

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ НАФТАЛИНА, ПОВЕРХНОСТЬ КОТОРЫХ ВОЗМУЩЕНА ПРИМЕСЯМИ

В. К. Кравец, В. И. Мельник и М. Т. Шпак

В работе изучено влияние примесных молекул, находящихся на поверхности кристаллов нафталина, на его спектры флуоресценции. Показано, что напыление примесных молекул (индол, тионафтен) на поверхность кристаллов нафталина приводит к появлению при $T=4.2^\circ\text{K}$ спектров флуоресценции с набором колебательных интервалов, соответствующих частотам внутримолекулярных колебаний нафталина (чистый кристаллический нафталин при этой температуре не флуоресцирует). По сравнению с аналогичными по колебательной структуре спектрами, возникающими при внедрении тех же примесей в объем кристаллической решетки, наблюдаемые спектры смещены в длинноволновую область на 57 и 31 см^{-1} для тионафтена и индола соответственно. Полуширина полос в спектрах флуоресценции в случае примесей на поверхности кристалла на порядок величины больше, чем соответствующие полосы в спектрах кристаллов с примесями, внедренными в объем матрицы. Измерения в поляризованном свете показали, что спектры флуоресценции в обоих случаях поляризованы преимущественно по b -направлению, причем с различным поляризационным отношением при нахождении примеси на поверхности и в объеме кристалла.

В электронных спектрах примесных молекулярных кристаллов наряду с экситонными и чисто примесными состояниями в ряде случаев могут возникать дополнительные серии полос, интервалы между которыми равны частотам внутримолекулярных колебаний матрицы. Первоначальное качественное объяснение этого явления с точки зрения деформированных молекул основного вещества, находящихся вблизи примесей [1, 2], нашло затем вполне удовлетворительную трактовку в рамках теории локальных экситонных состояний [3, 4]. В области синглетных состояний кристалла-растворителя локальные экситонные (дефектные) состояния изучены по спектрам синглет-синглетного поглощения и флуоресценции примесных кристаллов бензола [5], нафталина [6], антрацена [7].

Несколько позже аналогичное явление наблюдалось в спектрах флуоресценции примесных кристаллов нафталина [8, 9]. Его особенность состоит в том, что при 4.2°K под действием некоторых примесей возникает спектр флуоресценции нафталина (чистый кристаллический нафталин не флуоресцирует), смещенный в длинноволновую область по отношению к 0—0-полосе синглет-триплетного поглощения кристаллического нафталина (21 209 см^{-1}) [10].

В упомянутых выше исследованиях использовались кристаллы с примесными молекулами, внедренными в объем кристаллической решетки. Интересным является вопрос о влиянии на спектральные свойства и энергетическую структуру молекулярных кристаллов примесей, находящихся на их поверхности. Этому вопросу посвящено относительно небольшое количество как теоретических [11, 12], так и экспериментальных работ [13, 14]. В [11] рассмотрено поглощение света примесями, расположенными непосредственно на поверхности кристалла, и показано, что с приближением уровня приповерхностной примеси ко дну зоны поляризационное отношение увеличивается по линейному, а не по квадратичному закону и зависит от ширины ближайшей зоны.

Различным аспектам поверхностных экситонных состояний в молекулярных кристаллах посвящена работа [12], в которой, в частности, рассмотрен вопрос о сдвиге зоны поверхностных экситонов вследствие нанесения на поверхность кристалла нерегулярно расположенных молекул.

В экспериментальных работах [13, 14] изучено влияние примесей, находящихся на поверхности кристаллов нафталина и антрацена, на их спектры экситонной флуоресценции. В [14] показано, что нанесение некоторых примесных молекул на поверхность кристалла антрацена приводит к качественно аналогичным результатам (появлению в кристалле локальных уровней ниже дна экситонной зоны), которые имеют место при внедрении примесей в объем кристаллической решетки [7, 15].

