся полоса фосфоресценции была бесструктурной, простирающейся через всю видимую область спектра. Ее существование можно объяснить в рамках предложенной [1] модели энергетической структуры СД.

В настоящей работе с целью выяснения механизма фотодиссоциации СД и подтверждения ранее полученных данных по их энергетической структуре проведены исследования фосфоресценции тех СД, спектры поглощения которых детально исследованы в работе [1]. В эксперименте использовались различные растворители: этанол, метанол, глицерин, полимеры, играющие роль жестких матриц при температуре 4.2 К. При этом достигалась такая жесткость матриц, которая затрудняла удаление диазогруппы от арильного остатка. В качестве объектов исследований выбраны, как указывалось выше, пара-замещенные СД с заместителями: $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ДЭА), $-\text{OCH}_3$ (МБД), $-\text{Br}$ (ББД).¹ Измерения спектров фосфоресценции и возбуждения проведены с помощью спектральной установки МРФ-4, а также установки с фотоэлектрической системой регистрации, собранной на базе монохроматора SPM-2 с фосфороскопом. Кинетика затухания фосфоресценции измерялась на осциллографе С1-15.

¹ Следует читать: ДЭА — диазодиэтиланилин, МБД — метоксибензолдиазоний, ББД — бромбензолдиазоний.

На рис. 1 представлены спектры флюоресценции исследованных СД в различных матрицах при 4.2 К. Здесь же приведен край поглощения СД при этой же температуре, где видна слабая полоса ПЗ, приписанная переходу $S_0 \rightarrow T_{12}$. Видно, что спектр флюоресценции (СФ) обладает структурой. Более того положение СФ существенно зависит от природы растворителя.

Кинетика затухания флюоресценции с большой степенью точности описывается экспонентой, а длительность ее зависит от длины волны в пределах полосы флюоресценции. Время затухания в окрестности максимума СФ оказалось следующим: для МБД — 9.5 с, ДЭА — 6 с, ББД — 3.5 с.

Известно [4], что зависимость положения СФ либо спектра поглощения от природы растворителя может быть описана в рамках универсального взаимодействия между диполем исследуемой молекулы и растворителем. Чем больше дипольный момент молекулы, тем сильнее зависимость величины смещения ее спектра от величины фактора электростатического взаимодействия молекулы с растворителем. Сам фактор представляют обычно в виде формулы

$$F = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{1}{2} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, n — показатель преломления. Проверка показала, что такая зависимость наблюдается для спектров поглощения СД. В данном же случае объяснить смещение СФ таким образом не представляется возможным, так как величина F для всех использованных растворителей принимает приблизительно одно и то же значение. Очевидно, наблюдаемые закономерности не могут быть описаны и при учете водородной связи, которая в данном случае весьма слабая.

Наблюдаемое смещение можно, в принципе, объяснить моделью, учитывающей геометрические размеры молекул растворителя. Поскольку удельные веса растворителей приблизительно равные, следует ожидать одинаковую плотность их упаковки. Количество молекул в единице объема в этом случае будет обратно пропорционально молекулярному весу. Следовательно, как средний объем, приходящийся на одну молекулу, так и средний размер пустот должны быть пропорциональны молекулярному весу растворителя, т. е. должны увеличиваться в ряду метанол, этанол, глицерин. Отсюда вытекает, что стерические препятствия, обуславливающие торможение процесса диссоциации, будут играть роль

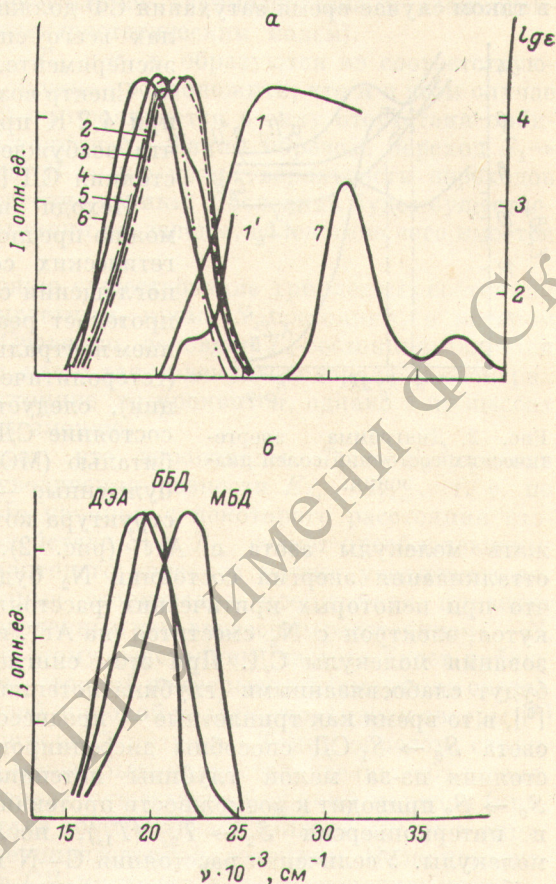


Рис. 1.

