

# ВИБРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЛИЗКОРАСПОЛОЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ РАДИКАЛА БЕНЗИЛА В МАТРИЦАХ ПРИ 4,2 К

Х.И. МАМЕДОВ, И.К. НАСИБОВ, И.Х. МАМЕДОВ, С.Г. ШУКЮРОВ

*Институт Физики АН Азербайджана*

*Баку, пр. Г. Джавида-143*

*(Поступило 22.02.96)*

Обнаружено взаимодействие близких по энергии вибронных уровней, относящихся к различным состояниям, в частности, нулевого уровня второго электронного состояния с некоторым вибронным уровнем первого электронного состояния радикала бензила. Установлено, что при этом в зависимости от матриц, в спектрах поглощения происходит усиление интенсивности полос, относящихся к разным электронно-колебательным переходам первого электронного состояния.

Спектры люминесценции радикала бензила достаточно подробно изучены [1-4], и анализы спектров находятся в хорошем согласии между собой. Согласно теоретическим расчетам, первый ( ${}^2A_2-{}^2B_2$ ) и второй ( ${}^2B_2-{}^2B_2$ ) электронные переходы радикала бензила ( $C_{12}$ ) близки друг к другу и расположены в видимой области [9]. Сопряженный спектру люминесценции спектр поглощения радикала бензила обладает рядом особенностей, которые затрудняют проведение анализа этого спектра [5,6]. Считают, что причины различия разреза Франка Кондона для спектров поглощения и люминесценции радикала бензила не обусловлены различием в симметрии в двух состояниях [7,9], а связаны с наличием вибронного взаимодействия двух близкорасположенных электронных уровней [9]. С целью выяснения этого вопроса проведены исследования спектров возбуждения и люминесценции радикала бензила в различных углеводородных матрицах при 4,2 К.

Спектры возбуждения и люминесценции при 4,2 К получены на установке СДЛ-2. Возбуждение люминесценции осуществлялось длиной волны 319 нм лампы ДКСШ-150. Наиболее интенсивная полоса спектра люминесценции использовалась для регистрации спектра возбуждения люминесценции. Образцы радикала получались облучением ртутной лампы ДРШ-1000 исходных молекул толуола (с концентрацией раствора  $10^{-2}-10^{-3}$  моль/л) в углеводородной матрице при 77 К.

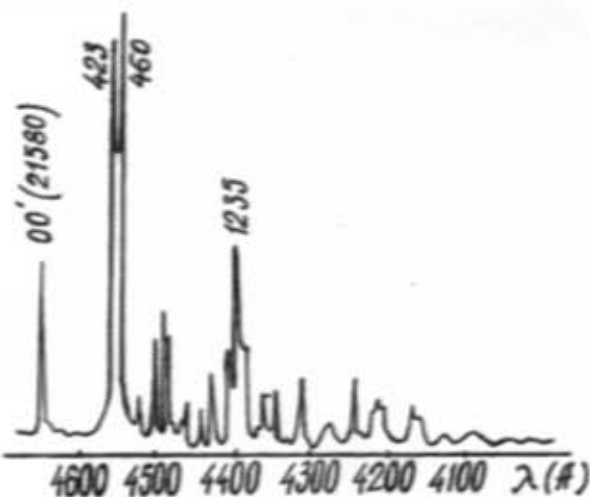


Рис. 1. Спектр возбуждения люминесценции радикала бензила в н-пентане при 4,2 К.

Спектр возбуждения первого электронного перехода радикала бензила в н-пентане при  $\lambda_{00}=21580$  см $^{-1}$  состоит из одиночных полос, расположенных в видимой области (рис. 1). В спектре наиболее интенсивные полосы относятся к колебаниям 420 и 460 см $^{-1}$ . При этой же температуре (4,2 К) в другой матрице-изооктане чисто-электронный переход  $\lambda_{00}=21640$  см $^{-1}$  незначительно смещен к высоким частотам. Здесь также полосы почти в 3 раза большей интенсивности соответствуют колебаниям 420 и 460 см $^{-1}$ . Они схематично приведены на рис. 2. Но, в отличие от матрицы н-пентана, наблюдается иное соотношение интенсивности этих полос.

В циклогексановой матрице 0,0-переход состоит из трех компонент (мультиплетность). Для этих трех примесных центров интенсивная полоса, относящаяся к колебаниям 420 см $^{-1}$ , наиболее интенсивно проявляется от начала 21650 см $^{-1}$ .

