

ПРОСТАЯ ТЕХНИКА ПОЛУЧЕНИЯ
РЕЗОНАНСНЫХ СПЕКТРОВ КР МОЛЕКУЛ
В ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЯХ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

А. В. Баранов, Я. С. Бобович и В. Л. Ермолаев

Получены спектры резонансного КР молекул пара-терфенила, 1,2-бензантрацена и фенантрена, переведенных фотовозбуждением в нижнее триплетное состояние. Изучены растворы этих веществ (концентрация 10^{-4} М) в этаноле или смеси этанола и метанола, застеклованные при температуре жидкого азота. Для возбуждения спектров КР использовалось излучение Ar^{+2} лазера ($\lambda = 457.9$ и 488.0 нм), попадающее в область максимума триплет-триплетного поглощения исследуемых веществ. Для дискриминации фона люминесценции применена техника синхронного детектирования. Показано, что спектры несут важную информацию о структуре и других свойствах молекул.

Как известно [1, 2], при фотовозбуждении или в результате электронного удара (радиолиза) молекулы могут быть переведены в метастабильное триплетное состояние, обнаруживаемое по фосфоресценции, спектру триплет-триплетного поглощения или сигналу ЭПР. Это состояние играет исключительно важную роль в протекании многих фотохимических превращений вещества, что особо подчеркивается и в деталях рассматривается в [1]. Вместе с тем структура триплетных молекул заметно отличается от структуры тех же молекул в основном (синглетном) состоянии. Поэтому изучение присущих им колебательных переходов может внести значительный вклад в фотохимию, кинетическую и структурную химию, а также в молекулярную спектроскопию одновременно.

Одна из проблем получения резонансных спектров КР от триплетных молекул прежде всего заключается в достаточно эффективном заселении нижнего (исходного для КР) триплетного уровня. При этом следует иметь в виду, что в экспериментах по резонансному КР концентрации исследуемого вещества обычно лежат в пределах 10^{-3} — 10^{-5} М. Во многих случаях такие концентрации триплетных молекул могут быть легко достигнуты в жестких стеклообразных растворах при низкой температуре в результате накачки излучением достаточно интенсивного источника постоянного действия, а для жидких растворов при комнатной температуре — с помощью облучения образца мощными импульсами света. Альтернативный способ создания большой концентрации триплетных молекул — это мощное импульсное воздействие на исследуемое вещество потока электронов (импульсный радиолиз). Нельзя, однако, упускать из виду, что оба названных метода не эквивалентны друг другу в принципиальном отношении. Применение последнего всегда сопровождается образованием промежуточных продуктов — ион-радикалов. Процесс заселения триплетных уровней может идти путем возбуждения синглетных молекул растворителя (обычно бензола), передачи энергии растворенному веществу с последующей интерконверсией [3-5]. Таким образом, в подвергнутом импульсному радиолизу растворе могут образовываться не только триплетные молекулы, но и ион-радикалы с взаимно налагающимися спектрами поглощения. Поэтому выделение из спектра КР тех линий, которые принадлежат триплетным молекулам, сопряжено с проведением дополнительных контрольных экспериментов. По-видимому, с таким случаем мы столкнулись при исследовании пара-терфенила, что будет рассмотрено позже.

ливалось спектральное распределение флукуационных шумов ее излучения и зондирующего лазерного излучения. Опорным сигналом служила часть лазерного излучения, отраженная от интерференционного фильтра. Это излучение падало на фотодиод ФД-6Г, работающий в вентиляльном режиме, соответствующий сигнал усиливался резонансным усилителем У2-6 и подавался на опорный вход синхронного детектора В9-2. На сигнальный вход того же детектора в свою очередь подавался сигнал с ФЭУ, усиленный вторым усилителем У2-6. Запись спектров производилась с помощью потенциометра КСП-4.

