

# ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НАФТАЛИНА

В. П. Воробьев и М. Т. Шпак

Исследованиями [1, 2] установлено, что произведенная при комнатных температурах под воздействием больших (до 30 кбар) давлений пластическая деформация кристаллов нафталина, антрацена, фенантрена приводит к появлению в их спектрах флуоресценции полос, которые по своим свойствам соответствуют эксимерной флуоресценции.

Можно предполагать, что дефекты в кристаллах, обусловленные пластической деформацией и способствующие образованию эксимеров, будут возникать также и при механическом измельчении кристаллов в порошок.

Целью данного исследования было изучение флуоресцентных свойств кристаллического нафталина, измельченного при разных температурах ( $293 > T > 77^\circ \text{K}$ ).

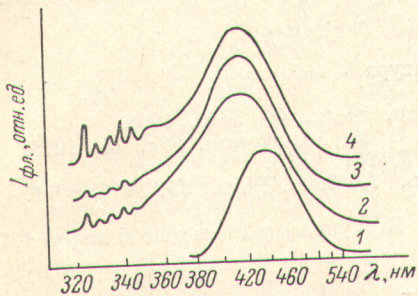


Рис. 1. Спектры флуоресценции нафталина ( $T=77^\circ \text{K}$ ), измельченного при  $T < 293^\circ \text{K}$  ( $\lambda_{\text{в}} = 313 \text{ nm}$ ).

1 — замедленной флуоресценции нафталина, измельченного при  $77^\circ \text{K}$ ; 2, 3, 4 — обычной флуоресценции (2 — измельченного при  $77^\circ \text{K}$ , 3 — измельченного при  $192^\circ \text{K}$ , 4 — образца, соответствующего кривой 2, после отжига при  $192^\circ \text{K}$  в течение 10 мин.). Горизонтальные линии справа — линии нулевого отсчета.

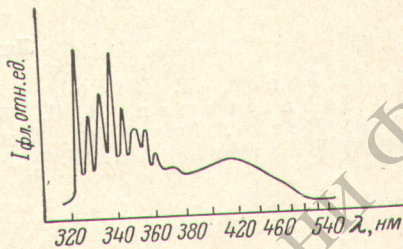


Рис. 2. Спектр флуоресценции нафталина ( $T=77^\circ \text{K}$ ), измельченного при  $293^\circ \text{K}$  ( $\lambda_{\text{в}} = 313 \text{ nm}$ ).

Для опытов использовался нафталин ЧДА, очищенный зонной плавкой (50 проходов зоны) и сублимацией. Конструкция криостата для флуоресцентных исследований позволяла производить в нем измельчение кристаллов при любой температуре в интервале  $293 > T > 77^\circ \text{K}$ . При этом образцы все время находились в атмосфере азота.

Средний размер осколков измельченного нафталина равнялся 5 мкм.

Регистрация спектров флуоресценции ( $\lambda_{\text{в}} = 313 \text{ nm}$ ) производилась с помощью монохроматора ЗМР-3 с фотоэлектрической приставкой, принцип работы которой основан на счете одноэлектронных импульсов фотоумножителя (ФЭУ-18). При регистрации замедленной флуоресценции использовался фосфороскоп, диск которого имел 3 выреза и вращался со скоростью 1 об./сек.

Спектры обычной флуоресценции<sup>1</sup> измельченного нафталина при  $T=77^\circ \text{K}$  (рис. 1, кривые 2, 3, 4 и рис. 2) отличаются от спектра не подвергнувшегося измельчению образца наличием характерной для эксимерной флуоресценции [3] широкой, бесструктурной полосы ( $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$ ). Это изменение не является следствием фотохимических превращений, так как бесструктурная полоса появляется в спектре сразу же после включения возбуждающего излучения, и ее интенсивность не меняется за время записи спектра (около 30 мин.). Спектр флуоресценции измельченного (не подвергнувшегося облучению), а затем отожженного при  $T=293^\circ \text{K}$  в течение 10 мин. (если измельчение производилось при  $77$  или  $192^\circ \text{K}$ ) и 1 часа (если измельчение производилось при  $293^\circ \text{K}$ ) нафталина тождествен спектру флуоресценции обычного кристаллического нафталина. Не отличаются по порядку и величины квантовых выходов флуоресценции. Эта особенность указывает на то, что изменения в спектре являются следствием структурных, а не химических превращений в кристаллическом нафталине при его измельчении.

Широкая, бесструктурная полоса ( $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$ ) появлялась в спектре только при возбуждении в области поглощения нафталина, что также характерно для полос эксимерной флуоресценции [3]. Поэтому, естественно следующее объяснение природы этой полосы: она является полосой эксимерной флуоресценции и за нее ответственны дефекты, возникающие при измельчении кристаллов нафталина. У образцов, измельченных при  $77$  и  $192^\circ \text{K}$ , доля эксимерной флуоресценции в спектре значительно больше, чем у образцов, измельченных при  $293^\circ \text{K}$  (рис. 1, кривые 2, 3 и рис. 2). Это связано,

<sup>1</sup> В иностранной литературе — prompt fluorescence.

