

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ИЗООКТАНА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ

Д. М. Гребенщиков, Н. А. Коврижных и С. А. Козлов

Для растворов коронена, 1,2-бензпирена и 3,4-бензпирена в изооктане проведены оптические наблюдения кристаллов, изучены спектры люминесценции при различных способах охлаждения. Исследована также температурная зависимость фосфоресценции коронена от 77° К до точки плавления изооктана (166° К). В зависимости от способа охлаждения растворов получены различные формы кристаллов, которые отнесены к двум кристаллическим модификациям. «Низкотемпературная» модификация образуется при значительном переохлаждении изооктана в результате быстрого замораживания. Вторая модификация («высокотемпературная») образуется в процессе фазового превращения в «низкотемпературных» кристаллах при $T \sim 150^\circ \text{K}$, а также при сравнительно медленном охлаждении. В каждой из двух кристаллических модификаций изооктана спектры люминесценции исследованных соединений квазилинейчатые и носят «мультиплетный» характер. Изменения в этих спектрах, а также изменения длительности фосфоресценции коронена при переходе от одной модификации к другой объясняются существенными различиями кристаллического поля, в котором находятся примесные молекулы.

Введение

Характеристики квазилинейчатых спектров ароматических молекул в замороженных кристаллических растворах обуславливаются тонкими взаимодействиями растворенных молекул с кристаллической матрицей [1]. Высокая чувствительность молекул, дающих квазилинейчатые спектры, ко всякого рода изменениям в окружении может быть использована для решений кристаллохимических задач, важных с точки зрения дальнейшего развития представлений о природе эффекта Шпольского и непосредственно в физике твердого состояния органических соединений. В частности, большой интерес представляют фазовые переходы в кристаллах растворителей и влияние их на электронно-колебательные спектры примесных молекул. Попытки связать люминесцентные свойства примесных молекул с полиморфизмом растворителей пока еще малочисленны [2-5] и дальнейшие экспериментальные исследования в этой области безусловно необходимы.

В нашей предыдущей работе [6] были получены квазилинейчатые спектры люминесценции ряда ароматических соединений в замороженных растворах в изооктане (2,2,4-триметилпентане). Исследование температурной зависимости фосфоресценции, проведенное в той же работе [6], выявило некоторые аномалии в изменениях интенсивности I_0 и длительности τ в области температур, примерно на 20° ниже точки плавления изооктана. Эти аномалии, заключающиеся в том, что величины I_0 и τ при нагревании образца сначала падают, а затем возрастают, наводили на мысль о существовании фазового перехода в кристаллах изооктана. Так как в литературе нам не удалось найти каких-либо данных о полиморфизме изооктана, целесообразно было провести оптические наблюдения кристаллов, чтобы убедиться в наличии фазового перехода. Представлялось также интересным сравнить люминесцентные характеристики (спектры, тем-

пературную зависимость спектров и кинетики фосфоресценции), свойственные излучающим центрам в каждой из кристаллических модификаций растворителя. В настоящей работе проведены такого рода исследования для растворов коронена, 1,2-бензпирена и 3,4-бензпирена.

Результаты эксперимента

Оптические наблюдения кристаллов. Оптические наблюдения проводились в тонком слое (~ 0.05 мм) замороженного изооктана или растворов в нем. Наблюдения велись как в естественном, так и в поляризованном свете с помощью телескопического микроскопа ТМ (увеличение $30\times$).

