

Р. И. ПЕРСОНОВ, Л. А. БЫКОВСКАЯ

О ПОЛЯРИЗАЦИИ КОМПОНЕНТОВ МУЛЬТИПЛЕТОВ В СПЕКТРАХ ШПОЛЬСКОГО

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 18 XII 1970)

1. Как известно, для спектроскопического изучения свойств и строения сложных молекул широкое распространение приобрел метод Шпольского⁽¹⁾, позволяющий получать спектры люминесценции и поглощения с хорошо разрешенной вибрационной структурой (квазилинейчатые спектры). Этот метод основан на внедрении исследуемых молекул в замороженную кристаллическую *n*-парафиновую матрицу. При этом, поскольку все короткоцепочечные *n*-парафины (пентан, гексан и т. д.) при замораживании образуют поликристаллическую снегообразную массу, обычно измеряются только длины волн и интенсивности линий, но не их поляризация. При большом числе работ в этой области только в⁽²⁾ удалось осуществить измерения в поляризованном свете на монокристалле*. Вместе с тем ясно, что изучение поляризации отдельных линий в квазилинейчатых спектрах может дать ценную информацию о свойствах симметрии различных электронных и вибронных состояний исследуемой молекулы, информацию об условиях, в которых находится эта молекула в кристаллической матрице, и т. д. Особый интерес, в частности, представляет сравнение поляризации отдельных компонентов «мультиплетов», характерных для квазилинейчатых спектров⁽¹⁾.

Можно считать твердо установленным^(1, 5, 6), что одной из причин мультиплетной структуры спектров является наличие в кристаллическом растворе нескольких типов излучающих центров. Эти центры представляют собой примесные молекулы, находящиеся в матрице в несколько различающихся локальных условиях, вследствие чего положения их электронных уровней не совсем одинаковы**. Возникает вопрос, в чем заключаются указанные различия? Было высказано несколько гипотез. Одна из них⁽¹⁾ предполагает, что в быстро замороженной матрице, помимо наиболее стабильных по форме молекул *n*-парафинов, присутствуют их полярные изомеры; причем те примесные молекулы, по соседству с которыми находятся молекулы этих изомеров, искажающих кристаллическое поле, имеют несколько смещенные электронные уровни. Согласно другой гипотезе, мультиплетность обусловлена существованием в замороженном *n*-парафиновом растворе нескольких кристаллических модификаций⁽¹⁰⁾. Наконец, уже давно высказывалось предположение, что мультиплетность

* В работе⁽²⁾ было показано, в частности, что спектры поглощения и люминесценции стильбена в октане поляризованы и поляризационное отношение для всех линий примерно одинаково. Заметим также, что попытки вырастить монокристаллы стильбена делались в работе⁽³⁾. Наконец, в недавно опубликованной работе⁽⁴⁾ удалось получить спектры флуоресценции примесей в монокристаллах *n*-парафинов, однако поляризация линий в этой работе не изучалась.

** Следует отметить, что наличие разных центров не единственная причина происхождения мультиплетов⁽⁷⁻⁹⁾. Однако в настоящем сообщении речь идет только о той части мультиплета, которая связана с разными центрами.

связана с различной ориентацией примесных молекул в кристаллической решетке матрицы⁽¹¹⁾. В последнем случае можно ожидать и различия в поляризации соответствующих компонентов мультиплета.

В настоящем сообщении приводятся первые результаты проведенного на монокристаллах *n*-парафинов с примесями изучения поляризации отдельных компонентов мультиплетов при 77° К.

2. Была проведена серия опытов по выращиванию монокристаллов хроматографически чистых *n*-парафинов (от гексана до декана) в тонком слое. *n*-Парафин заливали в разборную кварцевую кювету диаметром 8 мм. Толщина рабочего слоя изменялась от 10 до 100 мк. Кювета помещалась в металлический криостат, конструкция которого позволяла плавно изменять температуру образца от 77° К до комнатной. Криостат устанавливался на оптической оси спектрографа ИСП-67 с камерой $F = 1500$ мм, плита 500 мм между двумя скрещенными поляроидами. Изображение кюветы фокусировалось в плоскости щели спектрографа с 5-кратным увеличением. За ростом кристаллов можно было наблюдать по просветлению поля на экране, помещаемом перед щелью, а о качестве кристаллов можно было судить по равномерности окраски их изображения.