Уменьшение влияния флуоресценции при лазерной накачке достигалось таким

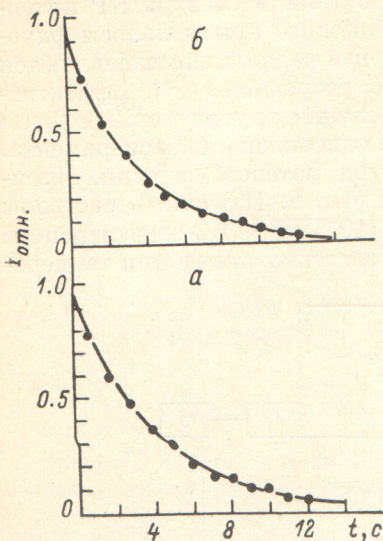


Рис. 2.

a — динамика затухания флуоресценции фенантрена при $T = -196^\circ \text{C}$; *b* — изменение интенсивности линии резонансного КР фенантрена с частотой 980 см^{-1} после выключения фотовозбуждения.

временным смещением импульсов азотного лазера относительно промодулированного зондирующего излучения аргонового лазера, чтобы они приходи-

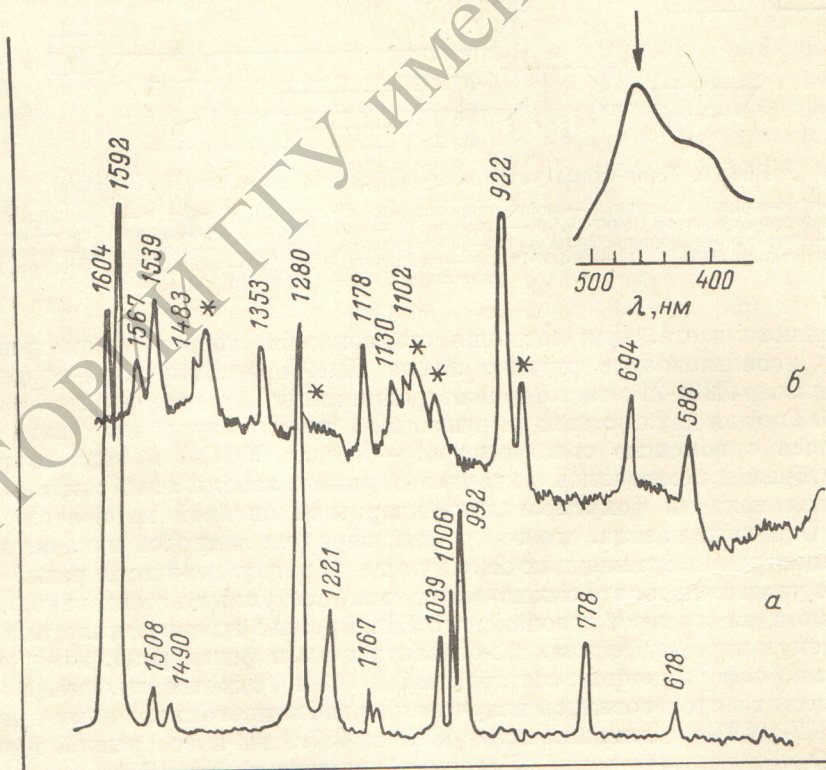


Рис. 3.

a — спектр КР молекул пара-терфенила в основном состоянии, *b* — спектр резонансного КР молекул пара-терфенила в нижнем триплетном состоянии. Возбуждение Ag^{+2} лазером ($\lambda = 457.9 \text{ нм}$, $P = 10 \text{ мВт}$), ширина щелей 6 см^{-1} , постоянная времени детектирования 10 с. Числами обозначены частоты линий в обратных сантиметрах. Звездочками отмечены линии растворителя. Вверху справа показано относительное положение полосы триплет-триплетного поглощения и линии возбуждения.

лись на середину темновой паузы этого источника. Так как азотный лазер работал с частотой повторения вспышек около 90 Гц, которая существенно больше

обратных времен жизни триплетных состояний исследованных веществ, то этим самым создавалась благоприятная ситуация для получения достаточной стационарной заселенности соответствующих уровней. Такой вопрос не возникал, когда накачка осуществлялась ртутной лампой. Вместе с тем в этих условиях опыта за счет синхронного детектирования надежно (по крайней мере на три порядка) ослаблялись электрические сигналы от фонов флуоресценции и фосфоресценции и на потенциометре регистрировались только связанные с ними флуктуационные шумы.