Наблюдения за процессом кристаллизации в тонком слое не обнаружили какого-либо различия форм кристаллов чистого растворителя и кристаллов, выращенных из растворов люминесцирующих веществ. Формы кристаллов определяются лишь скоростью замораживания, которая влияет на степень переохлаждения жидкости. Очень быстрое замораживание тонкого слоя путем погружения всей кюветы в жидкий азот приводит к образованию мелких кристалликов типа сферолитов (рис. 1, а). Пространство, окружающее сферолиты, в отличие от последних не обнаруживает двойного лучепреломления и, по-видимому, заполнено застеклованным изооктаном. При некотором уменьшении скорости охлаждения изооктана до соприкосновения нижней ее части с поверхностью жидкого азота, образуются сравнительно крупные серые столбчатые кристаллы (рис. 1, в). В процессе охлаждения до 77°K кристаллы растрескиваются в основном по направлениям, параллельным фронту кристаллизации. Обе указанные выше формы кристаллов, получающиеся при переохлаждении изооктана более чем на 20° , оптически активны, но не обнаруживают цветной окраски в поляризованном свете. Эти формы (сферолиты и серые столбчатые кристаллы) будем называть «низкотемпературными» (НТ) кристаллами.

Медленно охлаждая изооктан в парах кипящего азота, можно уменьшить степень переохлаждения жидкости. В этом случае при $T > 150^\circ\text{K}$ наблюдается рост крупных столбчатых кристаллов, которые в отличие от НТ форм в поляризованном свете имеют яркую цветную окраску (рис. 1, в). Охлаждение этих кристаллов до 77°K не приводит к каким-либо заметным изменениям, кроме незначительного растрескивания их. Не замечено также изменений и в случае нагревания цветных столбчатых кристаллов от 77°K до точки плавления (166°K).

В процессе нагревания НТ кристаллов при $T \sim 150^\circ\text{K}$ происходят изменения, обусловленные, по-видимому, фазовым превращением. Наиболее отчетливо эти изменения наблюдаются в серых столбчатых кристаллах: сначала появляются отдельные пятна на кристаллах (возможно, зародыши новой фазы, см. рис. 1, д), которые затем быстро растут и в поляризованном свете серые столбчатые кристаллы превращаются в цветную «мозаику» (рис. 1, е). Игольчатые кристаллики сферолитов очень малы и поэтому фазовое превращение здесь не столь очевидно. Однако изменение оптических свойств этих кристаллов при $T \sim 150^\circ\text{K}$ (см. рис. 1, а и 1, б) указывает на возможность такого превращения. Процесс охлаждения до 77°K новой модификации кристаллов, полученной из сферолитов или серых столбчатых кристаллов, не сопровождается какими-либо изменениями.

В дальнейшем три вида кристаллов: цветные столбчатые кристаллы и кристаллы, полученные после нагревания сферолитов и серых столбчатых кристаллов до $T \geq 150^\circ\text{K}$, будем называть «высокотемпературными» (ВТ) кристаллами.

Спектры люминесценции. Основные измерения в температурной области от 77°K до точки плавления изооктана были сделаны фотоэлектрическим способом при использовании лопаточкообразной кюветы толщиной 2.5 мм. Спектры образцов при 77°K , соответствующие

различным формам кристаллов, были получены также фотографическим способом в тонком слое раствора (малая интенсивность свечения тонких образцов не позволяла произвести фотоэлектрические измерения). Методика изучения спектров описана в [6].

Как уже сообщалось в [6], быстро замороженные растворы коронена в изооктане в лопаточкообразной кювете имеют квазилинейчатые спектры флуоресценции (4200—5000 Å) и фосфоресценции (5100—6500 Å). Точно