В результате опытов было установлено следующее. В тонком слое парафина можно вырастить монокристаллы площадью в несколько квадратных миллиметров, пригодные для оптических измерений. В большинстве случаев это достигается путем 2—3-кратной перекристаллизации образца без существенного нагревания его выше точки плавления. На рис. 16, в качестве примера приведены фотографии двух образцов. На рис. 1а для сравнения дана фотография «поликристалла». Размеры вырастающих монокристаллов мало зависят от того, какой из парафинов кристаллизуется, а в значительной степени определяются толщиной кюветы (в более тонких слоях вырастают более крупные монокристаллы). Поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана оптимальная толщина слоя — 50 мк.

3. Для получения спектров поглощения малых концентраций примесей в монокристаллах *n*-парафинов нужно было выбрать соединения с достаточно интенсивными узкими линиями и хорошо развитой мультиплетной структурой спектра. Этим требованиям удовлетворяют выбранные нами соединения: 3, 4-бензпирен* и фталоцианин (ФТЦ*), в молекуле которого специально для повышения его растворимости 4 атома водорода периферийных бензольных колец были замещены группами $C(CH_3)_2$ ** В качестве растворителей были взяты: *n*-гептан для 3, 4-бензпирена и *n*-октан — для ФТЦ*. Концентрация исходных растворов 10^{-3} мол/л.

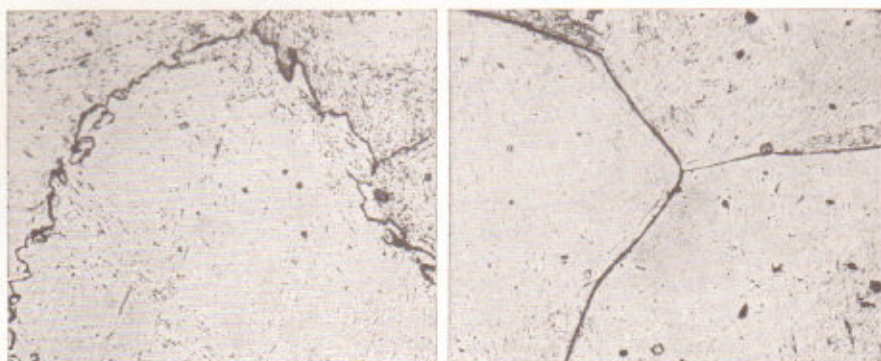
После выращивания монокристаллов с примесями были получены спектры поглощения в области первого чисто электронного O—O-перехода. При этом оказалось, что все линии O—O-мультиплета, наблюдающиеся в спектрах поликристаллических образцов, присутствуют и в спектрах монокристаллов с примесью. Присутствие всех линий мультиплета в спектре одного монокристалла заставляет отвергнуть (по крайней мере, в наших случаях) одну из упомянутых выше гипотез, согласно которой мультиплетность обусловлена наличием нескольких кристаллических модификаций *n*-парафиновой матрицы.

В связи с предположением⁽¹³⁾, что квазилинейчатые спектры связаны с примесными молекулами, вытесненными при кристаллизации на поверхности мелких кристалликов парафина, мы оценили количественно кон-

* Квазилинейчатые спектры 3,4-бензпирена в *n*-парафинах при 77° К изучены в⁽¹²⁾.

** Это соединение (тетра-4-(трет.-бутил)-фталоцианин) было синтезировано в Научно-исследовательском институте органических полупродуктов и красителей Е. А. Лукьянцем и С. А. Михайленко и любезно предоставлено в наше распоряжение. Авторы выражают им искреннюю благодарность.

