

А. В. ЗУБКОВ

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 8 I 1974)

Парамагнитные частицы, возникающие при распаде молекул, могут стабилизироваться в твердой фазе на близких расстояниях друг от друга с образованием радикальных пар. Ниже рассмотрен спектр эмиссии э.п.р. радикальной пары, наблюдаемой при фотолизе соединения 8'-нитро-1-фенил-3,3-диметилспиро[индолино-2,2'-(2'H-1'-бензопиран)] (I) и показано, при каких условиях при возникновении радикальных пар может происходить поляризация электронов. Образцы облучали полным светом лампы ДРШ-250 в резонаторе спектрометра ЭПР-2-ИХФ при 77° К.

При облучении у.-ф. светом монокристаллов I наблюдаются две слабые линии э.п.р., одна из которых является инверсной по отношению к другой (рис. 1, линии A'—A; A — сигнал поглощения э.п.р., A' — сигнал эмиссии э.п.р.). Зависимость расщепления между этими линиями от ориентации монокристалла в магнитном поле приведена на рис. 2, где сплошной линией показана зависимость

$$D_{\parallel} = 3\beta(1 - 3 \cos^2 \theta)/r^3, \quad (1)$$

для $D_{\perp} = 3\beta/r^3 = 525$ э, описывающая расщепление линии э.п.р. за счет диполь-дипольного взаимодействия между неспаренными электронами в радикальной паре. Хорошее согласие между экспериментальной и теоретической зависимостями свидетельствует о том, что наблюдаемый спектр э.п.р. принадлежит парамагнитной паре. Заметим, что при некоторых ориентациях монокристалла в спектре э.п.р. проявляется еще одна аналогичная пара линий, которая может быть приписана другой парамагнитной паре с иной ориентацией оси пары по отношению к оси вращения монокристалла или с другим расстоянием между неспаренными электронами по сравнению с первой парой. Идентификация этих линий э.п.р. затруднена тем, что они проявляются не при любых ориентациях монокристалла и относительная интенсивность их сильно зависит от ориентации монокристалла, а также меняется от образца к образцу. Возможно, наблюдение двух типов пар связано с несовершенством имевшихся в нашем распоряжении кристаллов.

Парамагнитные пары нестабильны при 77° К и наблюдаются только в процессе облучения образца у.-ф. светом, в отличие от сигнала э.п.р. в центре спектра (рис. 1), который, по-видимому, принадлежит изолированным стабильным при 77° К радикалам, возникающим при фотолизе I.

Для того чтобы объяснить полученные результаты, рассмотрим направления преимущественных резонансных переходов в системе, в которой имеются в основном либо синглетные, либо триплетные пары. При образовании пары, например, из синглетного состояния предшествующей молекулы в первый момент будет заселен, по-видимому, уровень $^1E(0)$, а уровни $^3E(0)$ и $^3E(\pm 1)$ будут свободными; в случае триплетной пары будет осуществляться противоположная ситуация. Резонансные переходы разрешены только между уровнями $^3E(\pm 1)$ и $^3E(0)$, а между уровнями $^1E(0)$ и $^3E(\pm 1)$ запрещены правилами отбора. Однако спин-орбитальное и

сверхтонкое ($m^{(I)} \neq m^{(II)}$, где $m^{(I)}$ и $m^{(II)}$ — проекции спинов ядер I и II разных парамагнитных центров пары) взаимодействия смешивают состояния $S=1, S_z=0$ и $S=0, S_z=0$ и поэтому переменное поле будет возбуждать слабоинтенсивные переходы между триплетным и синглетным состояниями. Причем в синглетных парах переходы с частотами $h\nu_1 = {}^3E(+1) - {}^1E(0)$ будут происходить с поглощением энергии, а переходы с частотами $h\nu_2 = {}^1E(0) - {}^3E(1)$ — с испусканием энергии. В случае триплетных пар будет наблюдаться обратная картина. В работе ⁽¹⁾ вычислены энергии электронных уровней для различных вариантов взаимодействий в радикальной паре, описываемой общим спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta H g \hat{S} + \hat{I} a \hat{S} + \hat{S} D \hat{S} - \hat{S} J \hat{S}, \quad (2)$$

где β — магнетон Бора; g, a, D, J — тензоры, характеризующие спин-орбитальное, сверхтонкое, диполь-дипольное и обменное взаимодействия соот-

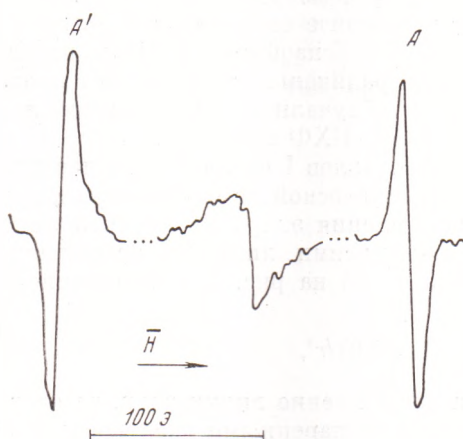


Рис. 1

Рис. 1. Спектр э.п.р., наблюдаемый при облучении у.ф. светом монокристалла I ($T=77^\circ \text{K}$)

