

СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ МАТРИЧНО-ИЗОЛИРОВАННЫХ И КОЛЛЕКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ *n*-ПАРАФИНОВЫХ РАСТВОРАХ

*Л. А. Климова, А. И. Оглоблина, Г. Н. Нерсесова
и В. И. Глядкоцкий*

В работе проведено детальное исследование спектров *n*-парафиновых растворов дифениленоксида. Изучена зависимость относительной интенсивности квазилинейчатого и широкополосного спектров поглощения от концентрации растворов. Получены спектры возбуждения широкополосной и квазилинейчатой флуоресценции. Результаты работы не согласуются с предположением о том, что квазилинейчатые спектры связаны с фотопереходами на дефектные уровни коллективных образований в местах повышенной концентрации примеси. Вместе с тем они хорошо укладываются в схему, согласно которой за появление квазилиний ответственны изолированные молекулы, а за полосы — пространственно отделенные от них агрегаты.

В ряде работ показано, что квазилинейчатые спектры поглощения и испускания обусловлены фотопереходами в одиночных примесных молекулах [1-3]. Иногда при сравнительно высоких концентрациях (10^{-4} — 10^{-2} М/л) в оптическом спектре системы примесь + *n*-парафин наряду с квазилиниями присутствует спектр, состоящий из широких диффузных полос, смещенных в длинноволновую сторону относительно начала квазилинейчатого спектра. В работах [4-6] было установлено, что центры, ответственные за квазилинейчатые и широкополосные спектры, пространственно разделены. В соответствии с этим возникновение квазилинейчатых спектров связывалось с излучением (поглощением) одиночных молекул, а широкополосных — агрегацией примеси.

В работах, посвященных исследованию смешанных молекулярных кристаллов [7], неоднократно удавалось наблюдать, что при внедрении некоторых примесей в кристаллическую решетку нафталина или бензола вблизи полос, характеризующих зонное (коллективное) поглощение света молекулами растворителя, появлялись довольно узкие линии. Эти линии хорошо интерпретировались как поглощение света искаженными молекулами растворителя, расположенными вокруг примеси.¹ Таким образом, в данном случае линейчатый и широкополосный спектры поглощения обусловлены совокупностью молекул растворителя, окружающих примесь, т. е. связываются с одним центром, имеющим протяженность, заметно превосходящую постоянную кристаллической решетки.

В работах [10, 11] для некоторых систем примесь + *n*-парафин широкие полосы и квазилинии интерпретировались как спектр одного центра, а именно метастабильной области, обогащенной растворенной примесью. В свете сказанного в предыдущем абзаце ясно, что квазилинии в [10, 11] связываются с поглощением света аналогами дефектных уровней [8], а широкие полосы являются аналогами зонного поглощения.

Интерпретация, проведенная в [10, 11], противоречит надежно установленным данным для систем примесь + *n*-парафин [1-6]. Эксперименталь-

¹ Электронные уровни искаженных молекул, ответственные за появление линий вблизи зонного поглощения, в [8] были названы дефектными. Теоретическое исследование свойств дефектных уровней проводилось в [8, 9].

ные факты, полученные в [10, 11] при исследовании соединений с бифенильной основой, по нашему мнению, не могут служить основой для одноцентровой модели. Поэтому мы предприняли экспериментальное исследование тех же систем, что и в [10, 11], с целью выяснения, действительно ли в данном случае мы сталкиваемся с ситуацией, когда квазилинейчатый и широкополосный спектр принадлежат одному центру.