Рис. 1. Микрофотография образцов стали 37ХН3Т после обработки. 300×. Слева — закалка в масле от $T = 1250^\circ$ (выдержка 1 час) и от $T = 950^\circ$ (скорость нагрева от 650° до 950° составляла 2° в 1 мин.).



К статье В. Д. Садовского, Г. Н. Богачевой и В. М. Ужовой, стр. 317

Рис. 2. Мультиплет О—О в спектре поглощения ФТЦ в n -октане при 77°K поликристаллического образца (а); монокристаллического образца (толщина монокристалла 50 м) (б, в). Горизонтальные линии на фотографиях спектров монокристаллов связаны с расщеплением кристаллов при 77°K .

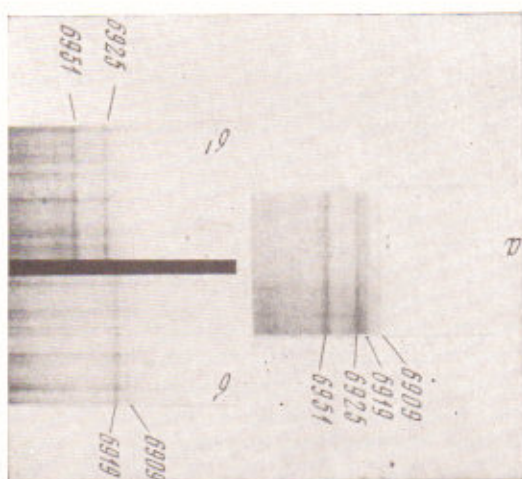


Рис. 1. Фотография образцов закристаллизованных n -парафинов (толщина слоя 50 м). а — «поликристаллы» n -гептана, б — монокристаллы n -гептана (после перекристаллизации образца а), в — монокристаллы n -декана.



К статье Р. И. Пересонова и Л. А. Бывонской, стр. 299

центрацию примесных молекул, ответственных за наблюдаемое поглощение. Измерения оптической плотности в максимумах линий поглощения ФТЦ* дали значение 0,2—0,3, что соответствует концентрации примесных молекул в кристалле $\sim 10^{-4}$ мол/л*. Это значение меньше концентрации исходного раствора, что связано с частичным вытеснением примеси при кристаллизации. Далее, простой подсчет показывает, что число примесных молекул в исследуемом монокристалле примерно на порядок превышает число молекул, которые могли бы уместиться на его поверхности в виде мономолекулярного слоя при самой плотной упаковке. Поэтому, если бы молекулы примеси вытеснялись на поверхности монокристаллов, они неизбежно должны были бы агрегировать и давать спектры, отличающиеся по структуре и положению от наблюдаемого квазилинейчатого спектра⁽¹⁴⁾. Это означает, что ответственные за поглощение примесные молекулы распределены по объему монокристалла.

4. Мы исследовали в спектрах поглощения ФТЦ* в октане и 3, 4-бензпирена в гептане O—O-мультиплеты в поляризованном свете. Предварительно в спектрах поликристаллических образцов были выделены наиболее интенсивные резонансные линии 6909, 6919, 6925 и 6951 Å в спектре ФТЦ* и линии 4024, 4028, 4031 и 4038 Å в спектре 3, 4-бензпирена. Эти линии мультиплета, наблюдающиеся и в поглощении, и во флуоресценции, можно отнести к разным типам излучающих центров. (В случае 3, 4-бензпирена в гептане правильность такого отнесения была доказана непосредственно по спектрам возбуждения отдельных компонентов⁽⁶⁾.) Указанные O—O-мультиплеты были получены также и в спектрах поглощения примесных монокристаллов при двух взаимно перпендикулярных поляризациях падающего света, соответствующих направлениям поляризации обыкновенного и необыкновенного лучей в кристалле. (Для устранения влияния поляризующего действия спектрографа монокристалл ориентировался так, что указанные направления составляли угол в 45° со щелью прибора.)