а — длинноволновый край спектра поглощения: 1 — $T=293$ К, 1' — 4.2 К; спектры флюоресценции ДЭА в различных матрицах: 2 — метанол, 3 — этанол, 4 — глицерин, 5 — полимер, 6 — порошок; спектр возбуждения (7) ДЭА при 4.2 К. б — спектры флюоресценции солей диазония в этаноле при 4.2 К.

в разных растворителях на различных расстояниях, ограничивающих длину связи С—N в СД. В свою очередь, чем больше длина связи С—N, тем сильнее красный сдвиг СФ.

Наблюдаемая структура СФ с нашей точки зрения не может быть объяснена наличием колебательной структуры СД, которая, в принципе, может проявиться вследствие сужения полос СФ при понижении температуры до 4.2 К, так как в таком случае расстояния между максимумами должны сохраняться независимо от природы растворителя и, кроме того, в таком случае время затухания СФ должно быть одним и тем же в пределах всего спектра, что не наблюдается на эксперименте.

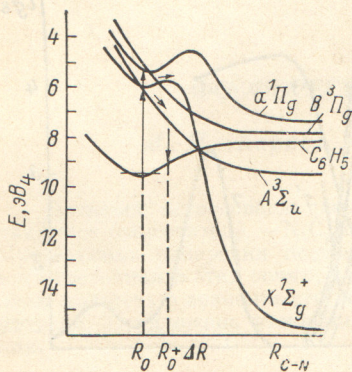


Рис. 2. Диаграмма энергетических состояний солей диазония.

Исходя из вышеизложенных данных, можно предложить расширенную схему энергетических состояний СД. Поскольку при поглощении света (внутримолекулярный ПЗ) протекает реакция диссоциации с образованием нейтрального азота и арильного катиона (гетеролитическая реакция фотодиссоциации), следует предположить, что основное состояние СД образовано молекулярной орбиталью (МО) арильного радикала, а возбужденные — МО азота, энергетическая структура которых известна [5]. Если сближать молекулы азота с Ag^+ (рис. 2), то вследствие наличия сил отталкивания энергия состояний N_2 будет повышаться таким образом, что при некоторых критических расстояниях уровни N_2 и Ag^+ пересекутся, электрон с N_2 сместится на Ag^+ , и появляется возможность образования молекулы СД. При этом синглетные возбужденные состояния будут слабосвязанными (глубина потенциальной ямы S_1 порядка 0.05 Эв [6], в то время как триплетные — преддиссоциационными. При поглощении света $S_0 \rightarrow S_1$ СД способны диссоциировать непосредственно из S_1 -состояния из-за малой глубины потенциальной ямы. Поглощение света $S_0 \rightarrow S_2$ приводит к возможности протекания как внутренней $S_2 \rightarrow S_1$, так и интерконверсии $S_2 \rightarrow T_{2z}$ (T_{1z}), после чего возможна диссоциация молекулы. Увеличение расстояния С—N приводит к сближению уровней и быстрому неадиабатическому переходу электрона между ними. Следствием этого является то, что, с одной стороны, квантовый выход диссоциации всегда меньше единицы, а с другой — не выполняется закон сохранения спиновой мультиплетности при диссоциации. Поскольку теоретические расчеты энергетической структуры в зависимости от длины диссоциирующей связи отсутствуют, предложенная модель (рис. 2), носит лишь качественный характер, позволяющий тем не менее объяснить фотофизические процессы, протекающие при фотодиссоциации СД.

Для описания зависимости длительности затухания флуоресценции от длины волны необходимо учесть смешивание волновых функций различной мультиплетности

$$T'_\sigma = T_\sigma + \sum_i \frac{|\langle S_i | H | T_\sigma \rangle|}{E_{S_i} - E_{T_\sigma}} S_i, \quad (2)$$

$$S'_i = S_i + \sum_k \frac{\langle S_i | H | T_\sigma^k \rangle}{E_{S_i} - E_{T_\sigma^k}} T_\sigma^k, \quad (3)$$

где S_i и T_σ -волновые функции синглетного и триплетного состояний СД соответственно. Вероятность перехода $T_\sigma \rightarrow S_0$ запишется в виде

$$W_{T_{\sigma} \rightarrow S_0} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle S'_0 | V | T'_{\sigma} \rangle|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \sum_i \langle S_0 | V | S_i \rangle \frac{\langle S_i | H | T'_{\sigma} \rangle}{E_{S_i} - E_{T'_{\sigma}}} + \sum_k \langle T'_{\sigma} | V | T'_{\sigma} \rangle \frac{\langle S_0 | H | T'_{\sigma} \rangle}{E_{S_0} - E_{T'_{\sigma}}} \right|^2, \quad (4)$$

где V — мультиполь, обуславливающий квантовый переход, H — оператор, под действием которого происходит смешивание состояний с различной мультиплетностью (спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие спиновых состояний с электростатическим полем).

