

о тех направлениях кристаллов 4,6-полиуретана и фенантрена, вдоль которых располагаются оси макромолекул полимера и длинные оси молекул фенантрена [11-15], и именно такую же поляризацию имеет 2-й электронный переход фенантрена, обнаруживающий аномальное спектроскопическое поведение.

Если предполагаемая модель справедлива, то кристаллиты 4,6-полиуретана с фенантреном должны обладать большим совершенством, чем кристаллиты чистого полимера. Структурные исследования показывают, что это действительно имеет место [1].

Таким образом, в настоящей работе впервые наблюдалось спектроскопическое проявление дву- или одномерного упорядочения ароматического соединения, совместно закристаллизованного с высокомолекулярным соединением, явления, по характеру близкого к эпитаксии. Несмотря на достаточно специфичные условия, необходимые для возникновения подобного упорядочения, следует считаться с возможностью его образования в твердых растворах, даже при достаточно низких концентрациях, как это наблюдалось в настоящей работе. Из полученных результатов также следует, что необходима осторожность в применении спектроскопического критерия выкристаллизации в твердых растворах.

Литература

- [1] Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Е. Г. Мойся, Ю. В. Пасечник, Р. Л. Савченко, Г. М. Семенович. Высокомолек. соед., 1970.
- [2] N. S. Ham, K. Ruedenberg. J. Chem. Phys., 25, 1, 1956.
- [3] W. W. Robertson, O. E. Weigang, F. A. Matsen. J. Molec. Crystall., 1, 1, 1957.
- [4] O. E. Weigang. J. Chem. Phys., 33, 892, 1960.
- [5] А. Ф. Прихотько, И. Я. Фуголь. Опт. и спектр., 5, 582, 1958.
- [6] Е. Г. Мойся. Канд. дисс., Киев, 1967.
- [7] R. D. Gordon. Molec. Crystall., 1, 441, 1966.
- [8] А. В. Шубников. Как растут кристаллы. М.—Л., 1935.
- [9] В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. М., 1954.
- [10] W. Kleber. Einführung in die Kristallographie, 6, Aufl., B., 1963.
- [11] R. Mason. Molec. Phys., 4, 413, 1961.
- [12] J. Trotter. Acta Crystall., 16, 605, 1963.
- [13] Н. Zahn. Melliand Textilber., 32, 534, 1951.
- [14] Н. Zahn, U. Winter. Kolloid Z., 128, 142, 1952.
- [15] Н. G. Kilian, E. Jenckel. Kolloid Z., 165, 25, 1959.

Поступило в Редакцию 12 марта 1970 г.

УДК 666.265

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ИОНА Mo^{3+} В СТЕКЛЕ

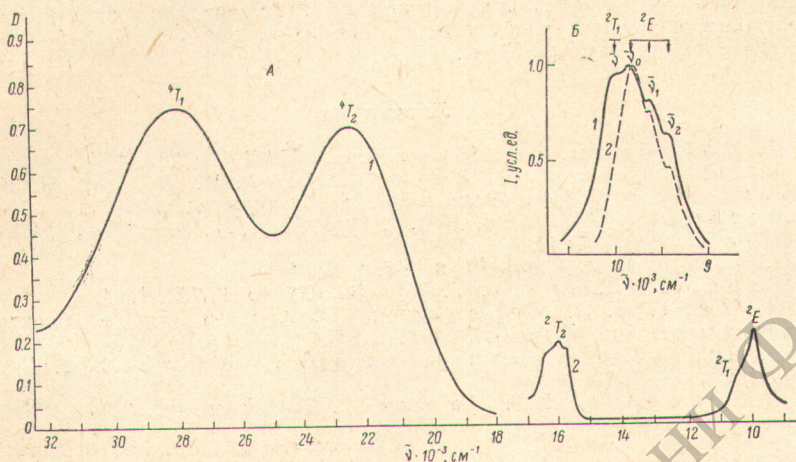
Н. М. Бокин, Г. О. Карапетян, В. П. Колобков, Г. А. Можева
и А. Г. Худолеев

Спектры поглощения и ЭПР трехвалентного молибдена ранее обсуждались в работах [1-4]. Люминесценция Mo^{3+} наблюдалась лишь авторами [3]. Настоящая работа посвящена спектроскопическому исследованию фосфатных стекол, в которых в отличие от силикатных и боратных составов молибден нами был получен в трехвалентной форме. В качестве основы был выбран состав $10K_2O \cdot 40ZnO \cdot 50P_2O_5$ (мол. %). Варка стекла производилась при температурах от 1250 до 1500° С в кварцевых и пиррографитовых тиглях в жестких восстановительных условиях. Молибден вводился в шихту в виде металлического порошка в количествах 0.001÷1.00 вес. %. В качестве восстановителей использовались металлическое олово и древесный уголь.

