

## О ХАРАКТЕРЕ ВНЕДРЕНИЯ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПАРАФИНОВУЮ МАТРИЦУ В УСЛОВИЯХ ЭФФЕКТА ШПОЛЬСКОГО

*Т. Н. Болотникова и Ю. И. Глушков*

Изучены спектры флуоресценции отдельных монокристаллов *n*-парафинов, содержащих в качестве примеси ароматические углеводороды. Монокристаллы получены при медленном охлаждении раствора в тонком слое между кварцевыми пластинками. Проведено сопоставление спектров люминесценции различных участков кристалла с целью выяснения особенностей распределения в нем молекул примеси. В результате подтверждено предположение об отнесении квазилиний и диффузных полос к различным пространственно разделенным центрам.

В последнее время выполнен ряд работ [1, 2], посвященных изучению природы центров, ответственных за квазилинейчатые спектры, полученные по методу Шпольского [3]. При этом широко обсуждается вопрос о характере внедрения молекул ароматических углеводородов в *n*-парафиновую матрицу. Однако предлагаемые различными авторами модели часто взаимоисключают друг друга.

Известно, что при определенных для каждого вещества концентрациях раствора в спектре наряду с квазилиниями наблюдаются относительно широкие полосы, которые связывают с поглощением и излучением агрегатов растворенных молекул [1], либо с существованием «коллективных» состояний в областях насыщенной концентрации [2]. В первом случае центры, ответственные за квазилинии и широкие полосы, могут быть пространственно разделены, во втором — нет.

При изучении спектров флуоресценции и поглощения методом Шпольского замороженный раствор получают обычно в виде снегообразной поликристаллической массы. В работе [4] показано, что относительная интенсивность квазилиний и диффузных полос в спектре излучения существенно меняется от одного участка кюветы к другому, что свидетельствует о наличии в массе замороженного раствора различных центров свечения, неравномерно распределенных по объему.

Представляло интерес изучить спектры свечения отдельных монокристаллов *n*-парафинов, содержащих в качестве примеси ароматические углеводороды. Такого рода исследование проведено лишь для стильбена в октане [5].

Цель настоящей работы — сопоставление спектров люминесценции различных участков кристалла для выяснения особенностей распределения в нем молекул примеси.

Кристаллизация растворов осуществлялась в кварцевых кюветах различной толщины (от 50 до 200 мкм) или между двумя кварцевыми пластинками. Кювета помещалась в термостатирующее устройство, которое с помощью микрометрического винта с определенной скоростью погружалось в жидкий азот. Контроль температуры в кювете производился с помощью двух термопар на внешних сторонах кюветы. Градиент температуры между внутренней частью кюветы и ее внешней поверхностью предварительно измерялся и учитывался в дальнейшей работе. Контроль за ростом



кристаллов и их фотографирование осуществлялись в естественном и поляризованном свете.

Проведенное микрофотографическое исследование показало, что смешанные кристаллы необходимых размеров (10—20 мм длина, 2—5 мм ширина) получают в тонком слое между двумя кварцевыми пластинками при медленном охлаждении кюветы вблизи точки плавления (1—2 град./мин.).

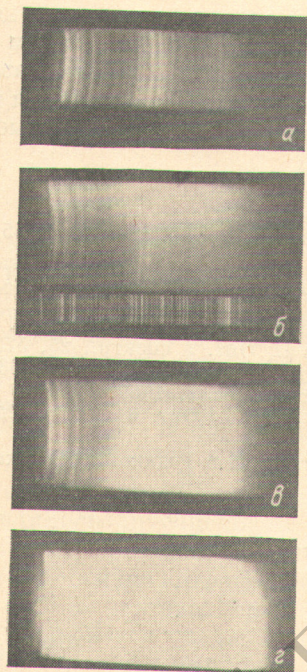


Рис. 1. Спектры флуоресценции кристалла гексана с примесью антрацена,  $C=10^{-4}$  моль/л.

*a* — спектр центра кристалла; *б* — спектр части кристалла, промежуточной между центром и краем; *в* — спектр полости кристалла; *г* — спектр края кристалла.



Рис. 2. Спектр флуоресценции кристалла додекана с примесью антрацена,  $C=10^{-4}$  моль/л.

Часто бывает полезной последующая перекристаллизация замороженного раствора.

Изображение монокристалла проецировалось на входную щель спектрографа (ИСП-51), что позволяло фотографировать спектры флуоресценции отдельных участков.

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции кристалла гексана с примесью антрацена. Для свечения центральной части кристалла характерен квазилинейчатый спектр (рис. 1, *a*), тогда как по мере перемещения к краю кристалла на квазилинии накладываются диффузные полосы (рис. 1, *б*) и, наконец, спектры краев кристалла — диффузные (рис. 1, *в*, *г*). Аналогичные результаты были получены для смешанных кристаллов антрацена в октане и пирена в гексане и октане.

Полученные результаты естественно интерпретировать следующим образом: при кристаллизации часть молекул фиксируется («устраивается») в матрице растворителя, а на границах и в полостях кристалла происходит агрегация вытесненных молекул растворенного вещества. «Устроенные» молекулы дают квазилинейчатый спектр, а агрегаты — диффузный. Тем самым подтверждается отнесение квазилиний и диффузных полос к различным пространственно разделенным центрам.



Нам удалось также наблюдать квазилинии, наложенные на диффузный фон в спектре люминесценции центральной части монокристалла декана с примесью антрацена (рис. 2). Известно, что спектр флуоресценции замороженного раствора антрацена в декане носит размытый характер, что объяснялось несоответствием линейных размеров молекул растворителя и растворенного вещества [6]. Вследствие этого число устроенных молекул даже при быстром замораживании невелико.

В работе [4] получен квазилинейчатый спектр антрацена в декане при специально повышенной скорости охлаждения в очень тонком слое раствора, находящемся в непосредственном контакте с жидким азотом. Эти результаты подтверждают предположение работы [7] о наличии в «неудобных» растворителях центров, ответственных за квазилинейчатые спектры.

#### Литература

- [1] Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова. Ж. прикл. спектр., 2, 45, 1965; Опт. и спектр., 21, 287, 1966.
- [2] Л. А. Нахимовская. Опт. и спектр., 24, 207, 1968; Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1521, 1963.
- [3] Э. В. Шпольский. УФН, 71, 215, 1960; 77, 324, 1962; 80, 255, 1963.
- [4] Ф. И. Гуров, Т. Н. Болотникова. Опт. и спектр., 25, 523, 1968.
- [5] Н. Н. Мальхина, М. Т. Шпак. Опт. и спектр., 15, 809, 1963.
- [6] Т. Н. Болотникова. Опт. и спектр., 7, 212, 1959.
- [7] Д. М. Гребенщиков, Р. Н. Персенов. Опт. и спектр., 26, 264, 1969.

Поступило в Редакцию 10 декабря 1969 г.