В данной работе приводятся результаты детального исследования концентрации зависимости спектров поглощения и флуоресценции в замороженных *n*-парафиновых матрицах (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан). Дифениленоксид подвергался очистке зонной плавкой, чистота проверялась по спектрам флуоресценции. Спектры поглощения и люминесценции фотографировались на кварцевых спектрографах ИСП-28, ИСП-30. В качестве источника возбуждения служила ксеноновая лампа ДКСН-1000. Для количественных измерений использовался 9-ступенчатый ослабитель,

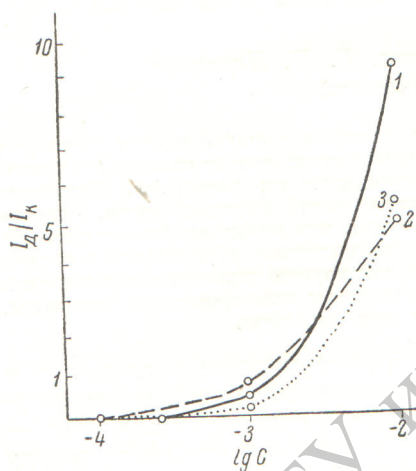


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности (интегральной) диффузных полос и квазилиний (I_d/I_k) в спектрах поглощения дифениленоксида от концентрации растворов в *n*-пентане (1), *n*-гексане (2) и *n*-гептане (3) при 77° К.

обработка спектрограмм проводилась на микрофотометре МФ-4. Спектры возбуждения флуоресценции и фотоэлектрическая запись спектров осуществлялась на установке, описанной в [12]. Замораживание во всех случаях производилось быстрым погружением кюветы в жидкий азот.

Спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции дифениленоксида в *n*-гексане и *n*-гептане во всем интервале концентраций 10^{-6} — 10^{-1} М/л являются квазилинейчатыми.² В *n*-пентане при малых концентрациях спектры поглощения и люминесценции размыты и только при $C=8 \cdot 10^{-4}$ М/л появляются квазилинии. Дополнительный спектр, смещенный на 1000 см^{-1} в красную сторону и состоящий из полос $\sim 150 \text{ см}^{-1}$, во всех растворителях появляется при $C=10^{-3}$ М/л. Распределение интенсивности в нем и положение полос может несколько меняться в зависимости от матрицы, но в основном совпадает с началом спектра поглощения микрокристаллов дифениленоксида. При увеличении концентрации широкополосный спектр трансформируется в спектр микрокристаллов. Таким образом, для дифениленоксида в *n*-гексане и *n*-гептане одновременного появления квазилинейчатого спектра и широких полос визуально не наблюдается.

Для растворов с концентрацией дифениленоксида 10^{-4} — 10^{-2} М/л были измерены интенсивности квазилинейчатого и широкополосного спектров поглощения. Оптическая плотность выдерживалась постоянной (10^{-4} М/л — толщина слоя $5 \cdot 10^{-1}$ см, 10^{-3} М/л — $5 \cdot 10^{-2}$ см, 10^{-2} М/л — $5 \cdot 10^{-3}$ см). Оценка оптической плотности в наиболее интенсивных полосах поглощения дает значение $D < 1$, что позволяет считать микрофототраграмму отражающей истинный спектр поглощения (зависимость ϵ от λ) [13, 14]. Интенсивность квазилинейчатого спектра (I_k) оценивалась по полосе $\lambda=2955 \text{ \AA}$, соответствующей вибронному переходу $0+725 \text{ см}^{-1}$, а широкополосного спектра поглощения (I_d) — по интенсивности начальной полосы $\lambda=3055 \text{ \AA}$ (на рис. 2, а эти полосы отмечены стрелками).

Если квазилинейчатые и широкополосные спектры принадлежат одному центру, как предполагалось в [10, 11], то график зависимости отно-

² В [10, 11] квазилинии наблюдались в интервале 10^{-5} — 10^{-1} М/л.

сительной интенсивности $I_{отн.} = I_d/I_k$ от концентрации должен представлять собой прямую линию, параллельную оси абсцисс.³ Так как структура широкополосного поглощения зависит от растворителя и концентрации раствора, то необходимо было количественно оценить соотношение интегральных, а не пиковых интенсивностей полос.

