

СПЕКТРЫ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ РАДИКАЛОВ КСИЛОЛОВ.

И.Х. МАМЕДОВ, И.К. НАСИБОВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Определены энергии (1), (2) (впервые) и (3)-го электронного перехода радикалов о-, м-, п-ксилолов в матрицах параканов.

Установлено, что в вибронных спектрах (1) и (2) электронного перехода радикала о-ксилола выявляются совершенно идентичные частоты с перераспределением интенсивности полос. Полосы более высоко расположенного (3)-перехода ксилолов уширены, и в спектре отсутствуют их обертоны и комбинационные частоты.

Обширная информация об электронно-колебательных частотах радикалов некоторых метиленбензолов получена применением метода Шпольского. Изучение спектров люминесценции этих радикалов в матрице паракановых углеводородов при низких температурах позволило получить достаточно богатые данные о фундаментальных частотах радикалов, в основном, электронном состоянии [1-6]. В связи с трудностями получения спектров погло-

щения в поликристаллических матрицах, этому вопросу посвящено очень мало работ [7]. В последнее время сведения о поглощении этих веществ получены из спектров возбуждения люминесценции [8].

В литературе имеются данные только широкополосных спектров для более высоких электронных состояний радикалов диметиленбензолов [9]. Согласно [9], спектры возбуждения радикалов ксилолов в ультрафиолетовой

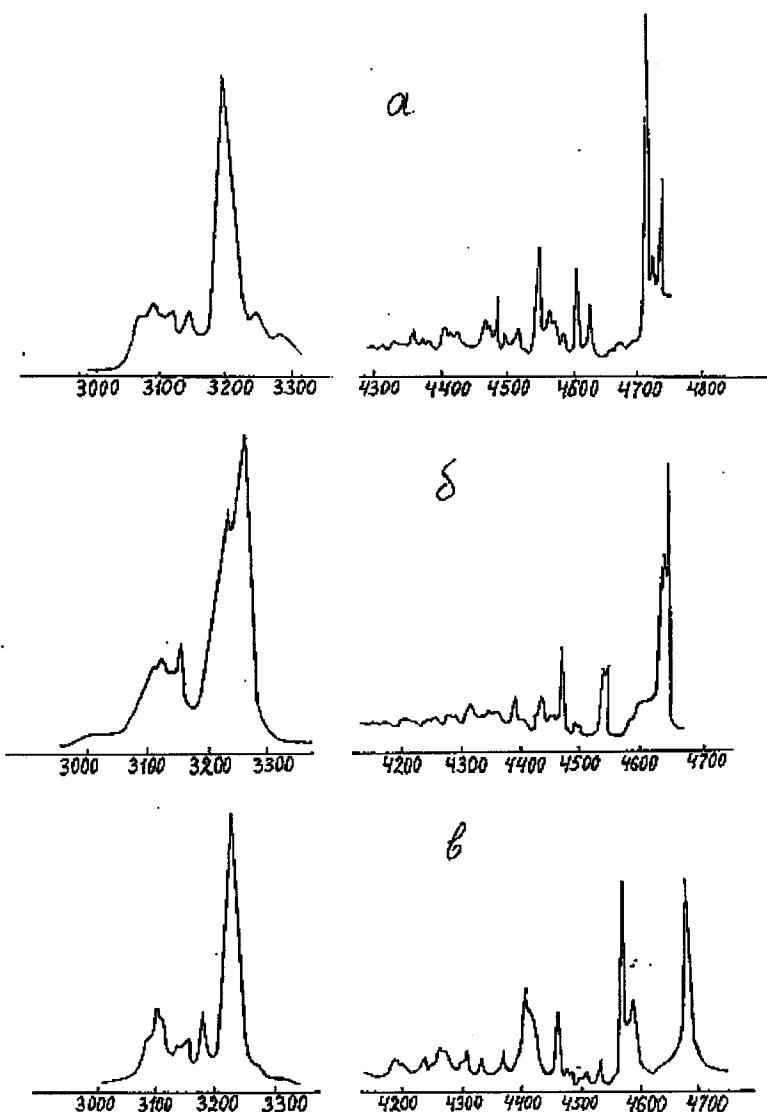


Рис. Спектры возбуждения радикалов в н-пентане при 4,2 К: а - орто-ксилола; б - мета-ксилола; в - пара-ксилола.