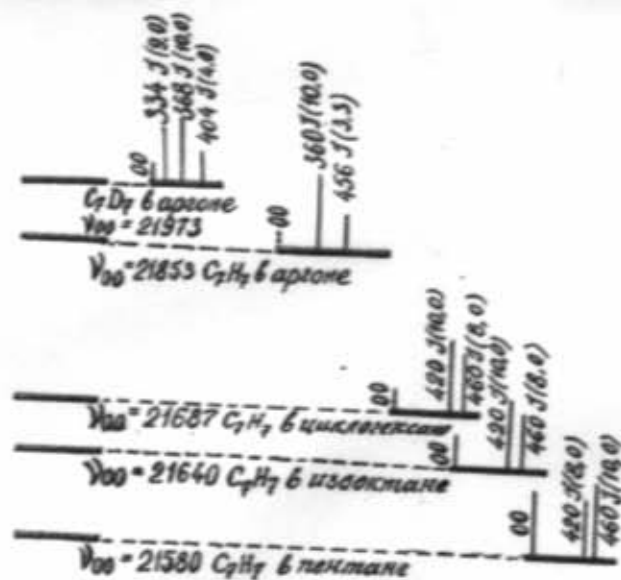


Рис. 2. Положение 0,0-полосы I электронного перехода бензила в различных матрицах и наиболее интенсивные колебательные полосы спектра возбуждения люминесценции. А высота линий - их интенсивность.

Для выяснения особенностей спектров возбуждения радикала бензила в углеводородных матрицах проводились сравнения их со спектрами возбуждения в аргоновой матрице при 4,2 К [5], где в спектре, наряду с множеством слабых полос, проявляется всего

одна очень интенсивная полоса, относящаяся к колебанию  $360\text{ см}^{-1}$  (табл.).

На рис. 2 схематично показано положение 0-0 полосы возбуждения I-электронного перехода бензила в различных матрицах и, сохраняя соотношения интенсивностей, приведены наиболее интенсивные электронно-колебательные полосы в этих же матрицах.

Следует отметить, что подобное соотношение интенсивностей электронно-колебательных полос спектра возбуждения наблюдается и для дейтерированного бензила ( $\text{C}_7\text{D}_7$ ) в аргонной матрице при 4,2 К. Здесь также в более коротковолновой части спектра проявляются очень интенсивные полосы, принадлежащие колебаниям  $334$  и  $360\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы также приведены на рис. 2.

Вышеприведенные экспериментальные результаты показывают, что очень интенсивные полосы спектра возбуждения радикала в зависимости от матрицы меняют свое положение. При этом смещение чисто-электронного уровня (рис.2) к высоким энергиям сопровождается усилением интенсивности полос, относящихся к более низкочастотным колебаниям.

Можно предположить, что усиление этих полос связано с взаимодействиями нулевого электронно-колебательного уровня второго возбужденного состояния ( $2^2B_2$ ) с электронно-колебательными уровнями первого  $^1A_2$  состояния.

Если это так, то указанные колебания должны быть несплошесимметричными и электронно-колебательная волновая функция должна иметь тот же тип симметрии, что и чисто электронная волновая функция второго возбужденного уровня, что возможно при взаимодействии уровней.

В коротковолновой части низкотемпературных электронных спектров поглощения толуола - исходной молекулы радикала бензила, имеются слабые полосы В типа колебаний:  $333, 425, 454\text{ см}^{-1}$ [10].

Подобные колебания, с полосами большой интенсивности проявляются и в спектре возбуждения радикала бензила.

Вероятно, усиление в небольшом интервале длин волн, различных полос в зависимости от матрицы, обусловлено неодинаковым влиянием различных матриц на энергию I-го и II-го электронного уровня (положение 00-полос).