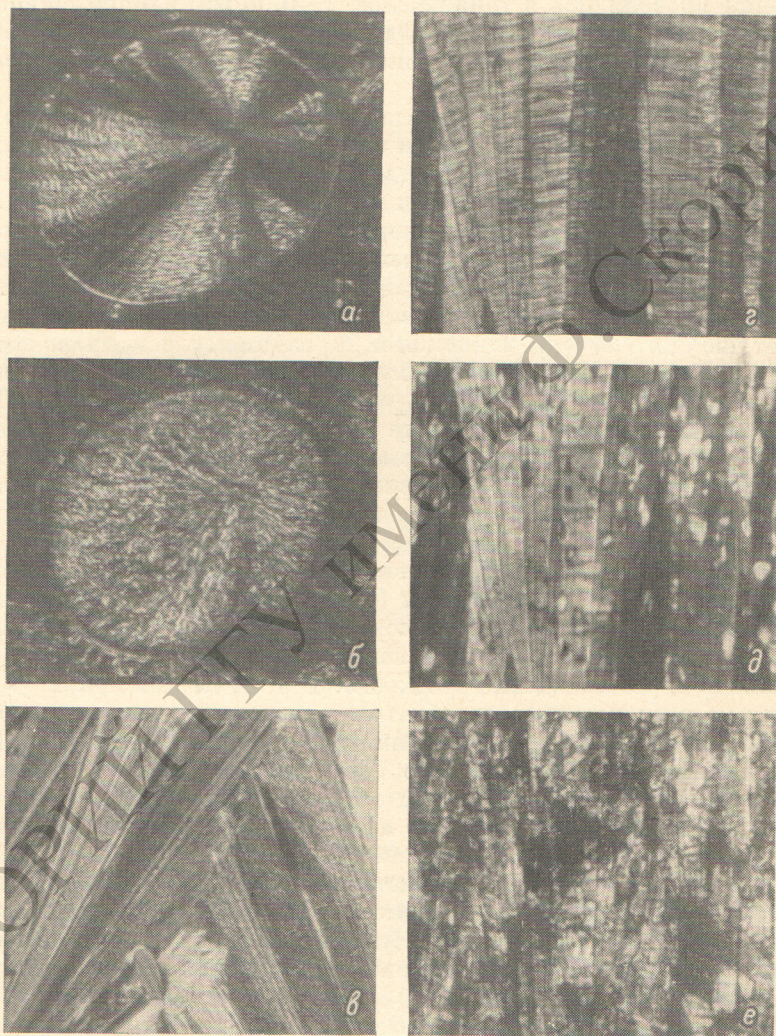


Рис. 1. Кристаллы изооктана.

a, б — сферолиты при 77 и 150° К; *в* — «цветные» столбчатые кристаллы при 77° К; *г, д, е* — «серые» столбчатые кристаллы при 77, 146 и 150° К.

такие же спектры получены в тонком слое, если раствор кристаллизуется в одной из НТ форм кристаллов (сферолиты или серые столбчатые кристаллы). Эти спектры как бы состоят из двух последовательностей, смещенных относительно друг друга на 48 см^{-1} в флуоресценции и на 40 см^{-1} в фосфоресценции, т. е. характеризуются дублетной структурой. Наиболее интенсивные дублеты в спектрах показаны на рис. 2, *а, в*. Чисто электронные переходы $S'-S$ и $T-S$ молекулы коронена запрещены по симметрии [7] и поэтому соответствующие линии проявляются очень слабо. На спектрограммах уверенно определяется только линия $\nu' = 19\,461 \text{ см}^{-1}$, которая принадлежит чистоэлектронному переходу коротковолновой по-

следовательности в спектре флуоресценции. Вибрационный анализ для этой последовательности дает значения частот, совпадающие с частотами колебаний молекулы коронена, найденными из хорошо изученного спектра в н-гептане [7, 8]. Те же колебательные частоты получаются и в других последовательностях, если предположить, что частоты чистоэлектронных переходов имеют значения $\nu' = 23\ 590\text{ см}^{-1}$ и $\nu'' = 23\ 545\text{ см}^{-1}$ в спектре флуоресценции и $\nu' = 19\ 420\text{ см}^{-1}$ в фосфоресценции.