На рис. 1 приведена зависимость отношения интегральных интенсивностей $I_{отн.}$ от концентрации дифениленоксида в трех растворителях. Видно, во-первых, что соотношение это не остается постоянным в интервале концентраций 10^{-4} — 10^{-2} М/л ни для одного растворителя, а растет при увеличении концентрации раствора. Это свидетельствует о том, что число центров, ответственных за широкополосное поглощение, растет

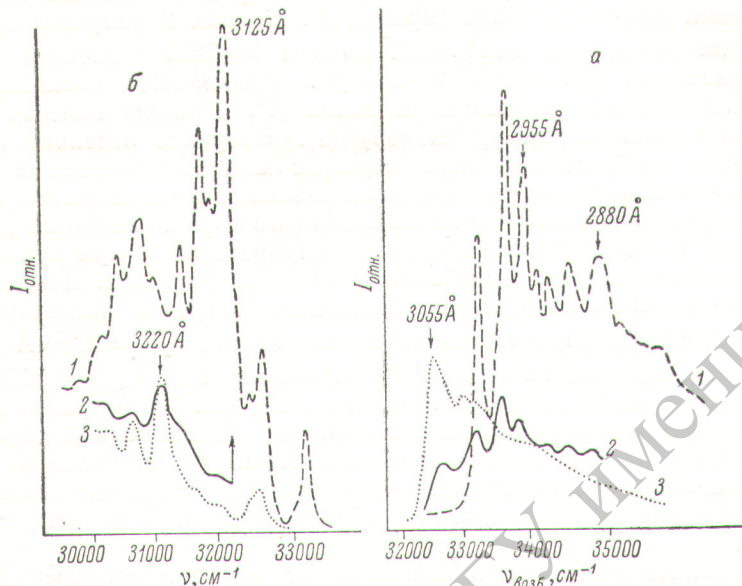


Рис. 2. Спектры раствора в н.-пентане $C=10^{-2}$ М/л (1 и 2) и микрокристаллов (3) дифениленоксида при 77° К.

а — спектры возбуждения флуоресценции при регистрации интенсивности: 1 — квазилинии $\lambda=3125$ Å, 2, 3 — диффузной полосы $\lambda=3220$ Å; б — спектры флуоресценции при монохроматическом возбуждении: 1 — $\lambda_{возб.}=2880$ Å, 2 — $\lambda_{возб.}=3055$ Å, 3 — $\lambda=2900$ Å. Спектры возбуждения и флуоресценции не исправлены на распределение интенсивности в спектре лампы и чувствительность ФЭУ.

быстрее с увеличением концентрации, чем число центров, дающих квазилинии. Это выполняется даже для дифениленоксида в н.-пентане (кривая 1), для которого отмечено почти одновременное появление квазилиний и широких полос. Во-вторых, для каждого растворителя можно указать концентрацию, при которой в спектре наблюдаются только квазилинии (н.-пентан — $8 \cdot 10^{-4}$ М/л, н.-гексан и н.-гептан — 10^{-4} М/л и ниже).

Таким образом, полученные результаты удастся объяснить, только предположив, что квазилинейчатый спектр и широкие полосы принадлежат разным центрам, образующимся при кристаллизации н.-парафинового раствора дифениленоксида.

При решении вопроса о природе поглощающих и излучающих центров важную информацию дает исследование спектров возбуждения люминесценции. Для получения спектров возбуждения были выбраны растворы дифениленоксида в н.-пентане, так как именно в этом растворителе, как уже отмечалось, наблюдается зависимость резкости спектров от концентрации. Исследование спектров возбуждения подтвердило, что в растворе

³ В работах [10, 11] была проведена лишь визуальная оценка, согласно которой относительная интенсивность указанных спектров не зависела от концентрации раствора.