области состоят из двух относительно интенсивных широких полос, которые мало отличаются от подобных для отдельных орто-, мета- и параксиолов.

С целью получения более разрешенных электронных спектров радикалов ксиолов, исследования проводились в различных парафиновых матрицах (при 77 и 4,2 К), где обычно проявляется тонкая колебательная структура спектров для низких электронных состояний и люминесценции.

Радикалы свободных орто-, мета- и параксиолов получались УФ-фотолизом соответствующего метилбензола (концентрация 10^{-3} м/л) при 77 К полным излучением лампы ДРШ-500. Спектры возбуждения флуоресценции получены записью изменения интенсивности полос флуоресценции.

Электронно-колебательные частоты монорадикала о-, м- и п-ксиолов, проявленные в спектрах возбужденных электронных состояний

		Электронные переходы		Колебательные частоты (в cm^{-1}) и интенсивность	
Вычисленные [9] в eV		Экспериментальные			
		В спирте [9]	В н-пентане		
Радикал о-ксиолола					
1	2,71	2,59 (20964 cm^{-1})	2,61 (21119 cm^{-1})	399(14); 438(4); 478(29); 690(12); 941(11); 996(4); 1187(7); 1354(4); 1393(6); 1499(7); 1535(4)	
2	2,79	--	2,78 (21881 cm^{-1})	395(7); 440(7); 475(3); 697(6); 882(3); 934(4); 1012(7); 1149(4); 1326(5); 1396(5)	
3	3,73	3,83 (30959 cm^{-1})	3,83 (30931 cm^{-1})		
Радикал м-ксиолола					
1	2,73	2,62 (21141 cm^{-1})	2,60 (21052 cm^{-1})	430(22); 453(22); 672(3); 964(8); 1248(1)	
2	2,79	--	2,70 (21843 cm^{-1})	378(12); 458(1); 709(1); 956(1); 1235(1)	
3	3,73	3,84 (31055 cm^{-1})	3,78 (30562 cm^{-1})		
Радикал п-ксиолола					
1	2,65	2,65 (21055 cm^{-1})	2,64 (21326 cm^{-1})	478(57); 666(9); 784(3); 1267(22)	
2	2,74	--	2,76 (22331 cm^{-1})	458(8); 657(7); 790(4); 1237(1)	
3	3,87	3,83 (30959 cm^{-1})	3,80 (30703 cm^{-1})		

Таблица

Наиболее структурные спектры с резкими квазилиниями радикала ортоксиолола проявляются в н-пентане при 4,2 К. На рис.(а) приведены спектры возбуждения радикала о-ксиолола. В пентановой матрице положения начальных полос возбуждения резонансно совпадают с полосами излучения. Спектры возбуждения получались регистрацией изменения интенсивности полосы $\lambda=4850$ А спектра флуоресценции.

Анализ спектра возбуждения радикала о-ксиолола проводился в сравнении со спектрами паров и кристаллов исходной стабильной молекулы о-ксиолола [10]. Наиболее интенсивные полосы спектра возбуждения радикала о-ксиолола в н-пентане приведены в таблице.

Колебания бензола E_{2g} при переходе к радикалу о-ксиолола расщепляются на два колебания с симметрией ν_{6a} и ν_{6b} . Этим колебаниям соответствуют 400 и 478 cm^{-1} . Короткий спектр возбуждения более высоколежащих возбужденных состояний не позволяет выявить обертоны и комбинационные частоты колебаний, и поэтому отнесение колебаний затруднено.

Сопряженный спектру люминесценции спектр возбуждения радикала м-ксиолола изучался в различных парафиновых матрицах. На рис.(б) приведен спектр м-ксиолола в н-пентане при 4,2 К. При этом полоса излучения $\lambda=4865$ А использована в качестве регистрирующей полосы спектра возбуждения, расположенного в интервале длин волн 290-330 нм. 0,0 - переходу соответствует первая наиболее длинноволновая полоса $\lambda=4750$ А, которая по положению совпадает с наиболее коротковолновой полосой спектра люминесценции радикала м-ксиолола. В спектре возбуждения радикала м-ксиолола имеются следующие полносимметричные колебания: 430, 453, 672,

964 и 1248 см. Первые три колебания образуют прогрессии и сочетаются с другими молекулярными частотами (таблица).

