

РЕЗОНАНСНЫЕ СПЕКТРЫ КР ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ

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

Впервые получены спектры КР молекул *p*-терфенила, 1,2-бензантрацена и фенантрена, переведенных прямым фотовозбуждением в триплетные состояния. Показано, что спектры несут новую 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. Цель нашей работы состояла в изучении колебательных переходов в триплетных молекулах с помощью спектров резонансного КР. Принимая во внимание доступность, простоту и однозначность эксперимента, в основу исследования был положен метод фотовозбуждения. Изучались растворы *p*-терфенила, 1,2-бензантрацена и фенантрена, застеклованные при $T = 77$ К в этиловом спирте или его смеси с метиловым спиртом. Исходные концентрации веществ составляли около 10^{-4} М. Создание стационарной концентрации триплетных молекул (оцениваемой величиной 10^{-5} М) достигалось накачкой излучениями ртутной лампы постоянного тока либо азотного лазера с частотой повторения импульсов на линии 337,1 нм около 90 Гц. Излучения накачки с помощью кварцевой оптики фокусировались на поверхность образцов, помещенных в кварцевый дьюар с жидким азотом. Пробными служили острофокусируемые на то же место образца излучения аргонового лазера 488,0 и 457,9 нм. Рассеянный свет собирался на щели двойного монохроматора ДФС-24 и детектировался ФЭУ-79.

Для устранения помех со стороны фона флуоресценции и фосфоресценции применена обычная методика синхронного детектирования. При этом излучения аргонового лазера прерывались обтюратором с оптимальной частотой, заранее определенной из условия минимума флуктуационных шумов. Так как частота повторения импульсов накачки азотного лазера существенно больше обратных времен жизни триплетных

состояний ($0,1 \pm 4$ сек в нашем случае), то это не помешало получить достаточную стационарную их заселенность. Такой вопрос не возникал, когда для накачки служила ртутная лампа постоянного тока. За счет синхронного детектирования электрические сигналы от фонов флуоресценции и фосфоресценции ослаблялись примерно на три порядка и на потенциометре регистрировались только связанные с ними флуктуационные шумы, что и позволило нам получить доброкачественные спектры КР триплетных молекул.

Однозначность отождествления этих спектров доказывается совокупностью следующих фактов. Концентрации исходных веществ выбирались столь малыми, чтобы интенсивность спектров КР их молекул в основном синглетном состоянии находилась за порогом наблюдения в нерезонансных условиях возбуждения. Поэтому до включения накачки в спектрах КР обнаруживались только линии растворителя. После ее включения интенсивность последних сильно падала. Это свидетельствовало о возникновении наведенного поглощения. Кроме того в спектрах появлялись новые линии. Выключение накачки приводило к полному восстановлению прежней спектральной картины с характерными временами, приблизительно равными временам затухания фосфоресценции.

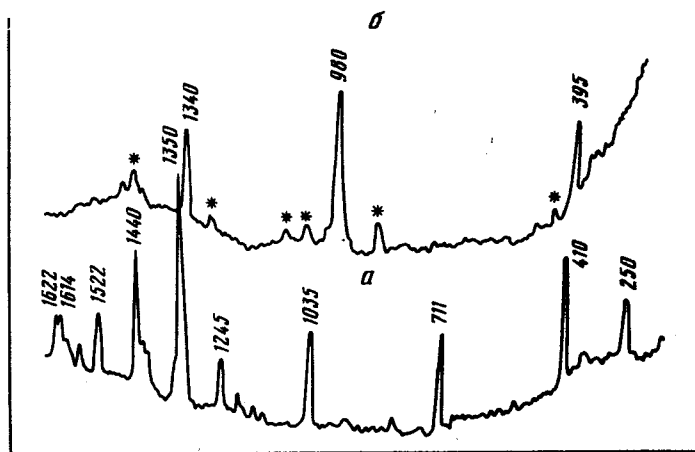


Рис. 1: а — Спектр КР молекул фенантрена в основном состоянии; б — спектр резонансного КР молекул того же вещества в нижнем триплетном состоянии. Возбуждение Ar^{+2} лазером ($\lambda = 488,0$ нм, $P = 100$ мВт), ширина щелей — 6 см $^{-1}$. Числами обозначены частоты линий в обратных сантиметрах; звездочками отмечены линии растворителя.