Концентрации исходных веществ выбирались столь малыми, чтобы интенсивность спектров КР их молекул в основном синглетном состоянии находилась

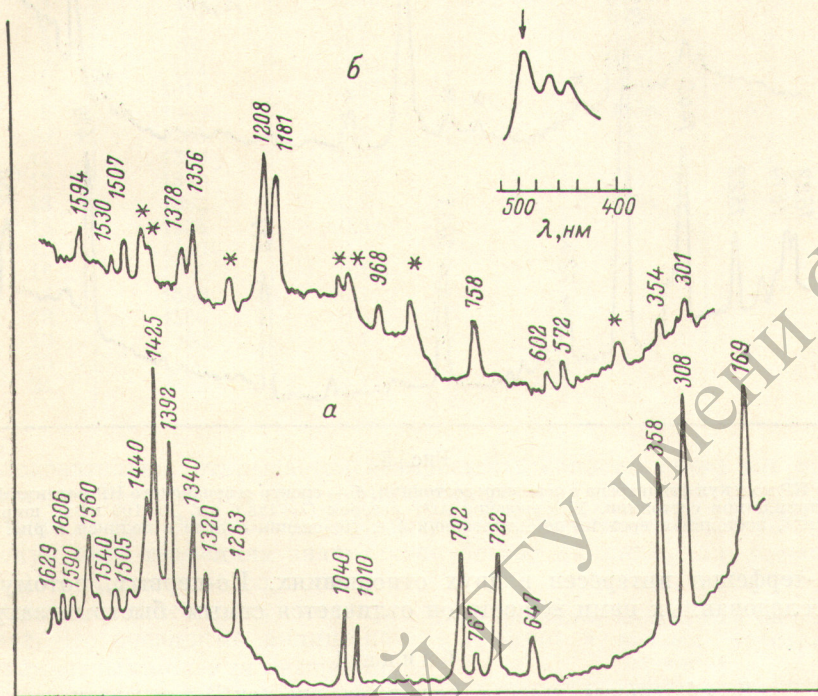


Рис. 4.

a — спектр КР молекул 1,2-бензантрацена в основном состоянии, *б* — спектр резонансного КР молекул того же вещества в нижнем триплетном состоянии. Возбуждение Ar^{+2} лазером ($\lambda=488.0$ нм, $P=100$ мВт) с шириной щелей 6 см $^{-1}$, постоянная времени детектирования 4 с. Пояснения смотри в подписи к рис. 3.

за порогом наблюдения в нерезонансных условиях возбуждения. Поэтому до включения накачки в спектрах КР обнаруживались только линии растворителя. После ее включения интенсивность последних более или менее сильно падала. Это свидетельствовало о возникновении в рабочей части спектра наведенного поглощения. Кроме того, в спектрах появлялись новые линии. Выключение накачки приводило во всех случаях (кроме одного, который будет специально рассмотрен) к полному восстановлению прежней спектральной картины с характерными временами, приблизительно равными временами затухания фосфоресценции (рис. 2). Это последнее обстоятельство, а также обратимость явления наряду с хорошо известными по литературе положением и коэффициентами экстинкции полос триплет-триплетного поглощения изученных соединений [7-9] позволили нам с уверенностью приписать связанные с накачкой новые линии резонансным спектрам КР молекул в нижнем триплетном состоянии.

На рис. 3-5 приведены резонансные спектры КР триплетных молекул партерфенила, 1,2-бензантрацена и фенантрена вместе с обычными (нерезонансными) спектрами КР тех же веществ, молекулы которых находятся в основном синглетном состоянии. Последние спектры записаны от порошков и в пределах точности измерений совпадают со спектрами растворов в разных жидкостях.

Полная сводка всех спектральных данных с указанием частоты и относительной интенсивности линий дается в табл. 1—3.