На рис. 2 приведены фотографии головного мультиплета в спектре поглощения ФТЦ* в монокристалле *n*-октана в поляризованном свете. Видно, что отдельные его компоненты поляризованы по-разному. На рис. 3 приведены микрофотограммы O—O-мультиплетов в спектре 3, 4-бензпирена в гептане, из которых также видно, что распределение интенсивности между компонентами мультиплета зависит от поляризации падающего света. Наблюдаемые различия можно рассматривать как подтверждение предположения о нескольких возможных ориентациях примесных молекул по отношению к кристаллографическим осям *n*-парафиновой матрицы.

5. Преставляло интерес сравнить также поляризацию тех же компонентов мультиплета в спектре флуоресценции. Соответствующие опыты были проделаны с монокристаллами октана с примесью ФТЦ*. Флуоресценция возбуждалась светом 6328 Å гелий-неонового лазера, луч которого фокусировался на монокристалл. При этом фотографировался участок спектра флуоресценции тех монокристаллов, на которых были получены и спектры поглощения. Оказалось, что характер поляризации компонен-

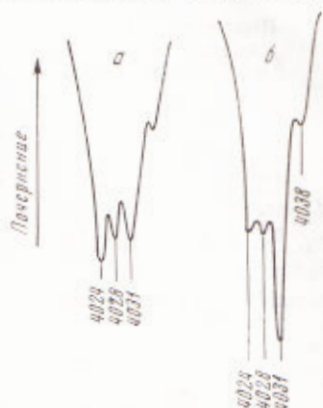


Рис. 3. Микрофотограммы мультиплета O—O в спектре поглощения 3,4-бензпирена в монокристалле гептана ($d=50\mu$). Кривые *a* и *b* соответствуют двум взаимно перпендикулярным поляризациям падающего света

* При этой грубой оценке толщина кристалла считалась равной толщине рабочего слоя кюветы (50μ), а для *I_g* было взято значение 5,2, близкое к полученному в несколько иных условиях в⁽¹⁴⁾.

тов O—O-мультиплета в спектре флуоресценции такой же, как и в спектре поглощения.

На основе приведенных выше экспериментальных фактов можно сделать вывод, что «разные типы примесных центров» различаются, в частности, ориентацией примесных молекул в кристаллической решетке *n*-парафина.

Авторы выражают благодарность Э. В. Шпольскому за внимание и интерес к работе.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР
Академгородок Моск. обл.

Поступило
16 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. В. Шпольский, УФН, **71**, 245 (1960); **77**, 321 (1962); **80**, 255 (1963). ² Н. Н. Малыхина, М. Т. Шпак, Оптика и спектроскопия, **14**, 829 (1963). ³ С. Pfister, J. Kahane-Raillous, J. Chem. Phys., **65**, № 5, 876 (1968). ⁴ Т. Н. Болотникова, Ю. И. Глушков, Оптика и спектроскопия, **28**, 1138 (1970). ⁵ Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Оптика и спектроскопия, **7**, 852 (1959). ⁶ Г. М. Свищев, Оптика и спектроскопия, **18**, 614 (1965). ⁷ Р. И. Персонов, О. Н. Коротаев, ДАН, **182**, № 4, 815 (1968). ⁸ Р. И. Персонов, В. В. Солодунов и др., Изв. АН СССР, сер. физич., **34**, № 6, 1272 (1970). ⁹ Г. С. Кембровский, В. П. Бобрович, Изв. АН СССР, сер. физич., **34**, № 6, 1328 (1970). ¹⁰ Е. Г. Мойся, Оптика и спектроскопия, **23**, 220 (1967). ¹¹ E. J. Woven, V. Brocklehurst, J. Chem. Soc., 1955, 4320. ¹² Э. В. Шпольский, Э. А. Гирджияускайте, Оптика и спектроскопия, **4**, 20 (1968). ¹³ В. А. Бутлар, Автореф. кандидатской диссертации, МГУ им. Ленина, 1968, Изв. АН СССР, сер. физич., **34**, 1281 (1970). ¹⁴ M. Whalley, J. Chem. Soc., 1961, 866. ¹⁵ Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова и др., Изв. АН СССР, сер. физич., **32**, 1471 (1968).