

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ЦЕНТРОВ КВАЗИЛИНЕЙЧАТОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В ЗАМОРОЖЕННЫХ Н.-ПАРАФИНОВЫХ РАСТВОРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II. О ПРОСТРАНСТВЕННОМ РАЗДЕЛЕНИИ ТИПОВ ЦЕНТРОВ

Л. А. Мишина и Л. А. Нахимовская

Исследовалось влияние различных условий охлаждения н.-гексановых растворов фенантрена с малыми добавками антрацена при концентрации 10^{-5} моль/моль на собственную флуоресценцию фенантрена и сенсibilизированную флуоресценцию антрацена. Показано, что вариации условий приготовления образцов не позволяют отделить квазилинейчатый спектр фенантрена от псевдокристаллического. Полученные результаты обсуждаются в связи с вопросом о природе центров, образующихся в замороженных н.-парафиновых растворах.

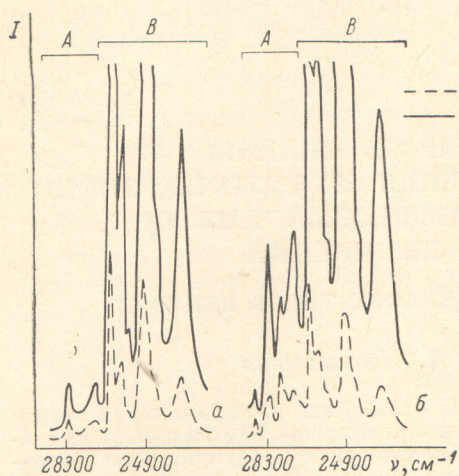
В работах [1-3] исследованы некоторые двухкомпонентные системы ароматическая молекула — нормальный парафин, в которых квазилинейчатые спектры поглощения сопровождаются системой полос псевдокристаллического характера.¹ Предполагается, что за оба типа спектров ответственен один и тот же центр — метастабильные сегрегации из молекул растворенного вещества, которые образуются в условиях быстрой кристаллизации раствора. Коллективным возбуждениям в сегрегации соответствуют псевдокристаллические спектры, а локальным возбуждениям — квазилинейчатые спектры. Из такого предположения следует, что псевдокристаллический спектр не может быть получен отдельно от квазилинейчатого. Поэтому представляет интерес экспериментальное изучение возможности раздельного получения этих двух типов спектров. Необходимо отметить, что кроме псевдокристаллического спектра в замороженных н.-парафиновых растворах при определенных условиях фиксируются спектры микрокристаллов растворенного вещества [3, 5-7]. В работах [8-10] предложены методики, позволяющие получить раздельно квазилинейчатые спектры флуоресценции и спектры «кристаллического» характера, однако авторы не анализируют, какие спектры отделены от квазилинейчатого — спектры микрокристаллов или псевдокристаллические спектры. По данным [1-3], спектры собственной флуоресценции, соответствующие псевдокристаллическим спектрам поглощения, не удалось зафиксировать, однако наблюдалась передача энергии с коллективных уровней упомянутых выше сегрегаций на дополнительно вводимую примесь. В связи с этим в данной работе с целью выявления возможности разделения квазилинейчатого и псевдокристаллического спектров наряду с собственной исследовалась сенсibilизированная флуоресценция примеси.

В качестве объекта исследования нами выбран фенантрен в н.-гексане (концентрация 10^{-2} моль/л), антрацен вводился как дополнительная примесь (концентрация 10^{-5} моль/моль по отношению к фенантрону).

¹ Особенности этой системы полос рассмотрены в [1, 3, 4]. В дальнейшем для краткости систему полос псевдокристаллического характера мы будем называть псевдокристаллическим спектром.

Спектры собственной флуоресценции фенантрена и сенсibilизированной флуоресценции антрацена при различных условиях охлаждения регистрировались при 77° К на установке, собранной на основе двух монохроматоров. Приемником излучения служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-39А.

В спектре поглощения быстрозамороженного н.-гексанового раствора фенантрена полосы псевдокристаллического характера сопровождают



Спектры флуоресценции замороженного н.-гексанового раствора фенантрена концентрации 10^{-2} моль/л с добавкой антрацена 10^{-5} моль/моль и различной скоростью охлаждения.