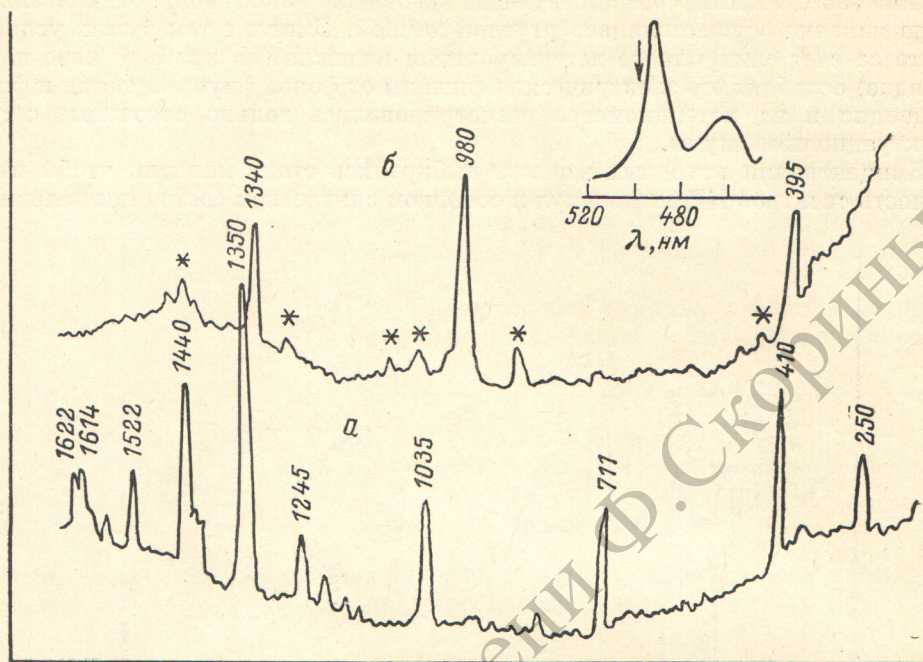


Рис. 5.

a — спектр КР молекул фенантрена в основном состоянии, *б* — спектр резонансного КР молекул фенантрена в нижнем триплетном состоянии. Возбуждение Ar^{2+} лазером ($\lambda=488.0$ нм, $P=100$ мВт), ширина щелей 6 см^{-1} , постоянная времени детектирования 4 с. Пояснения смотри в подписи к рис. 3.

Пара-терфенил интересен в двух отношениях. Во-первых, потому что из числа исследованных нами веществ он отличается самым быстрым затуханием

Таблица 1

Колебательные частоты пара-терфенила (см^{-1}) в основном и нижнем триплетном состоянии

Основное состояние		Триплетное состояние		
		данная работа		работа [9]
ν , см^{-1}	I , отн. ед.	ν , см^{-1}	I , отн. ед.	ν , см^{-1}
412	0.02			
618	0.055	586	0.35	587
778	0.14	694	0.32	
992	0.24	922	1.0	921
1006	0.16			
1039	0.1			
		1102	0.25	
1167	0.055	1130	0.25	
1221	0.16	1178	0.5	1227
1280	0.78			
		1353	0.35	1350
1490	0.025	1483	0.3	
1508	0.025			
1592	1.0	1539	0.5	1540
1604	0.85	1567	0.2	

фосфоресценции, а значит, и наименьшей концентрацией триплетных молекул при одинаковых условиях накачки. Поэтому на его примере можно проиллюстрировать чувствительность метода. Во-вторых, резонансный спектр КР триплетных молекул этого вещества, полученных импульсным радиоллизом, описан

кул (рис. 3). Но тогда тем более проявились бы очень интенсивные линии 1280, 1592 и 1604 см^{-1} , принадлежащие тем же молекулам. Это, однако, противоречит опыту, на основании чего такое объяснение не проходит. По нашему мнению, истинной причиной обсуждаемого факта является образование при радиоллизе ион-радикалов. Например, в спектре ранее исследованных анион-радикалов пара-терфенила действительно была обнаружена линия с близкой частотой [13]. Таким образом, наше первоначальное предположение о сложном составе продуктов радиолиза, по-видимому, правильно.

В неконденсированных ароматических соединениях и, в частности, в пара-терфениле нужно считаться с возможностью снижения барьеров заторможенного вращения фрагментов молекулы при ее возбуждении. Это приведет к изменению конфигурации возбужденной молекулы в пространстве по сравнению с находящейся в основном синглетном состоянии [14, 15], что должно браться в расчет при корректной интерпретации спектров.