по-видимому, с тем, что понижение температуры измельчения благоприятствует накоплению в кристалле дефектов, способствующих образованию эксимеров.

Замедленная флуоресценция нафталина ( $\tau \approx 0.1$  сек.), измельченного при 77° К, обусловлена триплет-триплетной аннигиляцией, так как ее интенсивность пропорциональна квадрату интенсивности достаточно слабого возбуждающего потока. Единственная в ее спектре (рис. 1, кривая 1) широкая, бесструктурная полоса ( $\lambda_{\max} = 442$  нм) исчезает при отжиге одновременно с полосой обычной эксимерной флуоресценции, и, по-видимому, принадлежит замедленной эксимерной флуоресценции. Однако ее максимум сдвинут на 26 нм в красную сторону относительно максимума полосы обычной эксимерной флуоресценции.<sup>2</sup>

Отжиг ( $T = 192^\circ$  К) в течение 10 мин. нафталина, измельченного при 77° К, приводит к деформации полосы обычной эксимерной флуоресценции и увеличению интенсивности мономерной флуоресценции в 2.5 раза (рис. 1, кривая 4). Полоса эксимерной флуоресценции нафталина, измельченного при 192° К (рис. 1, кривая 3), также отличается по форме от полосы, представленной кривой 2 на рис. 1. Эти различия в форме полос указывают на то, что дефекты, способствующие образованию эксимеров, могут быть неоднотипными и обладать, в частности, различной устойчивостью к отжигу. Существованием разных типов дефектов, способствующих образованию эксимеров, возможно, и объясняется вышеупомянутое различие в положении максимумов полос обычной и замедленной флуоресценции.

### Литература

- [1] P. F. Jones, M. Nicol. J. Chem. Phys., 48, 5440, 1968.
- [2] R. Schnaithman, H. C. Wolf. Z. Naturforsch., 20a, 76, 1965.
- [3] J. B. Birks. Prog. React. Kinet., 5, 181, 1970.
- [4] R. A. Beardslee, H. W. Offen. J. Chem. Phys., 55, 3516, 1971.

Поступило в Редакцию 6 марта 1972 г.

УДК 548.1+537.9

## ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛЫ NaF-Eu<sup>3+</sup>

Г. Д. Потапенко и В. Ф. Писаренко

В предыдущей работе сообщалось [1] о люминесценции монокристаллов NaF-Eu, выращенных в инертной атмосфере. Спектр этой люминесценции состоит из трех широких полос с максимумами у 460, 540 и 720 нм. Хотя природа центров, ответственных за это излучение, не выяснена, несомненно, в состав их входят ионы европия, величина заряда которых меньше +3.

В [2, 3] сообщалось, что восстановление трехвалентных ионов редкоземельных элементов (TR<sup>3+</sup>) в щелочно-галоидных кристаллах имеет место только для центров с нелокальной компенсацией избыточного заряда.

При выращивании монокристаллов NaF-TR<sup>3+</sup> на воздухе часть центров с TR<sup>3+</sup> имеет неполную компенсацию заряда [4, 5]. Поэтому казалось интересным проверить возможность восстановления TR<sup>3+</sup> рентгеновскими лучами.

Монокристаллы NaF-Eu<sup>3+</sup>, выращенные на воздухе, как описано в [4], облучались рентгеновскими лучами в течение 1 ÷ 4 час. (БСВ-4, U=50 кв, J=8.5 ма). После облучения интенсивность люминесценции существенно уменьшается. Судя по спектрам поглощения и люминесценции, в таких кристаллах появляются F-, R- и M-центры, а по данным ЭПР, кислородные молекулярные ионы O<sub>2</sub>. Последующий за рентгенизацией прогрев образцов при 550 ÷ 600° К в течение 15–20 мин. разрушает центры окраски, а в спектре люминесценции таких образцов возникают новые полосы: A — с максимумом 460 нм (интенсивная при 300 и 77° К), B — 540 нм и C — 720 нм (очень слабые при 300° К и очень интенсивные при 77° К), как это видно из рис. 1. Линии в области 530 ÷ 700 нм в этом спектре принадлежат Eu<sup>3+</sup>. В спектре поглощения терпированных кристаллов имеется слабая полоса с максимумом у 338 нм. Из рис. 2 видно, что спектр возбуждения при 77° К для люминесценции в A-полосе состоит из двух полос: I — с  $\lambda_{\max} = 310$  нм и асимметричной полосы II в области 330 ÷ 400 нм. Полосы B и C возбуждаются только в полосе II, которая совпадает с полосой поглощения Eu<sup>2+</sup> в NaF. Спектры возбуждения, поглощения и люминесценции кристаллов, о которых идет речь, подобны соответствующим спектрам кристаллов NaF-Eu, выращенных в инертной атмосфере [1].

<sup>2</sup> Аналогичный сдвиг наблюдался у подвергавшихся всестороннему сжатию при 77° К монокристаллов нафталина [4].