Поскольку состояния S_1 , S_2 , $T_{1\sigma}$ и т. д. образуются из соответствующих состояний молекулы азота, можно предположить, что и в этом случае смешивание S_1 - и $T_{1\sigma}$ -состояний не проявляется в силу отсутствия орбитального магнитного поля в состоянии S_1 . Таким образом, переход $S_1 \rightarrow T_{1\sigma}$ имеет малую вероятность. В то же время вероятности переходов $S_2 \rightarrow T_{1\sigma}$ и $T_{1\sigma} \rightarrow S_0$ будут достаточно велики. Последний будет существовать потому, что спины в S_0 -состоянии разделены, вследствие чего имеется орбитальное магнитное поле.

Следует отметить, что возможно существование триплетных состояний СД, соответствующих всем синглетным, кроме S_1 -состояния, в котором уровни полностью заполнены. Очевидно, основное T_0 -состояние является полностью предиссоциационным, как и для молекулы водорода. В спектрах поглощения и излучения T_0 -состояние не проявится, однако в процессах фотодиссоциации его участие возможно.

Из вышеизложенного следует, что вероятность $T_{1\sigma} \rightarrow S_0$ -перехода будет уменьшаться по мере увеличения разности $E_{S_2} - E_{T_{1\sigma}}$, т. е. по мере удлинения связи С—N. Но начиная с некоторого расстояния второй член, описывающий взаимодействие S_0 и $T_{1\sigma}$, станет преобладающим, вследствие чего вероятность квантового перехода начнет увеличиваться. Следовательно, если неоднородные стерические препятствия приведут к установке конфигурации с определенным неравновесным расстоянием С—N, то именно при соответствующем этому расстоянию частоте будет наблюдаться СФ. Если набор таких расстояний непрерывный (аморфная среда), следует ожидать проявления одной широкой полосы, что видели авторы [2] и что наблюдается в случае полимерной матрицы. Таким образом, структура спектра флуоресценции СД может быть удовлетворительно объяснена, если предположить, что в растворах существует ближний порядок (кристалличность) и это обстоятельство обуславливает наличие пустот в окружении катиона диазония вполне определенной величины. Неэквивалентность в расположении катионов СД приведет к существованию нескольких возможных объемов таких пустот, т. е. к нескольким возможным расстояниям ΔR , на которые удлинится связь С—N.

Структура СФ порошков СД, по-видимому, тоже может быть объяснена неэквивалентностью преимущественных расположений молекул СД в кристаллах.

Как видно из рис. 1, б, спектр флуоресценции ДЭА смещен в длинноволновую сторону относительно спектра МБД, как и в спектре поглощения. Но эта закономерность не коснулась ББД, чей СФ смещен в более длинноволновую сторону относительно МБД, хотя его спектр поглощения расположен в более коротковолновой области. Можно предположить, что в данном случае сыграл свою роль размер заместителя ($-\text{Br}$ меньше, чем $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{OCH}_3$), что дало возможность проявиться большим расстояниям связи С—N.

Наряду с этим оказалось, что время затухания СФ различных СД коррелирует с положением его, т. е., чем больше смещен СФ в длинноволновую сторону, тем меньше величина τ . Предполагая, что при 4.2 К безызлучательная дезактивация $T_{1\sigma} \rightarrow S_0$ весьма слабая, по крайней мере, при энергиях $\Delta E = E_{T_{\sigma}} - E_{S_0}$, соответствующих спектру флуоресценции [3], величину τ можно объяснить смешиванием волновых функций

T_2 и S_0 -состояний. Необходимо указать, что теоретический расчет СФ без учета стерических препятствий показывает, что флуоресценция будет практически отсутствовать. Кроме того, интенсивность ее должна существенно понижаться с увеличением длины волны излучения. Эти выводы подтверждаются для жидких растворов, где стерические препятствия значительно менее жесткие, чем в твердых растворах.

Таким образом, исследования СФ подтвердили и позволили уточнить диаграмму энергетических состояний СД, предложенную ранее [1], а существование триплетного преддиссоциационного состояния зафиксировано экспериментально. Кроме того, полученные результаты позволяют полагать, что в аморфных растворителях существует ближний порядок, т. е. имеются квазикристаллические образования, включающие несколько молекул растворителя. Следовательно, исследование флуоресценции из неравновесных состояний может служить методом изучения упорядоченности таких образований.

Литература

- [1] И. П. Жарков, П. А. Кондратенко. Опт. и спектр., 47, 877, 1979.
- [2] M. Sukigara, Shin-ichi Kikuchi. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 461, 1967.
- [3] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2259, 1975.
- [4] H. Beens, A. Weller. Acta Phys. Polon., 34, 593, 1968.
- [5] М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия, 892. ГИФМЛ, М., 1962.
- [6] M. Breitenbach, K. H. Necker, D. Jäkel. Zs. phys. Chem., 244, 377, 1970.

Поступило в Редакцию 15 января 1980 г.