

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ НА СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В Н.-ПАРАФИНАХ ПРИ 77° К

Ю. И. Глушков, Б. М. Яворский и В. А. Ганин

В работе исследованы спектры люминесценции монокристаллов н.-парафинов с примесью антрацена, пирена и коронена. Монокристаллы получены в тонком слое при медленном замораживании раствора. Также были получены объемные монокристаллы. Полученные результаты подтвердили принадлежность квазилинейчатых спектров молекулам, «устроенным» в матрице растворителя, а диффузных — агрегатам таких молекул, вытесненных на поверхность кристаллов.

При изучении спектров флуоресценции органических соединений методом Шпольского [1] замечено, что часто характер этих спектров существенно изменяется в зависимости от скорости замораживания и концентрации [2-5]. Как правило, медленное замораживание раствора способствует резкому уменьшению интервала концентраций, в котором наблюдаются квазилинейчатые спектры. При больших концентрациях (определенных для каждого вещества) на квазилинейчатый спектр накладываются диффузные полосы, которые при дальнейшем повышении концентрации начинают превалировать. Такое изменение характера спектров рядом авторов [4, 6, 7] объясняется тем, что повышение концентрации приводит к образованию из неустроенных молекул вещества ассоциатов, обладающих интенсивными диффузными спектрами. За квазилинейчатый спектр ответственны изолированные молекулы вещества, «устроившиеся» в кристаллической матрице растворителя.



Рис. 1. Спектры люминесценции коронена в октоне, $C=10^{-4}$ моль/л.

a — при медленном замораживании до получения снегообразной массы; *b* — спектр центральной части монокристалла, полученного в тонком слое; *c* — спектр края кристалла, полученного в тонком слое; *d* — спектр центральной части объемного монокристалла; *e* — спектр поверхностного слоя объемного монокристалла.

В данной работе приводятся результаты, полученные при изучении спектров флуоресценции замороженных снегообразных растворов антрацена, пирена и коронена в н.-парафинах и спектров монокристаллов н.-парафинов с примесью вышеуказанных ароматических углеводородов. Концентрации растворов варьировались от 10^{-5} моль/л до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Необходимые для исследования монокристаллы получены в тонких слоях между кварцевыми стеклами, а также были выращены объемные монокристаллы в кварцевых и стеклянных пробирках. Во всех случаях скорость

охлаждения раствора вблизи точки кристаллизации была очень маленькой (2—0.5 град/час).

Методика выращивания объемных монокристаллов, используемых при исследовании спектров люминесценции, является видоизменением методики, предложенной в работе [8]. Пробирка с раствором с помощью часового механизма опускалась в пропиловый спирт, поверхностный слой которого был охлажден до температуры на 10—15° ниже температуры кристаллизации раствора. На расстоянии 5 мм от поверхности спирта устанавливалась кольцевая стальная диафрагма с нагревателем, внутри которой помещалась пробирка. Между диафрагмой и поверхностью спирта создавался резкий градиент температуры в 60—80°. Скорость опускания пробирки могла изменяться в пределах от 1 до 5 мм/час. По окончании кристаллизации пробирка охлаждалась в термостатирующем устройстве до азотной температуры со скоростью 1 град/мин. Полученные монокристаллы имели длину 10—15 мм и диаметр около 4 мм.

Спектры флуоресценции замороженных растворов и монокристаллов фотографировались на рентгеновской пленке спектрографом ИСП-51. С помощью двухлинзовой фокусирующей системы на щель спектрографа проецировались отдельные участки монокристаллов.

При концентрации 10^{-4} моль/л быстро замороженные растворы всех исследованных веществ в октане и гексане дают квазилинейчатые спектры, иногда одновременно присутствуют и диффузные полосы. При очень медленном замораживании растворов до получения снегообразной поликристаллической массы их спектры люминесценции являются диффузными (рис. 1, а). Такой вид спектра обычно объясняют [6] излучением агрегатов растворенного вещества, которые могут образовываться при вытеснении молекул ароматических углеводородов на поверхность микрокристаллов. Спектр люминесценции монокристалла коронена в октане, полученного при медленном замораживании в тонком слое, в центральной части — квазилинейчатый (рис. 1, б). Края кристалла дают диффузный спектр с наложением квазилиний (рис. 1, в). Аналогичные результаты получены для пирена и антрацена в октане и гексане. В спектре люминесценции объемных монокристаллов рассматриваемых ароматических углеводородов в октане квазилинии отсутствуют (рис. 1, г). При механическом воздействии на выращенный монокристалл происходит его скалывание по определенным плоскостям. Благодаря этому удалось получить спектр центральной части монокристалла. Он является квазилинейчатым (рис. 1, д).

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что за квазилинейчатые спектры ответственны изолированные молекулы растворенного вещества, «устроившиеся» в кристаллической матрице растворителя. Очевидно, при медленном замораживании число неустроенных молекул велико (в частности, вследствие малой растворимости вещества при температурах вблизи точки кристаллизации [9]). Эти неустроенные

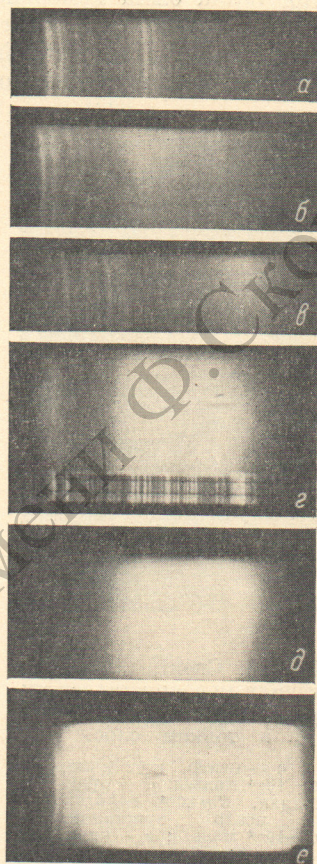


Рис. 2. Спектры люминесценции монокристаллов антрацена в гексане, полученных в тонком слое.

