

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	2
1. Аналитические аспекты эффекта Шпольского.....	4
1.1. Эффект Шпольского и физическая природа квазилинейчатых спектров люминесценции.....	4
1.2. Особенности квазилинейчатых спектров.....	8
1.3. Квазилинейчатые спектры как метод анализа сложных органических смесей.....	20
2. Объекты и методика исследования.....	34
2.1. Объекты исследования.....	34
2.2. Методика исследования.....	39
2.3. Методики кинетических экспериментов.....	Ошибка! Закладка не определена.
3. Влияние фотопревращения примесных центров на формирование квазилинейчатых спектров люминесценции.....	47
3.1. Фотопревращение ПАУ в системах Шпольского.....	47
3.2. Методы улучшения структуры спектров.....	54
Заключение.....	60
Список литературы.....	61

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных физических задач является изучение и разработка методов, анализа техногенных и природных органических продуктов сложных соединений. Источником информации является электронно-колебательные спектры молекул об их строении и свойствах. Электронные спектры оказываются наиболее чувствительными к различного рода внутримолекулярным и межмолекулярным взаимодействиям и служат ценным средством исследования взаимодействия молекул с окружающей средой. Следующим шагом в использовании метода люминесцентного анализа был в 1952 г., когда Э. В. Шпольский и его сотрудники Л. А. Климова и А. А. Ильина произвели открытие возникновения существенной тонкой квазилинейчатой структуры в растворителях при низких температурах сложных органических соединений.

Квазилинейчатые спектры имеют возможность распознать частоты колебаний в возбужденном так и в основном состоянии, все благодаря прекрасно колебательной структуре. Данные спектры имеют прекрасно выраженную индивидуальность. Они различны для близких по строению и даже изомерных молекул. Квазилинейчатые спектры позволяют исследовать физические и химические свойства так же структуру индивидуальных сложных органических соединений; процессы фотохимии органические соединения; канцерогенные соединения.

Цель исследования заключалась в исследовании и изучении фотореакций в смесях сложных органических соединений по данным квазилинейчатых спектров. Для этого были поставлены для решения следующие задачи:

- эффект Шпольского

- физическая природа квазилинейчатых спектров люминесценции
- квазилинейчатые спектры как метод анализа сложных органических смесей
- особенности квазилинейчатых спектров
- фотопревращение ПАУ в системах Шпольского
- методика улучшения структуры спектра

1. Аналитические аспекты эффекта Шпольского

1.1. Эффект Шпольского и физическая природа квазилинейчатых спектров люминесценции

В обычных условиях – при комнатной температуре и при использовании немонахроматических источников света – оптические спектры сложных органических соединений представляют собой широкие полосы, из которых практически не возможно извлечь информацию о строении молекул, параметрах внутри- и межмолекулярных взаимодействий[1]. Шпольским Э.В. и его сотрудниками в Климовой Л.А. и Ильиной А.А. в 1952 году был обнаружен эффект возникновения квазилинейчатых электронно-колебательных спектров сложных органических соединений[2]. Этот самый эффект добивается выборкой растворителей и растворением в растворителе и следовательно замораживанием до и ниже температуры 77,4 К. Физическая структура метода, в, внедрении наблюдаемой молекулы в кристаллическую решетку избранной матрицы, в момент нахождения при низких температурах, в данном состоянии применяется вид «ориентированного газа». В данном состоянии молекулы в результате нейтральности растворителя и низкой температуры лишены возможности взаимодействия, а также между молекулами большие расстояния, молекулы скованны и свободное вращение невозможно. Благодаря этому пропадает сильное размытие спектра, следовательно, проявляются электронные и колебательное состояние молекулы[3].