На рис.(в) приведен спектр возбуждения радикала п-ксиолола в н-гексане, где электронно-колебательная структура спектра проявляется с достаточно хорошим разрешением. Регистрация спектра проводилась по изменению интенсивности полосы $\lambda=4875$ А флуоресценции. 0,0 - переходу соответствует полоса $\lambda=4689$ А, которая по положению совпадает с первой полосой спектра флуоресценции радикала п-ксиолола. Далее следуют две полосы с умеренной и сильной интенсивностями. Эти полосы соответствуют колебаниям молекулы 379 и 478 cm^{-1} . Обе они образуют серии. Более интенсивная полоса, относящаяся к колебанию 478 cm^{-1} , близка к неполносимметричной компоненте ν_{6b} в возбужденном состоянии стабильной молекулы в кристалле ($\nu_{6b}=450$ cm^{-1}) [10].

Обычно энергию низких возбужденных состояний определяют по разности энергий уровней $v=0$ возбуж-

денного и соответствующего основного состояния. Гораздо сложнее определить энергию высших сингулетов, дуплетов и триплетов. Определение начала спектров электронно-колебательных полос высоковозбужденных электронных состояний облегчается при наличии колебательной тонкой структуры и позволяет установить возможные перекрытия спектров разных электронных переходов. В частности, при интерпретации спектра возбуждения наиболее нижнего возбужденного состояния радикалов ксилолов было обнаружено, что частоты и интенсивность некоторых полос как бы отклоняются от обычно проявленных электронно-колебательных частот. Более того, по данным спектров люминесценции, полосы с подобными частотами отсутствуют в спектрах основного состояния радикала и исходной стабильной молекулы. Сравнения энергий наиболее интенсивных из этих полос с расчетными данными электронного перехода этого же радикала в [9] показали, что они соответствуют (2) электронному переходу монорадикала этих молекул. Экспериментальные данные для второго (2) электронного перехода радикалов ксилолов в литературе отсутствуют.

Таким образом, при разборе спектров удалось установить 0,0-полосу (2) электронного состояния и электронно-колебательные частоты, которые находятся в хорошем соответствии с подобными частотами (1) электронного состояния исследуемых радикалов. Все указанные экспериментальные результаты приведены в таблице.

В отличие от (1) и (2) электронных состояний, которые расположены близко друг к другу, третье (3) электронное состояние радикалов ксилолов находится на достаточно большом расстоянии, поэтому существенного перекрытия спектров (3) состояния со спектрами нижних состояний не происходит. (3) электронный переход радикала ксилолов проявляется значительно коротким спектром и расположен в интервале длин волн 290-330 нм. Относительная интенсивность 0,0-полосы (3) электронного перехода в 8-10 раз больше, чем интенсивности полос общей колебательной структуры, что, по-видимому, связано с более разрешенным характером этого перехода. Положение (0,0) - полос, выбранных нами за начало спектров (3) электронного перехода, очень близка к вы-

численным и экспериментальным, которые приведены в таблице.

Проявление короткого спектра (3) возбужденного состояния радикалов ксилолов обусловлено тем, что в этих спектрах полосы, принадлежащие прогрессиям, обертонам и комбинационным частотам, проявляются крайне низкой интенсивностью. Кроме того, анализ спектра этого состояния показывает, что при более высоком возбужденном состоянии не проявляются неполносимметричные колебания.

Экспериментально установленные энергии электронного перехода для радикалов каждого о-, м- и п-ксилолов в соответствующих возбужденных состояниях близки друг к другу. Более того, в случае радикала о-ксилола колебательные частоты в (1) и (2)-ом электронном состоянии с большой точностью совпадают. Это указывает на то, что начало (1) и (2)-го электронного перехода выбрано правильно. Для радикалов м- и п-ксилолов построение колебательного спектра в (1) и (2) электронных состояниях аналогично и колебательные частоты отличаются незначительно. При указанном построении структуры спектров радикалов о-, м- и п-ксилолов, существенное различие наблюдается лишь в соотношении интенсивности некоторых полос одинаковой частоты. В колебательной структуре спектров (3) электронного перехода радикалов ксилолов, в более длинноволновой части от 0,0-перехода, проявляются отдельные полосы. Природа этих полос неясна. Возможно, что эти полосы являются горячими полосами или же они принадлежат другому спектру.