Особенностью спектров коронена в изооктане в случае быстро замороженного образца и кристаллов НТ в тонком слое является наличие ряда линий (4468, 5304, 5555, 5686 Å), не укладывающихся в схему двух последовательностей. Одна из таких линий 5686 Å в спектре флуоресценции хорошо видна, на рис. 2, в. Длительность фосфоресценции, измеренная в линии 5686 Å, равна 9.1 сек., что совпадает с длительностью для других интенсивных линий, принадлежащих коронену. Не исключена возможность, что указанные линии принадлежат третьей последовательности в спектрах коронена, смещенной относительно первой, наиболее интенсивной последовательности в красную сторону на 220 см^{-1} в флуоресценции и на 240 см^{-1} в фосфоресценции. Во всяком случае в этой предполагаемой третьей последовательности уверенно обнаруживаются частоты колебаний молекулы коронена 995 см^{-1} (флуоресценция), 365 , 1224 и 1636 см^{-1} (фосфоресценция).

Три формы кристаллов в тонком слое, которые получаются при медленном замораживании или при нагревании НТ форм до $T \geq 150^\circ\text{ К}$ и последующем охлаждении их до 77° К , выше были названы «высокотемпературными» (ВТ) формами кристаллов. Опыты показали, что все ВТ формы кристаллов раствора коронена, так же как и аналогичными способами приготовленные кристаллические растворы в лопаточкообразной кювете, имеют совершенно одинаковые спектры люминесценции. Полученные квазилинейчатые спектры носят дублетный характер (наиболее интенсивные дублеты приведены на рис. 2, б, г), расстояние между компонентами в спектре флуоресценции равно 42 см^{-1} , фосфоресценции — 30 см^{-1} . Положение линий, как это видно на рис. 2, не совпадает с положением линий в спектрах НТ форм — спектры в целом смещены в красную сторону. Вибрационный анализ спектров, выполненный в предположении о том, что 0,0-переходам соответствуют линии $\nu' = 23\ 560\text{ см}^{-1}$ и $\nu'' = 23\ 518\text{ см}^{-1}$ в флуоресценции и $\nu' = 19\ 442\text{ см}^{-1}$ и $\nu'' = 19\ 412\text{ см}^{-1}$ в фосфоресценции, дает колебательные частоты, полностью совпадающие с частотами в спектрах НТ форм в изооктане и раствора в н-гептане (вследствие малой интенсивности линий 0,0-переходов и маскирования их широкополосным спектром, который несколько усиливается в рассматриваемых спектрах, удалось уверенно измерить только линию $\nu' = 19\ 442\text{ см}^{-1}$). Ряд линий, которые, возможно, относятся к третьей последовательности в спектрах НТ форм кристаллов (например, линия 5686 Å; рис. 2, в), в спектрах ВТ форм отсутствуют.

Качественно сходные описанным выше результатам получены данные и для растворов 1,2- и 3,4-бензпиренов. Спектры люминесценции этих соединений несколько более «размыты», чем спектры коронена, так как

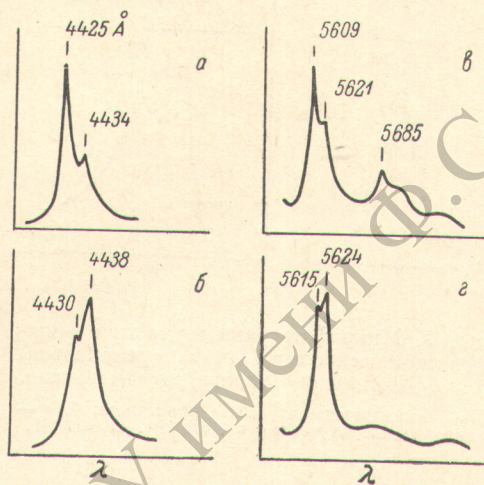


Рис. 2. Участки спектров флуоресценции и фосфоресценции коронена в изооктане. а, в — «низкотемпературные» кристаллы; б, г — «высокотемпературные» кристаллы. $T = 77^\circ\text{ К}$. Фотоэлектрическая запись.

кроме квазилиний содержат широкие полосы. На рис. 3 приведены микрофотограммы полос в области чистоэлектронных переходов в спектре фосфоресценции 1,2-бензпирена и в спектре флуоресценции 3,4-бензпирена, которые показывают изменения, происходящие в спектрах при переходе от НТ к ВТ формам кристаллов.