Требования к растворителю: во первых, оптически прозрачным в области поглощения и излучения внедрённой молекулы, во-вторых, нейтральным к данной молекуле, в-третьих, при понижении температуры легко кристаллизоваться. Данным требованиям прекрасно соответствуют класс нормальных парафиновых углеводородов от н.-пентана до н.-декана[4]. С

1967 года на протяжении пяти лет огромное внимание уделялась как и в советском пространстве так и зарубежных странах вопросу физического смысла эффекта Шпольского. В многих случаях, проходило подтверждение пригодности системам Шпольского теорию оптической бесфононных переходов в примесных кристаллах. Так же было доказано, что узкие линии в спектрах Шпольского имеют все признаки бесфононных линий так же оптическими аналогиями резонансных мессбауэровских γ -линий. Детализированное измерение ширины, формы, интенсивности линий в спектрах Шпольского и температурной зависимости дали возможность получить нужную информацию о характере электрон-фононного взаимодействия в молекулярных кристаллах.

Доказано что в случае нахождения, частоты колебания атомов молекулы из квазилинейчатых спектров и найденные из множества колебательных спектров, с большой вероятностью и точностью данные частоты будут совпадать. Следовательно, идеальное подтверждение до тонких деталей приобрела модель невозмущенных молекул, по отношению состава, состоящего из тяжелых ядер. Для истолкования спектра необходимо учитывать закрепление исследуемой молекулы в решетки влияние на частоты колебания ядер, так же учитывать воздействие решетки хозяина на внедренную молекулу примеси. Это влияние проявляется в смещении всего спектра на $150-200 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром свободных молекул газа, т.е. на величину равной ван-дер-ваальсовый связи. Следовательно, механизм возникновения квазилинейчатого спектров во всей полноте становится чрезвычайно интересной проблемой физики твердого тела.

В круг растворителей, соответствующих вышеуказанным требованиям, внушительно увеличился, в редких случаях в данный круг входят такие растворители как дибензиламиноэтанол, а так же высшие спирты. При помещении исследуемой молекулы в кристаллическую решетку, решетка будет для молекулы жесткой матрицей, молекулы помещаются без видимой

изменения, но и получают малую свободу[5]. Так же было выявлено, при сборе линейной структуры (нафталин и т.д.) требуется схожесть линейчатых размеров примеси а также растворителя[6,7], а вот для сложных молекулярных соединений данная необходимость не является необходимой[8,9].

Подтверждено, что спектры Шпольского являются электронно-колебательными спектрами с отличным разрешением колебательными структурами. Ширина квазилиний достигает $5-20 \text{ см}^{-1}$ при $t=77,4 \text{ K}$ и $n_{put}=4,2 \text{ K} 1-3 \text{ см}^{-1}$, а спектры люминисценции и поглощение аналогичных растворов при $t=298 \text{ K}$ заключаются исключительно из широких квазилиний $200-1000 \text{ см}^{-1}$ [10,11].

Возможность проявления узких линий в спектрах при 77 K н.-парафиновые растворы для этого необходимо проявить аналогию меж проявлением в твердом кристаллическом состоянии линий с натуральной шириной в эффекте Массбауэра и меж узкими линиями в оптическом квазилинейчатом спектре эффекта Шпольского и утверждение возможности бесфононных электронных переходов, в следствии, проявляются в спектре узкие бесфононные линии, данная работа проведена в работах Ребане К.К. и Трифонов К.Д.. В работе Персонова Р.И., Осадько И.С. указано что при узкой бесфононной линией, возникают при скачке от рождения или уничтожения фонов матрицы, возникаю в спектре фононные крылья, это же было подтверждено в работах Ребане К.К., Хижняков В.В..

Особенности спектра такие как ширина линий или же мультиплетная структура зависят вида матрицы и вариации ее образования. Ширина линий в квазилинейчатых спектра при достижении 4 K , приравняется к паре обратных сантиметров, взаимное расположение исключительно индивидуальное для каждого исследуемых соединений, характеризуется частотами нормальных колебаний, а также энергией электронных уровней

молекул. Данные выводы были подтверждены работой Эдуарда Владимировича, в Институте физических проблем АН СССР.