По данным работы [13], в спектрах флуоресценции кристалла нафталина, поверхность которого граничит с кристаллическим лепестком индола, наблюдается серия полос с набором внутримолекулярных колебаний нафталина, расположенная с коротковолновой стороны от экситонной серии. Появление новой серии авторы [13] связывают с излучательными переходами с возбужденных поверхностных состояний кристалла нафталина.

Нами изучено влияние примесных молекул индола и тионафтена, находящихся на поверхности кристаллов нафталина, на его спектры флуоресценции. Исследование проводилось на свободных монокристаллических лепестках нафталина, выращенных методом сублимации, а также на поликристаллах, на поверхность которых напылялась примесь. Напыление осуществлялось путем выдерживания кристаллических образцов нафталина в парах соответствующих примесей.

Спектры флуоресценции как в естественном, так и в поляризованном свете ($T=4.2^\circ\text{K}$) получены на спектрографе ИСП-51. Микрофотограммы спектров записаны на приборе МФ-4. Нафталин очищался методом зонной плавки (свыше 100 зон). Критерием чистоты служило отсутствие флуоресценции кристаллического нафталина при температуре жидкого гелия.

Было обнаружено, что напыление тионафтена либо индола на кристаллы нафталина вызывает появление довольно интенсивных спектров флуоресценции с максимумами полос чисто электронных переходов около 21 103 и 21 065 см^{-1} соответственно (см. рисунок). Существенно подчеркнуть, что наблюдаемые спектры флуоресценции принадлежат кристаллу нафталина, о чем свидетельствует наличие в спектрах колебательных интервалов, соответствующих частотам внутримолекулярных колебаний нафталина. Полуширина полос составляет $\sim 100 \text{ см}^{-1}$.

В условиях нашего опыта время напыления примесей на кристаллы нафталина, необходимое для получения фиксируемых спектров флуоресценции, составляло 2—4 мин. При меньших временах напыления указанные спектры флуоресценции не наблюдались, а при больших (до нескольких часов) — увеличивалась только их интенсивность. Не возникало также заметных изменений в спектрах соответствующих кристаллов при их хранении на воздухе в течение нескольких часов (до 20). Идентичные спектры наблюдались и в случае, когда поверхность монокристалла нафталина находилась в оптическом контакте с пленками примесей.

При внедрении молекул примеси в объем кристаллической решетки, что достигалось путем расплавления между кварцевыми пластинами кристаллов с находящейся на них напыленной примесью, первоначальный спектр полностью исчезает. Возникающие при этом спектры флуоресценции с тем же набором колебательных частот смещены в коротковолновую область по сравнению с предыдущим спектром на 57 см^{-1} для тионафтена и на 31 см^{-1} для индола (см. рисунок и таблицу). Полуширина полос составляет около 10 см^{-1} .

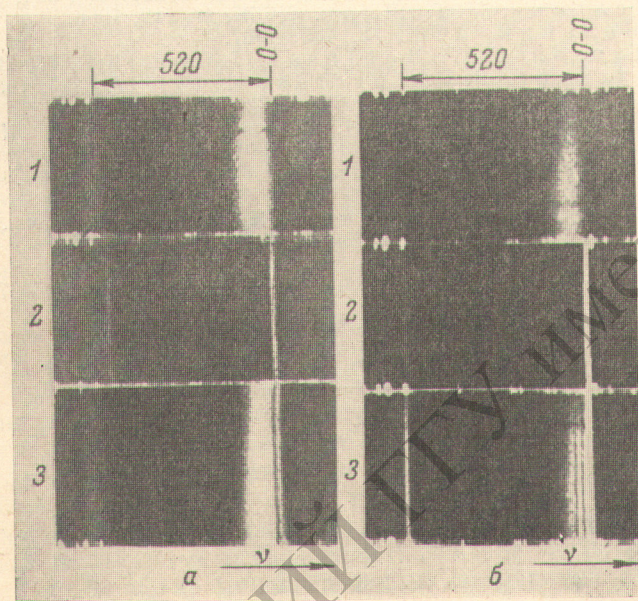
Напыление примеси на кристаллы нафталина, уже содержащие эту примесь в объеме, приводило к появлению одновременно **обоих спектров**.