Таблица

Основные внутримолекулярные колебания радикала бензила и толуола, проявляющиеся в основном и возбужденном электронных состояниях

Радикал бензила								Толуол [10]					
в н-пентане				в аргоне [5]				Спектр поглощения кристаллов		Аналогичное колебание в спектре паров			
возбуж. сост.		основн.сост.		возбуж. сост.		основн.сост.		возбуж. сост.		возбуж. сост.		основн.сост.	
$\nu, \text{см}^{-1}$	I	$\nu, \text{см}^{-1}$	I	$\nu, \text{см}^{-1}$	I	$\nu, \text{см}^{-1}$	I	$\nu, \text{см}^{-1}$	I	$\nu, \text{см}^{-1}$	I	$\nu, \text{см}^{-1}$	I
427	9,5	363	0,2	360	10,0	357	0,7	425	1				
460	10,0			372	3,0								
		523	8,7	442	3,2			454	1	456	7	514	4
		612	5,1	456	3,3	520	8,9	526	5	528	8	620	4
701	3,0	660		639	5,0	612	10,0	670	1				
		821	0,2	798	2,0			751	1	751	5	785	1
887	0,9	881	0,2					846	2				
		962	1,4	910	3,5	960	1,1	940	10	932	8	1003	2
		988	2,2	1010	2,0	982	2,2	969	10	964	7	1012	1
1060	2,4	10233	0,6	1144	2,3	1037	0,7						
1178	2,7	1168		1151	2,0	1085	0,2	1197	8	1189	7	1212	1
1235	4,8	1255	2,0			1255	1,3						
1324	0,6	1342	0,4	1327	0,8	1335	0,7						
1382	1,5	1428	0,9			1423	2,1						
1472	1,5					1462	0,8						
1665	1,5	1541	2,4			1480	1,3						
						1530	5,2						

В электронно-колебательном спектре возбуждения бензила в матрицах н-пентана, изоктана и циклогексана полоса с заметной интенсивностью, обусловленная частотой ниже, чем  $420\text{ см}^{-1}$ , не проявляется (табл.).

Таким образом, в настоящей работе обнаружено взаимодействие между нулевым вибранным уровнем

второго электронного состояния и некоторыми электронно-колебательными уровнями первого электронного перехода радикала бензила. Установлено, что при этом, в зависимости от матрицы, в спектрах поглощения происходит усиление интенсивности полос, относящихся к разным электронно-колебательным переходам первого электронного состояния.

[1] H.Hiratsuka, T. Okamura, I. Tanaka, V. Tanazaka. J. Phys. Chem., 1980, 84, 285.

[2] J. Ripoch. Spectrochim.Acta., 1967, 23A, 1003.

[3] L. Grajcar, S. Leach. J. Chem.Phys. et Phys. Chem. biol., 1964, 61, 1523.

[4] J. Ripoch. J.Phys., 1967, 28, 153.

- [5] J.H. Miller, L. Andrews. *J. Mol. Spec.*, 1981, **90**, 20.  
 [6] L. Andrews, J.H. Miller, B.W. Keelan. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **71**, 207.  
 [7] L. Grajcar, S. Leach. *J. Chem. Phys.*, 1964, **61**, 1523.  
 [8] G. Porter, B. Ward. *J. Chem Phys.* 1964, **61**, 1917.  
 [9] C. Cassart Macos, S. Leach. *J. Chem Phys.*, 1976, **64**, 4008.  
 [10] В.Л. Броуде, Г.В. Климушева, А.Л. Либерман, М.Н. Оноприенко, А.Ф. Прихотько, А.И. Шатеништейн. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Киев, 1965.

X.I. Məmmədov, İ.K. Nəsibov, İ. X. Məmmədov, S.Q. Şəkirov

#### 4,2 K-DƏ BENZİL RADİKALININ MATRİSADA YAXIN ELEKTRON SƏVİYYƏLƏRİ ARASINDA VİBRON QARŞILIQLI TƏSİRİ

Benzil radikalının yaxın enerjili vibron səviyyələri arasında benzil radikalının ikinci elektron halının sıfırıncı səviyyəsi ilə birinci elektron halının bəzi vibron səviyyələri arasında qarşılıqlı təsiri üzə çıxarılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bu da matrisadan asılı olaraq birinci elektron halının udma spektrlərində elektron-rəqsi keçidlərinin bəzi zolaqlarının intensivliklərinin artmasına səbəb olur.

Kh.I. Mamedov, I.K. Nasibov, I. Kh. Mamedov, S.G. Shukurov

#### VIBRONIC INTERACTION OF ENERGY-NEARED ELECTRONIC LEVELS FOR BENZYL RADICAL IN MATRICES AT 4,2 K.

From an analysis of the benzyl radical absorption spectra, the interaction of an energy-neared vibronic levels which belong to various electron states has been found specifically between the second electron state zero level and some vibronic level of the first electron state.

It has been established incidentally that in the absorption spectra depending on matrices an increase of intensities for the bands belonged to various electron-vibration transitions of the first electron state.

Редактор: М.К. Керимов