Анализ проявления диффузных электронно-колебательных и дискретных спектров сложных соединений многоатомных молекул. Так же изучение узких линий и определенных уровней в примесных молекулах кристалла приняло вид изучения электро-фононных взаимодействий. Эти обе стороны имеют важное научное и прикладное значение эффекта Шпольского и квазилинейчатых спектров

Эффект Шпольского предоставляет, неизвестные ранее пути изучения неизвестные иным спектроскопическим методам в изучении свойств органических молекул их старение. Спектр дает возможность изучения, и исследовать с высокой точностью всевозможные проявления тонких внутренних и межмолекулярных взаимодействий, а так же выявить концепцию колебательных и электронных уровней сложных молекул.

Благодаря квазилинейчатым спектрам тонкой структуры можно установить точно более двух сотен сложных органических соединений, а так же положение колебательных и электронных молекул. Воздействие межмолекулярных полей к большой восприимчивости квазилинейчатых спектров преподносит способ обнаружения невероятно тонких эффектов. Выявлена вибрационная структура возбужденного и основного состояния, это почти нельзя выполнить в инфракрасном спектре поглощения так же в спектре комбинационного рассеяния. Во многих молекулах присутствует воздействие на электронно-колебательные спектры водородной связи, воздействие характеристики и расположения заселителей на систему энергетических уровней молекулы и т.д.

Узкий линейная состав спектров предугадывает отнюдь не только лишь их необычную специфику и отличает в том числе близкие по составу молекул, кроме того и интенсивность линии. Установлено в результате узких

линий есть сжатие обычных широких линий. Данные свойства носят абсолютно практическую ценность спектров Шпольского как способ количественного анализа индивидуальных веществ, в сложных соединениях. Чувствительность метода поиска персональных органических соединений по спектрам характерна 10^{-11} г на 1 мл раствора, что превышает возможности других методов спектрального анализа.

Все выше упомянутые методы изучения квазилинейчатых спектров широко применяются для нахождения мельчайших групп органического вещества в грунтах различных горных массивов, подземных ископаемых, метеоритах, мельчайших примесей ароматических соединений. Эффект Шпольского нашел важные применения при исследовании ряда проблем физики твердого тела.

Начиная с момента открытия и вплоть до настоящего времени эффект Шпольского и матрицы Шпольского получили широкое распространение в научных исследованиях[12,13]. Дело в том, что такие спектры имеют хорошо развитую колебательную структуру, что позволяет определить частоты колебания молекулы в основном и возбужденных состояниях, и таким образом, исследовать структуру, фотофизические, фотохимические и физико-химические свойства сложных органических соединений.

1.2. Особенности квазилинейчатых спектров

В работах Прихотько А.Ф. и Шпака М.Т. в показано, когда мощное электронно-фононные взаимодействия ведут к разрушению энергетических уровней, так одинокие полосы притягиваются в широкую линию, она сохраняет целостность вплоть до низких температур при заморозке. В случае нормальных ароматических углеводородов толона а так же и стильбена, при изучении в виде чистых кристаллов они сохраняют целостность вдоль до 20 К.

Необычные спектры постоянно проявляются в сложных веществах в кристаллическом состоянии. Данные спектры характерны тем, что решены схожести со спектром поглощения и много перемещается в красную часть спектра, кристаллическом состоянии спектр флуоресценции целиком теряет структуру, так как в растворах при небольших концентрациях спектры поглощения и люминесценции обладают некой структурой и вероятно выполняют правило зеркальной симметрии. Отметим что данные спектры относят к «резонансным димерам», появившимся в момент возбужденного состояния, в то время как схожие переходы зависят от переноса электрона.