Достаточно информативен также и спектр КР триплетных молекул 1,2-бензантрацена, насчитывающий во всем диапазоне фундаментальных колебаний 13 линий (рис. 4, табл. 2). По-прежнему можно констатировать понижение колебательных частот возбужденной молекулы. К числу интересных особенностей спектра нужно также отнести его сравнительное упрощение, существенное перераспределение интенсивностей и явное выпадение из него нескольких линий (среди них и довольно интенсивных), характерных для синглетных возбужденных молекул вещества. Удовлетворительного объяснения всей совокупности наблюдений без модельных расчетов мы пока дать не можем.

Последний пример записи относится к молекулам фенантрена (рис. 5, табл. 3). Несмотря на то что для этого вещества условия заселения триплетного уровня наиболее благоприятны, нам все же не удалось получить достаточно большого набора спектральных линий при его накачке. Причина может, например, заключаться, в специфике резонансного возбуждения КР [11].

В заключение отметим, что была также предпринята безуспешная попытка получения спектра КР триплетных молекул бензидина ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4$)₂. Возбуждение спектра производилось излучением аргонового лазера с длиной волны 457.9 нм при накачке азотным лазером ($\lambda = 337.1$ нм). В процессе накачки образец приобретал зеленую окраску, которая сохранялась после отключения накачки. Соответственно этому зарегистрирован стабильный, т. е. не исчезающий при отключении накачки, спектр КР, содержащий 11 линий разной интенсивности, которые отсутствуют в спектре исходного вещества. Это с несомненностью указывает на адекватный необратимый процесс фотохимического превращения в образце, облученном в ультрафиолетовой области. Не вдаваясь в детали, выяснение которых требует дополнительных экспериментов, подчеркнем только, что такой процесс конкурирует с процессом возбуждения молекул в триплетное состояние. С другой стороны, в некоторых случаях, например в случае молекул β -каротина, заселения нижнего триплетного уровня с помощью прямого фотовозбуждения в принципе нельзя достичь, как предполагают, из-за неблагоприятного расположения этого уровня по отношению к первому возбужденному синглетному уровню. Вместе с тем процесс образования триплетного состояния в β -каротине, определяющий возможность получения соответствующего спектра КР, идет достаточно эффективно при радиоллизе, что убедительно показано в работе [16]. Следовательно, правильно считать, что в спектроскопии КР триплетных состояний оба метода — фотовозбуждение и радиолиз [10, 16] — взаимно дополняют друг друга.

Литература

- [1] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. «Наука», Л., 1967.
- [2] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. «Мир», М., 1972.
- [3] J. P. Keene, T. J. Camp, G. A. Salmon. Proc. Roy. Soc. (London), A287, 494, 1965.
- [4] J. W. Hurt, J. K. Thomas. J. Chem. Phys., 46, 2954, 1967.
- [5] R. Cooper, J. K. Thomas. J. Chem. Phys., 48, 5097, 1968.
- [6] G. H. Atkinson, L. R. Dosser. J. Chem. Phys., 72, 2195, 1980.
- [7] R. Bensasson, E. J. Land. Trans. Far. Soc., 67, 1904, 1971.
- [8] S. G. Hadley and, R. A. Keller. J. Phys. Chem., 73, 4351, 1969.

- [9] G. Nouchi. *J. Chim. Phys.*, *66*, 554, 1969.
- [10] R. Willbrandt, N. H. Jensen, P. Pagsberg, A. H. Sillesen, K. B. Hansen. *Nature*, *276*, 167, 1978.
- [11] J. Tang, A. C. Albrecht. In: *Raman Spectroscopy*, 2. Ed. H. A. Szymanski. Plenum—Press, N. Y. — London, 1970, p. 33—67.
- [12] И. В. Александров, Я. С. Бобович. В сб.: *Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света*, 279. «Наука», М., 1978.
- [13] И. В. Александров, Я. С. Бобович, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров. *Опт. и спектр.*, *35*, 264, 1973.
- [14] P. J. Wagner. *J. Am. Chem. Soc.*, *89*, 2820, 1967.
- [15] N. I. Wakayama. *Chem. Phys. Lett.*, *70*, 397, 1980.
- [16] R. F. Dallinger, J. J. Quana, W. H. Woodruff, M. A. J. Rodgers. *J. Am. Chem. Soc.*, *101*, 1355, 1979.

Поступило в Редакцию 18 июля 1980 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