Спектр оптического поглощения стекол исследованного нами состава (см. рисунок, А) соответствует трехвалентной форме молибдена [1-4] и отличается от спектра, приведенного в работе [3], смещением в коротковолновую область на ≈ 500 см⁻¹ двух основных полос поглощения, соответствующих разрешенным по спину переходам $^4T_{1,2} - ^4A_2$, вследствие большей степени ионности связи активатор—лиганды в стекле выбранного нами состава [2] по сравнению с составом, исследованным в работе [3].

Свободный ион Mo^{3+} , так же как и Cr^{3+} , имеет конфигурацию внешней оболочки d^3 . Ввиду сходства оптических спектров поглощения и спектров ЭПР Mo^{3+} и Cr^{3+} можно полагать, что Mo^{3+} , так же как и Cr^{3+} , находится в стеклах исследованного состава в частично искаженном октаэдрическом окружении. По известной схеме [5] на ЭВМ нами был произведен расчет диаграммы энергетических уровней Mo^{3+} . Расчет соот-

ветствует эксперименту при параметрах Рака $B=465 \text{ см}^{-1}$, $C=1860 \text{ см}^{-1}$ и $Dq=2280 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с расчетной диаграммой уровней, интенсивностью, полушириной и энергетическими положениями отдельных максимумов поглощения в таблице дается идентификация полос поглощения Mo^{3+} . Из рисунка, А видно, что триплет, связанный с запрещенным по спину переходом ${}^2T_2 \leftarrow {}^4A_2$, расщепляется на три компоненты.



Спектры оптического поглощения и люминесценции стекол состава $10\text{K}_2\text{O}40\text{ZnO}50\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %), активированных 0,2 вес. % $\text{Mo}_{\text{мет.}}$.

А — поглощение при $T=300^\circ\text{K}$: 1 — толщина образца 5 мм, 2 — толщина образца 50 мм; Б — люминесценция: 1 — $T=300^\circ\text{K}$, 2 — $T=77^\circ\text{K}$.

Величина расщепления — 200 см^{-1} для длинноволновой и 300 см^{-1} для коротковолновой компоненты триплета, относительно центральной. Характер наблюдаемого расщепления может быть объяснен или совместным действием тригонального искажения симметрии и спин-орбитального взаимодействия, или действием низкосимметричных орторомбических искажений [6].

При 77 и 300°K наблюдалась люминесценция в области $10\,000 \text{ см}^{-1}$ (см. рисунок, Б), которую в соответствии с диаграммой уровней естественно приписать переходу ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. В отличие от работы [3] нам удалось обнаружить четко выраженную колебательную структуру этой полосы. Указание авторов [3] о существовании слабой люминесценции в области $14\,600 \text{ см}^{-1}$, приписанной ими переходам с уровня 2T_2 , нашими измерениями не подтвердилось. Полученные данные приводят к следующей схеме возникновения люминесценции Mo^{3+} . При возбуждении в широких полосах поглощения заселение метастабильного уровня 2E происходит за счет безызлучательных переходов с верхних возбужденных уровней 4T_1 и 4T_2 . При низкой температуре происходит переход с излучением из состояния 2E на колебательные подуровни состояния 4A_2 , что приводит к появлению полосы с $\nu_{\text{макс.}}=9800 \text{ см}^{-1}$ (0,0-переход) и электронно-колебательных компонент, смещенных относительно 0,0-полосы на расстояния, кратные 200 см^{-1} (полосы с $\nu_{1\text{макс.}}=9600$, $\nu_{2\text{макс.}}=9400 \text{ см}^{-1}$) [7]. При повышении температуры термически заселяется уровень 2T_1 , и в испускании появляется дополнительный максимум 9950 см^{-1} . Общая ширина спектра люминесценции при этом возрастает от 600 до 800 см^{-1} .

Исследование абсолютных квантовых выходов люминесценции Mo^{3+} показывает, что в данном случае имеют место сильные безызлучательные потери энергии возбуждения. Даже при 77°K выход имеет весьма низкое значение $\sim 0,02$. При повышении температуры до комнатной выход падает еще на порядок. В свете этих данных, по-видимому, следует относиться с осторожностью к оптимистическим прогнозам авторов [3] относительно возможности использования фосфатных стекол с Mo^{3+} в качестве активных сред. Малый квантовый выход Mo^{3+} , очевидно, связан с большой вероятностью безызлучательных дезактивационных переходов из состояния 2E .