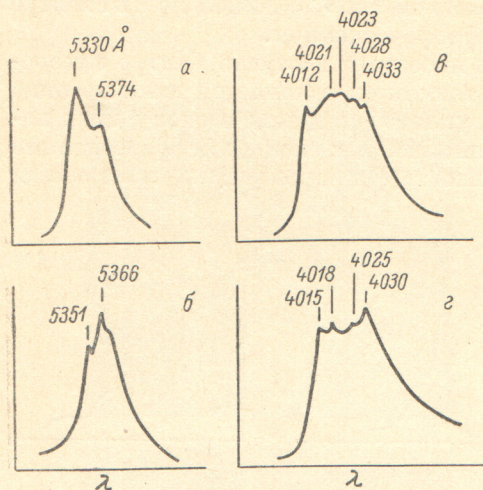


Рис. 3. Микрофотограммы участков спектров люминесценции 1,2-бензпирена (слева) и 3,4-бензпирена (справа) в изооктане. а, в — «низкотемпературные» кристаллы; б, г — «высокотемпературные» кристаллы. $T = 77^\circ \text{K}$.

В случае быстро замороженного образца в области температур $77-130^\circ \text{K}$ имеет место сравнительно небольшое уменьшение интенсивности, величина же τ , равная 9.45 ± 0.05 сек. при 77°K , остается в этой области практически постоянной. При нагревании раствора выше 130°K начинаются трансформации в спектрах люминесценции, связанные с превра-

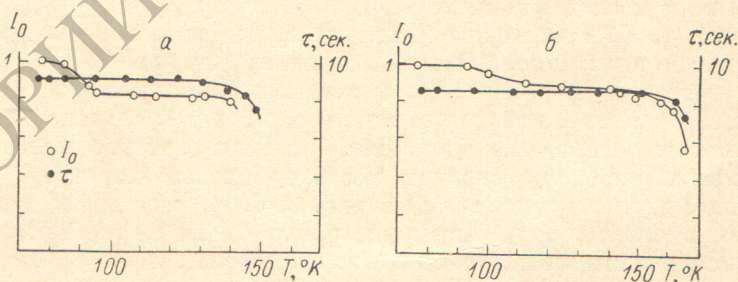


Рис. 4. Температурная зависимость I_0 и τ фосфоресценции коронена в «низкотемпературных» (а) и «высокотемпературных» (б) формах кристаллов.

щением в кристаллах: появляются и постепенно усиливаются полосы ВТ кристаллов, максимумы которых смещены в длинноволновую сторону относительно первоначальных полос НТ кристаллов. Общая интенсивность остается постоянной. Следовательно, свечение в НТ кристаллах ослабляется и при $T = 150^\circ \text{K}$ полностью исчезает. Уменьшение величины I_0 для НТ кристаллов сопровождается уменьшением длительности τ , измеренной на коротковолновом участке полосы $\sim 5610 \text{ \AA}$. Таким образом, в области температур $130-150^\circ \text{K}$, непосредственно предшествующей превращению в кристаллах, происходят изменения величин I_0 и τ , обусловленные, по-видимому, диффузионным тушением. После за-

вершения превращения в НТ кристаллах (при $T \sim 150^\circ \text{K}$) дальнейший ход зависимостей $I_0(T)$ и $\tau(T)$ ничем не отличается от соответствующего участка кривых для образца, нагретого до $T \geq 150^\circ \text{K}$ и вновь охлажденного до 77°K (на рис. 4, а этот участок, соответствующий ВТ кристаллам, не показан).

На рис. 4, б приведены кривые температурной зависимости I_0 и τ для повторно охлажденного образца, т. е. раствора, в котором произошли превращения в кристаллах. Длительность фосфоресценции при 77°K в этом случае равна 8.65 ± 0.05 сек. Существенным в температурной зависимости этого образца является уменьшение величин I_0 и τ в области температур от 152°K до плавления (166°K), что, видимо, так же как и в первом случае, объясняется диффузионным тушением.