можно выделить по крайней мере два излучающих (поглощающих) центра, которые спектрально проявляются независимо и между которыми отсутствует передача энергии. На рис. 2, а представлены спектры возбуждения флуоресценции дифениленоксида в н.-пентане $C=10^{-2}$ М/л (кривые 1 и 2) и спектр возбуждения флуоресценции микрокристаллов дифениленоксида (кривая 3) при 77° К. Вид спектров возбуждения совпадает со спектрами поглощения растворов и микрокристаллов. Кривая 1 получена при регистрации интенсивности квазилинии $\lambda=3125 \text{ \AA}$ спектра флуоресценции. Эта линия достаточно интенсивна и не совпадает по положению с диффузными полосами флуоресценции. Видно, что спектр возбуждения носит квазилинейчатый характер и отличается по виду и положению от спектра возбуждения микрокристалла (кривая 3). Кривая 2 получена при регистрации интенсивности диффузной полосы $\lambda=3220 \text{ \AA}$ спектра флуоресценции раствора. В спектре (2) присутствуют полосы, совпадающие по положению со спектром микрокристалла (3), а также полосы, соответствующие квазилинейчатому спектру (1). Получить отдельно в чистом виде спектр возбуждения флуоресценции микрокристаллов в растворе н.-пентана технически не удается из-за невозможности выделить регистрируемую диффузную полосу от квазилинии (это хорошо видно на рис. 2, б).

На рис. 2, б представлены спектры флуоресценции при монохроматическом возбуждении тех же объектов, что и на рис. 2, а. Использование монохроматического возбуждения позволяет получить раздельно квазилинейчатый спектр флуоресценции (кривая 1) при $\lambda_{\text{возб.}}=2880 \text{ \AA}$ и спектр флуоресценции агрегатов в растворе (кривая 2) при $\lambda_{\text{возб.}}=3055 \text{ \AA}$, т. е. в начальную полосу диффузного спектра. Кривая 3 представляет спектр флуоресценции микрокристаллов. Видно, что кривые 2 и 3 хорошо совпадают друг с другом. Таким образом, центры, ответственные за диффузное поглощение «псевдокристаллического» типа [10, 11] представляют собой микрокристаллы дифениленоксида, образовавшиеся при замораживании раствора.

Проведенные исследования показали, что спектры соединений с бифенильной основой хорошо интерпретируются как спектры одиночных молекул и пространственно отделенных от них агрегатов. Выводы работ [10, 11] относительно модели одного поглощающего центра следует считать ошибочными.

Авторы искренне благодарят И. С. Осадько за обсуждение данной работы и ценные советы.

Литература

- [1] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 71, 215, 1960.
- [2] Т. Н. Болотникова. Опт. и спектр., 7, 44, 1959.
- [3] Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, В. И. Глядко́вский. Опт. и спектр., 24, 52, 1968.
- [4] Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, Т. М. Наумова, А. И. Оглоблина, В. И. Глядко́вский. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1471, 1968.
- [5] Т. Н. Болотникова, Ф. И. Гуров. Опт. и спектр., 28, 182, 1970.
- [6] Т. Н. Болотникова, Ю. И. Глушков. Опт. и спектр., 28, 1138, 1970.
- [7] N. J. Ostapenko, M. T. Shpak. Phys. Stat. Sol., 36, 515, 1969.
- [8] И. С. Осадько. ФТТ, 11, 441, 1969.
- [9] В. И. Сугаков. Опт. и спектр., 21, 574, 1966.
- [10] Л. А. Нахимовская. Опт. и спектр., 24, 207, 1968; Изв. АН СССР сер. физ., 32, 1521, 1968.
- [11] Л. А. Нахимовская, Л. А. Мишина, Г. В. Клещев. Изв. АН СССР сер. физ., 34, 1370, 1970.
- [12] В. И. Глядко́вский, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова. Опт. и спектр., 23, 407, 1967.
- [13] Ю. И. Чекалинская. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1395, 1958.
- [14] Г. М. Свищев. Опт. и спектр., 17, 78, 1964.