Это подтверждается тем, что даже при 77°K средняя длительность испускания ($\tau_{\text{эксп.}}=5 \cdot 10^{-4}$ сек.) с уровня 2E оказывается на порядок короче естественного времени

Положение полос поглощения стекол состава $10\text{K}_2\text{O}40\text{ZnO}50\text{P}_2\text{O}_5$, активированных Mo^{3+}

Переходы	$\nu_{\text{макс.}}, \text{ см}^{-1}$
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	28000
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	22400
${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$	16050
${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$	10500
${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$	10050

жизни, определенного по поглощению [8] — $\tau_{\text{ест.}} = 5 \cdot 10^{-3}$ сек. Однако тушение состояния 2E , судя по степени различия $\tau_{\text{ест.}}$ и $\tau_{\text{экс.}}$ не исчерпывает наблюдаемый дефицит выхода до единицы. Если учесть величину отношения $\tau_{\text{ест.}} / \tau_{\text{экс.}}$, на внутримолекулярную конверсию ${}^4T_{1,2} \rightarrow {}^2E$ приходится лишь некоторая доля от общего числа переходов, дезактивирующих состояния 4T . Вероятно, значительная доля тушения связана с безызлучательными переходами их состояния 4T на основной уровень 4A_2 , минуя метастабильный 2E . Наличие таких переходов и их возможная достаточно резкая зависимость от температуры может объяснять тот факт, что в отличие от выходов температурные изменения τ сравнительно невелики: при 300°K τ ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ сек.) только вдвое короче, чем при 77°K .

Литература

- [1] Т. И. Вейнберг, Г. А. Махлина. ЖФХ, 36, 282, 1962.
- [2] А. Г. Худолеев, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, Н. Н. Зандина. Матер. V Всес. совещ. по стеклообразному состоянию, Л., 1969.
- [3] S. Parke, A. J. Watson. Brit. J. Appl. Phys., 17, 963, 1966; Phys. and Chem. of Glasses, 10, 37, 1969.
- [4] R. I. Landry. J. Chem. Phys., 48, 1422, 1968.
- [5] I. Tanabe, S. Sugano. J. Phys. Soc. Japan, 9, 753, 1954.
- [6] А. Н. Мень, В. Н. Черепанов, Д. Т. Свиридов. Спектроскопия кристаллов. Изд. «Наука», 56, М., 1966.
- [7] H. L. Schläfer, H. Gausmann und H. Witzke. Zs. Phys. Chem., 56 (1/2), 55, 1967.
- [8] Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 5, 634, 1958.

Поступило в Редакцию 6 марта 1970 г.

УДК 535.373+535.34 : 548.0

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ И СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ БЕНЗОФЕНОНА ПРИ 4.2°K

В. И. Мельник и М. Т. Шпак

Исследования триплетных экситонов в молекулярных кристаллах в последнее время получили широкое развитие. Однако до сих пор окончательно не выяснен вопрос о природе фосфоресценции «чистых» молекулярных кристаллов. Низкий квантовый выход фосфоресценции в молекулярных кристаллах либо ее полное отсутствие связывается с эффективными процессами миграции триплетных экситонов и их длительным временем жизни, в течение которого происходит попарная триплет-триплетная аннигиляция, приводящая к безызлучательной дезактивации энергии триплетных экситонов [1].

Фосфоресценция большинства молекулярных кристаллов, помимо тривиального случая примесного свечения, может быть обусловлена наличием в них дефектных, или так называемых локальных экситонных, состояний [2, 3]. Локальные экситонные состояния могут быть вызваны как инородными примесными молекулами, так и структурными дефектами кристаллической решетки. Излучательные переходы из этих состояний в основное приводят к появлению спектральных серий, подобных спектрам вещества-растворителя, но с соответствующим сдвигом в шкале энергий.

Ранее нами было показано [4, 5], что фосфоресценция кристаллического нафталина может быть индуцирована путем введения в него различного рода примесей. В дальнейшем аналогичные результаты были получены на других объектах [6, 7].

В бензофеноне, исследованном рядом авторов [8], миграция по триплетным уровням менее эффективна, чем в других ароматических соединениях. Кроме того, вероятность внутримолекулярной синглет-триплетной конверсии ($S_1 \rightarrow T_1$) близка к единице. Эти особенности создают благоприятные условия для наблюдения собственной фосфоресценции кристаллического бензофенона.

В настоящей работе приведены результаты исследований спектров фосфоресценции ($T_1 \rightarrow S_0$) и синглет-триплетного поглощения ($S_0 \rightarrow T_1$) кристаллов бензофенона, охлажденных до 4.2°K .

Кристаллы для исследований готовились путем выращивания их из раствора в ацетоне. Фосфоресценция возбуждалась группой линий ртутной лампы ДРШ-500 в области 365 нм, выделяемых фильтром. Спектры поглощения получены на кристаллах толщиной от 1 до 2 мм. В качестве источника непрерывного спектра использовалась криптоновая лампа ГСВД-120. Очистка бензофенона осуществлялась путем многократной кристаллизации из растворов и методом зонной плавки. Образцы находились непосредственно в жидком гелии.