Впервые полученные резонансные спектры КР триплетных молекул фенантрена и 1,2-бензантрацена вместе с обычными спектрами тех же веществ, молекулы которых находятся в основном синглетном состоянии, показаны на рис. 1 и рис. 2. Видно, что переходу молекул в триплетное состояние соответствует существенное изменение их колебательного спектра. Изменения затрагивают число, положение и относительную

интенсивность спектральных линий. Последнее может быть связано со спецификой резонансного возбуждения спектров КР, заключающейся в избирательном усилении некоторых типов колебаний [3]. Полагая, что это одновременно является наиболее вероятной причиной кажущегося обеднения спектра линиями (особенно разительного в случае фенантрена), мы не исключаем в других случаях возможного влияния на спектры повышения симметрии возбужденных молекул. Так, для *p*-терфенила возбуждение π -электронов приводит к снижению барьеров заторможенного вращения бензольных колец, вследствие чего первоначально неплоская молекула становится плоской, т.е. ее симметрия повышается [4, 5]. Что же касается общей тенденции к понижению колебательных частот (достигающего в среднем нескольких десятков обратных сантиметров), то это определенно указывает на возбуждение электронов триплетных молекул в антисвязывающие состояния. Правда, однозначное соотнесение линий-аналогов в спектрах КР триплетных и невозбужденных синглетных молекул не всегда очевидно. Поэтому корректная интерпретация результатов в дальнейшем потребует модельных расчетов. Заметим также, что спектры КР триплетных молекул правильнее сопоставлять со спектрами тех же молекул в первом возбужденном синглетном состоянии. Однако получение последних представляет собой большую самостоятельную задачу. В том же смысле интересны также параллельные исследования катион-радикалов.

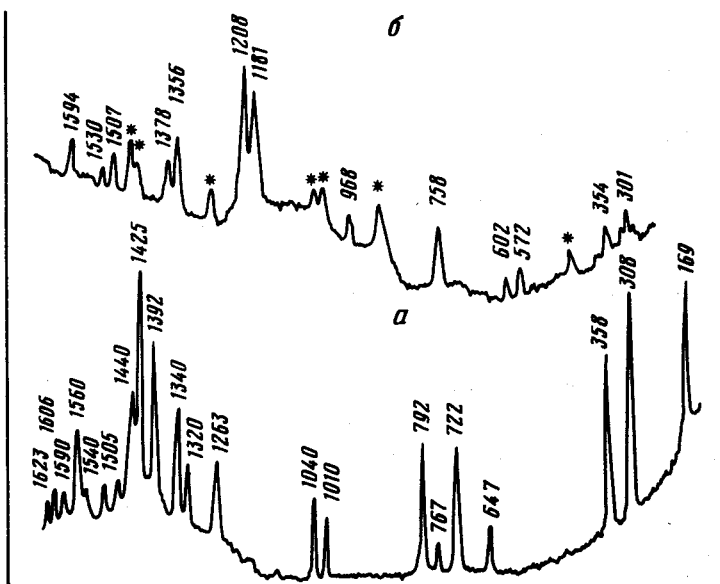


Рис.2. *a* – Спектр КР молекул 1,2-бензантрацена в основном состоянии; *b* – спектр резонансного КР молекул того же вещества в нижнем триплетном состоянии. Возбуждение Ar^{+2} лазером ($\lambda = 488,0$ нм, $P = 100$ мВт), ширина щелей – 6 см $^{-1}$. Числами обозначены частоты линий в обратных сантиметрах, звездочками отмечены линии растворителя.

Таким образом, полученные нами с помощью простых технических средств резонансные спектры КР' триплетных молекул весьма характерны и несут разнообразную и уникальную информацию об этом интересном состоянии.

Поступила в редакцию
21 июля 1980 г.

После переработки
16 сентября 1980 г.

Государственный оптический институт
им. С.И.Вавилова

Литература

- [1] А.Н.Теренин. Фотоника молекул красителей. Л., изд. Наука, 1967.
 - [2] С.МакГлинн, Т.Адзуми, М.Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., изд. Мир, 1972.
 - [3] J.Tang, A.C.Albrecht. In: "Raman Spectroscopy", 2, Ed.H.A.Szymanski. Plenum Press. N.Y.-London, 1970, p.33'
 - [4] P.J.Wagner. J.Amer. Chem. Soc., 89, 2820, 1967.
 - [5] M.I.Wakayama. Chem. Phys. Lett., 70, 397, 1980.
-