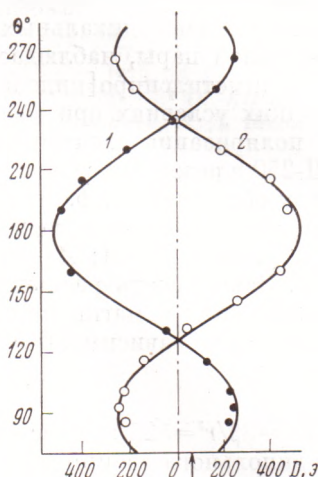


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость положения линий в спектре э.п.р. от ориентации монокристалла I в магнитном поле: 1 — линии поглощения э.п.р., 2 — линии эмиссии э.п.р.; стрелкой показано поле, при котором $g_0 = 2.0036$

ветственно; \hat{S} и \hat{I} — спин-операторы электронов и ядер. На основании этих данных для пары с аксиальной симметрией можно найти частоты $h\nu_1$ и $h\nu_2$:

1) $J \gg a$ (J — изотропно)

$$h\nu_1 = \bar{g}_{zz} \beta H + \frac{1}{2} g_0 \beta (a_{zz}^{(I)} m^{(I)} + a_{zz}^{(II)} m^{(II)}) - \frac{1}{3} \beta D + J, \quad (3)$$

$$h\nu_2 = \bar{g}_{zz} \beta H + \frac{1}{2} g_0 \beta (a_{zz}^{(I)} m^{(I)} + a_{zz}^{(II)} m^{(II)}) + \frac{1}{3} \beta D - J.$$

2) $J \approx 0$

$$h\nu_1 = \{ \bar{g}_{zz} \beta H + \beta (a_{zz}^{(I)} m^{(I)} + a_{zz}^{(II)} m^{(II)}) \} + \frac{3\beta}{8D} \{ (g_{zz}^{(1)} - g_{zz}^{(2)}) H + 2(a_{zz}^{(I)} m^{(I)} - a_{zz}^{(II)} m^{(II)})^2 \} - \frac{1}{3} \beta D, \quad (4)$$

$$h\nu_2 = \{ \bar{g}_{zz} \beta H + \beta (a_{zz}^{(I)} m^{(I)} + a_{zz}^{(II)} m^{(II)}) \} - \frac{3\beta}{8D} \{ (g_{zz}^{(1)} - g_{zz}^{(2)}) H + 2(a_{zz}^{(I)} m^{(I)} - a_{zz}^{(II)} m^{(II)})^2 \} + \frac{1}{3} \beta D.$$

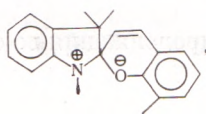
Здесь индексы 1 и 2 относятся к электронам разных радикалов пары;
 $\bar{g}_{zz} = 1/2 (g_{zz}^{(1)} + g_{zz}^{(2)})$.

Как следует из выражений (1), (3), (4), на основании анализа зависимости положения резонансных линий эмиссии и поглощения э.п.р. от ориентации испытываемого монокристалла во внешнем магнитном поле можно определить, является наблюдаемая радикальная пара синглетной или триплетной.

Таким образом, при выполнении двух условий, а именно: во-первых, в системе преимущественно образуются либо синглетные, либо триплетные пары; во-вторых, характерное время обратимой реакции рекомбинации радикальных пар сравнимо со временем релаксации электронных спинов, — в разных полях будут наблюдаться резонансные переходы, обнаруживающие как положительную, так и отрицательную поляризацию электронов. Возникновение поляризации связано с существованием диполь-дипольного взаимодействия между неспаренными электронами радикальной пары, или синглетной, или триплетной. Следует отметить, что если в основном в системе имеются пары одинаковой мультиплетности, то населенности разных электронных зеемановских уровней могут на порядок отличаться от равновесных.

Анализ показывает, что экспериментальные данные (рис. 2) хорошо согласуются с выражениями (3). По формулам (1) и (3) исходя из экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 2, могут быть найдены основные характеристики пары $r = D_0^{1/3} \sqrt{\beta(1-3\cos^2\theta)} = 2,6 \text{ \AA}$; $J \leq 5 \cdot 10^{-7} \text{ эв}$; $\bar{g}_0 = 2,025$. Наблюдаемая парамагнитная пара, как следует из рис. 2 и выражения (3), находится в триплетном состоянии и, следовательно, образуется из триплетного состояния исходной молекулы. Смешивание синглетных и триплетных состояний пары обусловлено значительным спин-орбитальным взаимодействием по крайней мере у одного из неспаренных электронов пары ($\bar{g}_0 = 2,025$). Парамагнитная пара, по-видимому, является

либо бирадикалом типа , либо биполярным парамагнит-

ным ионом . В пользу такой трактовки свидетельствует

большая величина g -фактора пары, а также представление ⁽²⁾ о том, что в результате фотохимической реакции в молекуле спиропирана происходит гомолитический или гетеролитический разрыв связи C—O.

Исследование при помощи метода э.п.р. парамагнитных пар с поляризованными электронами позволяет получать новую для метода э.п.р. информацию о первичных актах химической реакции. Эта информация может оказаться весьма полезной при изучении механизмов химических превращений.

Автор благодарен А. Т. Корицкому, А. И. Приступе, К. З. Огороднику и Ю. В. Иванову за помощь в работе и полезные обсуждения.

Научно-исследовательский институт
 полупродуктов и красителей
 Москва

Поступило
 2 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Y. Kurita, J. Chem. Soc. Japan, v. 85, 833 (1964). ² Y. Hirshberg, E. Fischer, J. Chem. Soc., 1954, 297, 3129.