Обсуждение результатов

Совокупность экспериментальных данных, полученных при оптическом наблюдении кристаллов, изучении спектров люминесценции при различных способах охлаждения и температурной зависимости фосфоресценции, позволяет предполагать образование в наших условиях опытов двух кристаллических модификаций изооктана. Одна из модификаций (назовем ее «низкотемпературной») образуется при значительном переохлаждении жидкости в результате быстрого замораживания и соответствует описанным выше НТ формам кристаллов. Вторая модификация («высокотемпературная») образуется в процессе фазового превращения «низкотемпературных» кристаллов при $T=150^\circ \text{K}$, а также при медленном замораживании изооктана, когда температура кристаллизации лежит выше 150°K (ВТ формы кристаллов). Условия нашего эксперимента не позволяли длительно выдерживать температуру образца вблизи фазового перехода, поэтому вопрос о возможности обратного перехода от «высокотемпературной» модификации к «низкотемпературной» остается открытым. Возможно, что при сравнительно быстром охлаждении «высокотемпературной» модификации происходит закалка образца. Однако не исключена возможность, что так называемая «высокотемпературная» модификация по существу стабильна во всей исследованной области температур, а полученная нами «низкотемпературная» модификация является метастабильной и ее образование связано с резким и значительным переохлаждением жидкости.

Спектры люминесценции примесных молекул в двух модификациях кристаллов изооктана различаются по положению линий примерно так же, как и в случае двух различных кристаллических *n*-парафинов. Длительности фосфоресценции коронена также различаются на 0.5 сек., что по порядку величины сравнимо с разницей τ в ряду *n*-парафинов [10]. На этом основании можно говорить о существенных изменениях кристаллического поля, в котором находятся примесные молекулы, при переходе от одной кристаллической модификации изооктана к другой.

Обращает на себя внимание тот факт, что спектры всех исследованных соединений в каждой из кристаллических модификаций изооктана обладают мультиплетностью. Как известно, существует предположение, что одной из причин, приводящих к мультиплетности квазилинейчатых спектров, является полиморфизм растворителя. В нашем случае, однако, нет оснований предполагать одновременное существование нескольких фаз в каждой из исследованных форм кристаллов.

Уменьшение величин I_0 и τ при температурах примерно за 20° до фазового перехода (в твердом состоянии для «низкотемпературной» модификации и перехода в жидкое состояние для «высокотемпературной» модификации) вызвано, по-видимому, кислородным тушением. Эффективная диффузия молекул кислорода, таким образом, может служить характерным признаком предпереходного состояния в кристаллах.

Литература

- [1] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 68, 51, 1959; 71, 215, 1960; 77, 321, 1962; 80, 255, 1963.
- [2] Е. Г. Мойся. Опт. и спектр., 21, 107, 1966; 23, 220, 1967.
- [3] Х. И. Мамедов, Р. З. Лайпанов. Ж. прикл. спектр., 9, 264, 1968.
- [4] J. D. Sprangler, N. Kilmer. J. Chem. Phys., 48, 698, 1968.
- [5] S. Leach, R. Lopez-Delgado, J. Grajcan. J. Chem. Phys. et phys.-chim. biol., 63, 194, 1966.
- [6] Д. М. Гребенщиков, Н. А. Коврижных, С. А. Козлов. Опт. и спектр., 31, в. 5, 1974.
- [7] E. J. Bowen, V. Brocklehurst. J. Chem. Soc., 4320, 1955.
- [8] Э. В. Шпольский, Л. А. Климова. ДАН СССР, 111, 1227, 1956; Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 23, 1959.
- [9] Д. М. Гребенщиков. Опт. и спектр., 25, 368, 1968; Д. М. Гребенщиков, Р. И. Персонов. Опт. и спектр., 26, 264, 1969.
- [10] Д. М. Гребенщиков. Канд. дисс., М., 1969.

Поступило в Редакцию 13 ноября 1970 г.