Значения максимумов полос и поляризационных отношений чисто электронных переходов в спектрах фосфоресценции кристаллов нафталина с примесями на поверхности и в объеме

Примесь	Примесь на поверхности		Примесь в объеме	
	ν , см ⁻¹	$I_{\parallel b}/I_{\perp b}$	ν , см ⁻¹	$I_{\parallel b}/I_{\perp b}$
Тионафтен	21103	3.3	21160 *	2.3
Индол	21065	2.2	21096	2.0

* Эта величина в пределах ошибок измерений совпадает с данными [19].

Причем расстояние между максимумами 0—0-полос в спектрах фосфоресценции кристаллов с примесями в объеме и на поверхности, как уже отмечалось выше, меньше для примеси, дефектные уровни которой рас-



Начальные участки спектров фосфоресценции кристаллов нафталина с примесями тионафтена (а) и индола (б) ($T=4.2^\circ\text{K}$).

1 — кристалл с примесью на поверхности; 2 — образец (1) предварительно расплавлен; 3 — образец (2) с примесью на поверхности.

положены дальше от зоны триплетных экситонов в кристалле нафталина.

Исследование в поляризованном свете спектров фосфоресценции монокристаллов нафталина с напыленными на их поверхность примесями, а также с примесями в объеме кристалла показало, что в обоих случаях спектры фосфоресценции поляризованы преимущественно по b -направлению. В таблице приведены значения поляризационных отношений $I_{\parallel b}/I_{\perp b}$ для 0—0-полос в соответствующих спектрах фосфоресценции. Обращает на себя внимание различие в значениях поляризационного отношения спектров «поверхностных» и «объемных» дефектов, обусловленных одной и той же примесью. Кроме того, видно, что это различие меньше для более удаленных от зоны триплетных экситонов дефектных уровней.

Одним из возможных объяснений наличия двух идентичных по колебательной структуре, но несколько смещенных друг относительно друга в шкале частот и отличающихся шириной полос спектров при нанесении примеси на поверхность кристалла и при внедрении ее в объем могло

быть предположение о двух различных примесных центрах, реализующихся на поверхности и в объеме кристалла. Казалось бы, что при этих условиях должно наблюдаться изменение в положении спектра и ширине его полос по мере напыления вещества на поверхность кристалла. Такие изменения не были обнаружены.

Для выяснения природы спектров флюоресценции кристаллов нафталина с примесями, находящимися на их поверхности, авторы предполагают провести дальнейшие исследования.

Литература

- [1] М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет. Опт. и спектр., Сб. 1, 110, 1963.
- [2] Н. М. Малыгина, М. Т. Шпак. УФЖ, 9, 991, 1964.
- [3] В. И. Сугаков. Опт. и спектр., 21, 574, 1966; 28, 695, 1970.
- [4] И. С. Осадько. УФЖ, 13, 1292, 1968; ФТТ, 11, 441, 1969.
- [5] Н. И. Остапенко, М. Т. Шпак. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1390, 1968.
- [6] Н. И. Остапенко, М. Т. Шпак. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 552, 1970.
- [7] М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет. Опт. и спектр., 17, 694, 1964.
- [8] В. И. Мельник, М. Т. Шпак. УФЖ, 11, 919, 1966.
- [9] В. И. Мельник. УФЖ, 12, 425, 1967.
- [10] D. M. Hanson, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 43, 4174, 1965.
- [11] В. И. Сугаков, В. И. Товстенко. ФТТ, 11, 1425, 1969.
- [12] В. И. Сугаков. ФТТ, 14, 1977, 1972.
- [13] А. В. Меленевская, Н. И. Остапенко, М. Т. Шпак. Опт. и спектр., 33, 592, 1972.
- [14] В. А. Лисовенко, И. А. Самойлова, М. Т. Шпак. Опт. и спектр., 32, 735, 1972.
- [15] В. А. Лисовенко, М. Т. Шпак. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1304, 1965.
- [16] H. Port, H. C. Wolf. Zs. Naturforsch., 23a, 315, 1968.

Поступило в Редакцию 27 июля 1973