а — центр кристалла, $C=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б — край кристалла, $C=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в — центр кристалла, $C=10^{-3}$ моль/л; г — край кристалла, $C=10^{-3}$ моль/л; д — центр кристалла, $C=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; е — край кристалла, $C=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

молекулы вытесняются на поверхность и в полости кристалла образуют агрегаты, обладающие интенсивными диффузными спектрами. При быстром замораживании число агрегатов молекул невелико, так как примесь не успевает значительно вытесниться на поверхность микрокристаллов, поэтому спектр быстрозамороженного раствора будет квазилинейчатым.

Для доказательства вытеснения молекул примеси на поверхность кристалла была измерена концентрация вещества вблизи поверхности и в центре кристалла. С этой целью наружная поверхность кристалла подплавлялась. Полученный раствор помещался в кювету от спектрофотометра СФ-4. В отдельной кювете находился раствор, полученный при

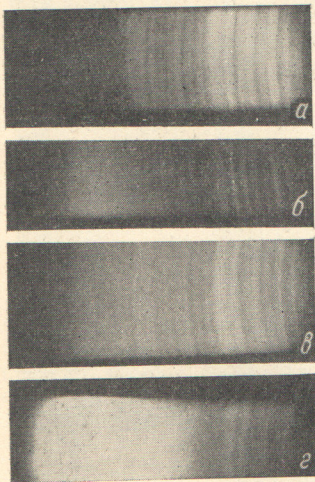


Рис. 3. Спектры люминесценции монокристаллов пирена в гексане, полученных в тонком слое.

а — центр кристалла, $C=10^{-4}$ моль/л; б — край кристалла, $C=10^{-4}$ моль/л; в — центр кристалла, $C=10^{-2}$ моль/л; г — край кристалла, $C=10^{-2}$ моль/л.

кристалла и в его полости. При концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л даже в центре кристалла обнаруживаются интенсивные диффузные полосы (рис. 2, д, е). Вероятно, это вызвано тем, что агрегаты неустroенных молекул образуются по всей площади кюветы, подавляя квазилинейчатый спектр диффузным.

Подобный результат получен и для коронена в гексане. Для пирена в гексане (при тех же концентрациях) характерно несколько меньшее наложение диффузного спектра на квазилинейчатый (рис. 3), что, вероятно, связано с меньшим вытеснением молекул примеси на поверхность кристаллов (из-за лучшей растворимости пирена в н.-парафинах). Подобная концентрационная зависимость для вышеуказанных ароматических углеводов сохраняется и в случае, когда растворителем служит октан.

Таким образом, полученные результаты подтверждают принадлежность квазилинейчатых спектров молекулам, «устроеным» в кристаллической матрице растворителя, а диффузных — агрегатам таких молекул, вытесненных на поверхность микрокристаллов [10]. Очевидно, полученное пространственное разделение двух видов спектров опровергает предположение [11] о том, что за оба типа спектров ответственны одни и те же центры с высокой концентрацией растворенного вещества.

Литература

- [1] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 68, 51, 1959; Усп. физ. наук, 71, 215, 1960; Усп. физ. наук, 80, 255, 1963.
- [2] S. Liach. Chim. phys. et phys.-Chem. biol., 61, 1629, 1964.
- [3] Л. Н. Устюгова, Л. А. Нахимовская. Ж. прикл. спектр., 9, 1053, 1968.
- [4] Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, В. И. Глядкоцкий. Опт. и спектр., 24, 52, 1968.
- [5] Г. В. Гобов, В. С. Гамбовцев. Ж. прикл. спектр., 9, 1014, 1968.
- [6] Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова. Ж. прикл. спектр., 2, 45, 1965; Опт. и спектр., 21, 287, 1966.
- [7] Т. Н. Болотникова, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, Л. Ф. Уткина. Опт. и спектр., 21, 420, 1966.
- [8] А. И. Прохвятилов. Кристаллография, 13, 924, 1968.
- [9] Т. Н. Болотникова, Ф. И. Гуров. Опт. и спектр., 28, 182, 1970.
- [10] Д. М. Гребенщиков, Р. И. Персонов. Опт. и спектр., 26, 264, 1969.
- [11] Л. А. Нахимовская. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1521, 1968.

Поступило в Редакцию 29 апреля 1970 г.

зуют
быст-
месь
лов,
атм.
ность
сти и
под-
фото-
при
алла.
онной
дения
кон-
плав-
рация
кри-
гре.
и на
антра-
ктане,
енном
приво-
енные
онцен-
оль/л
сталла
нейча-
яются
спектра
онцен-
веще-
итесь»
трации
рузный
кри-
рузный
нением
краям
центре
, δ , e).
обра-
спектр

пирена
еншее
оятно,
ристал-
ая кон-
леводо-
.
ажность
ической
вытес-
ученное
едполо-
и те же

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