Богатые резкими линиями спектры люминесценции и спектры (1)-го возбужденного состояния радикала ксилолов претерпевают изменения во (2)-ом и особенно в (3)-ем возбужденном состоянии. Так, при переходе к высоковозбужденным электронным состояниям происходит уширение электронно-колебательных полос, а их число сильно уменьшается. Такая особенность наблюдается для спектров высоковозбужденных электронных состояний радикалов ксилолов во всех парафиновых матрицах. Тем не менее, эти полосы намного уже, чем в стеклообразных матрицах, например в спиртах.

-
- | | |
|---|---|
| [1] <i>J. Ripoche. Spectrochimica Acta, 1963, 23A, 1003.</i> | [7] <i>Х.И. Мамедов, М.М. Халилов. Оптика и спектроскопия, 1978, 44, 697.</i> |
| [2] <i>L. Grajear, S. Leach. J.Chem. Ohys. et Phys. Chem. Biol. 1964, 61, 1523.</i> | [8] <i>V. Lejeune, A. Despres, E. Migirdicyan. J. Phys. Chem., 1984, 88, 13, 2719-2722.</i> |
| [3] <i>J. Ripoche. J. Phys. 1967, 28, 153.</i> | [9] <i>H. Hiratsuka, T. Okamura, I. Tanaka, Y. Tanizaki. J. Phys. Chem., 1980, 84, 3, 285-289.</i> |
| [4] <i>M. Lamotte, S. Ricemberg, A.-M. Merle, J. Joussot-Dubien. J. Chem. Phys. 1978, 69, 3639.</i> | [10] <i>В.Л. Броуде, Г.В. Климушева, А.Л. Либерман, М.И. Оноприенко, А.Ф. Приходько, А.И. Шатенштейн. В кн. "Спектры поглощения молекулярных кристаллов", Киев, 1965.</i> |
| [5] <i>W.M. Pitts, A.-M. Merle, M.A. El-sayed. J. Chem. Phys., 1979, 36, 437.</i> | |
| [6] <i>E. Migirdicyan, J. Baudet. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 26, 7400-7404.</i> | |

I.X. Məmmədov, İ.K. Nəsibov

KSİLOL RADİKALLARININ YUXARI HƏYƏCANLANMA HALININ SPEKTRLƏRİ

Parafin matrisalarında orto-, meta- və paraksilol monoradikallarının üç (1,2,3) elektron keçidlərinin həyəcanlanma spektrləri 4,2 K-də alınmışdır. Bu spektrlərdə yüksək dəqiqliklə tə'yin olunmuş 1-, 2- və 3-cü elektron keçidlərinin qiymətləri nəzəri qiymətlərə tamamilə uyğun olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

Göstərilmişdir ki, o-ksilol radikalının 1- və 2-elektron keçidlərində cini tezliklər üzə çıxır, ümumiyyətlə bütün ksilol radikal-larının 3 elektron keçidlərinin zolaqlarının yarımları nisbətən geniş üzə çıxır.

И.Х. МАМЕДОВ, И.К. НАСИБОВ

J. Kh. Mamedov, J.K. Nasibov

THEE SPECTRA OF HIGHLY EXCITED ELECTRON-OSCILLATION STATES OF XYLOL RADICALS.

Fine structure spectra of three (I, II and III) electron transitions for o-, m- and n-xylol monoradicals in paraffin matrices were obtained at 4,2 K. From the luminescence excitation spectra we exactly determined the values of the energies of the first, second (for the first time), and third electron transitions for o-, m- and n-xylol radicals which fairly well agree with theoretical ones. The o-xylol radicals were established to have absolutely similar frequencies in electron-oscillation spectra at the first and second transitions.

Дата поступления: 04.02.98

Редактор: Ч.О. Каджар