а — 10^{-2} град./сек., б — 0.5—1.0 град./сек.; А — область собственной флуоресценции фенантрена, В — область сенсibilизированной флуоресценции антрацена; 1 — при возбуждении $\lambda=280$ нм, 2 — при возбуждении $\lambda=325$ нм.

рисунком, а). Вычислялось отношение пиковой интенсивности флуоресценции антрацена ($\nu=23\,260 \pm 50$ см $^{-1}$) при возбуждении $\lambda=325$ нм к таковой при возбуждении $\lambda=280$ нм I^{325}/I^{280} при различных условиях приготовления образцов. Результаты приведены в таблице.

При средних скоростях охлаждения (0.5—1 град./сек.) отношение интенсивностей свечения антрацена при возбуждении $\lambda=325$ нм к таковой при $\lambda=280$ нм заметно увеличивается (см. таблицу и рисунок, б).

Условия приготовления образцов	I^{325}/I^{280}
Медленное охлаждение, 10^{-2} град./сек.	4.5 ± 0.5
Средняя скорость охлаждения от 0.5 до 1.0 град./сек.	от 6.0 до 9.0
По методике [8] {	5.0
	10.0

Возрастания отношения интенсивностей происходит вследствие того, что на примесное свечение микрокристаллов накладывается примесное свечение сегрегаций, которое наблюдается только при возбуждении $\lambda=325$ нм. Отмеченное возрастание наблюдается только в образцах, для которых одновременно фиксируется квазилинейчатый спектр, т. е. получить примесное свечение сегрегаций отдельно от квазилинейчатого спектра фенантрена путем вариации скорости охлаждения не удается.

Для образцов, приготовленных по методике, описанной в [8], регистрировались спектры флуоресценции с поверхности образца и внутреннего слоя. При возбуждении флуоресценции с поверхности образца наблюдается собственная флуоресценция микрокристаллов, при этом квазилинейчатая флуоресценция фенантрена не фиксируется и отношение интенсивностей свечения антрацена при возбуждении $\lambda=325$ и 280 нм близко к таковому для образца, полученного при медленном охлаждении раствора (см. таблицу), что указывает на образование в этой части кюветы микрокристаллов фенантрена.² Для внутреннего слоя наряду с примесным свечением фиксируется квазилинейчатая флуоресценция фенантрена и отношение интенсивностей примесной флуоресценции возрастает в два раза (см. таблицу), что, по-видимому, обусловлено вкладом примесного свечения сегрегаций. Следовательно, и по этой методике не удастся отделить псевдокристаллический спектр фенантрена от квазилинейчатого, что в совокупности с другими экспериментальными фактами [1-4], по-видимому, подтверждает принадлежность обоих типов спектров одному и тому же центру.

Литература

- [1] Л. А. Нахимовская, Л. Н. Устюгова, Н. С. Проскуракова. УФЖ, 15, 268, 1971.
- [2] Л. А. Нахимовская. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1521, 1968.
- [3] Л. А. Нахимовская. Автореф. канд. дисс., Киев, 1968.
- [4] Г. В. Клещев, А. И. Лямаев, Л. А. Мишина, Л. А. Нахимовская. Опт. и спектр., 36, 85, 1974.
- [5] В. И. Глядкоцкий, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова. Опт. и спектр., 23, 407, 1967.
- [6] С. Pfister. J. Chim. Phys., 67, 418, 1970.
- [7] Л. А. Нахимовская, Г. В. Гобов. Ж. прикл. спектр., 7, 731, 1967.
- [8] Ф. И. Гуров, Т. Н. Болотникова. Опт. и спектр., 28, 182, 1970.
- [9] Т. Н. Болотникова, Ю. И. Глушков. Опт. и спектр., 23, 1139, 1970.
- [10] Ю. И. Глушков, Б. М. Яворский, В. А. Ганин. Опт. и спектр., 31, 82, 1971.
- [11] А. С. Крочук, Е. В. Смишко. Тез. докл. республиканской конф. по молекулярной спектр., часть 1, стр. 5. Изд. «Наукова думка», Киев, 1972.

Поступило в Редакцию 17 февраля 1972 г.