Сокращение расстояния меж излучающими молекулами обязано привести к большому сокращению размывания спектра или же уменьшить вероятность появления аномального спектра. Если же, останется тоже самое положение молекул во всей кристаллической решетке или, первоначальное количество избранных положений (перпендикулярных), то вероятней всего проявится неискаженный либо слабо искаженный спектр. Подобную ситуацию можно воспроизвести, внедрив поглощающие либо же излучающие молекулы в чужеродную кристаллическую решетку, которая должна подходить по требованиям. Перечислим требования, к которым должна удовлетворять кристаллическая решетка. Во-первых, должно иметь слабую связь с молекулами излучения. Во-вторых, матрица должна быть жесткой, так как молекулы должны внедряться без деформации, и молекула должна быть ограничена в свободе, для фиксации в строгом положении. В-третьих, кристаллическая решетка должна иметь прозрачные свойства в точках внедренных молекул. Конечно, найти подходящие матрицы индивидуально для каждой молекулы трудно, но в случае удачи, вероятнее всего, молекулы образуют систему, для которой применима модель «ориентированного газа».

Легче всего воспроизвести данные условия ориентированного газа способом изоморфного обмена между определенными молекулами

кристалла-растворителя и молекулами исследуемого нами вещества. По причине условий изоморфизма, матрица и активатор должны иметь схожесть по составу, по структуре и химическими свойствами соответствовать требованиям представлению о изоморфизме. Сидманом и Мак-Клюром было установлено экспериментальное удовлетворение требованием изоморфизма, а так же условия ориентированного газа в смешанных кристаллах ароматических углеводородов, для двух-трех пар вещества, в том числе дурол (симметричный тетраметилбензол) с внедренным в него нафталином. Во предыдущих случаях было установлено, что в подходящей обстановке внедренные молекулы действительно ведут себя как ориентированный газ и, выдают близкие к линейчатым спектрам. Явно видно, что в случаях, когда установлена задача изучения спектра молекул в состояниях, а механизм молекулярного поглощения света кристаллом (представляет большой интерес), данный метод смешанных кристаллов имеет огромное преобладание перед изучением чистых кристаллов. Большие ограничения несет за собой использование в роли кристалла-хозяина вещества, вещество принадлежащие к одному и тому же классу соединений, что и исследуемое вещество. И так, выше перечисленные условия и требования сводят число вероятно подходящих пар веществ к единичным случаям. И все единичные пары веществ должны подчиняться двум жестким условиям: во-первых, кристаллическая решетка растворителя должны быть прозрачна во всей области, во-вторых, требования изоморфизма.

Более точна экспериментальная сводка фактов, данных и теоретических соображений об изоморфизме в связи со строении атомов и молекул, принадлежит Гримму и Вольфу[14]. Данная сводка, основным образом основана на данных на материале неорганических соединений; сводка прекрасно раскрывает преобладающую часть сложности явлений даже в сфере неорганических веществ, где условия порядком проще чем в случае органических веществ. Для простоты восприятия сформулированы два условия изоморфизма в «узком» и «широком» смысле.

В случае «изоморфизма в узком смысле слова», по Гримму, «Способность образования смешанных кристаллов определяется следующими тремя условиями:

1. химическое строение должно быть одинаково;
2. кристаллическая решетка должна быть одинакова;
3. атомные или ионные расстояния в кристалле должны быть близкими; требуемая степень близости зависит от температуры и типа связи».

В работах Мак-Клюра и Сидмана, а также Прихотько и Шпака удовлетворялись все три условия «изоморфизма в узком смысле» по Гримму. При органических соединениях, вероятность формирования примесных кристаллов вероятнее, гораздо более широких, нежели сформулированные Гриммом условия «изоморфизма в широком смысле».

Метод парафиновых растворов при низких температурах отличается простотой и эффективностью. Способы использования методы получения линейчатых спектров, весьма огромны, так как кристаллические парафины предоставляют матрицы с весьма большим набором размеров молекул. В таком случае «структурные спектры», но и аномальные спектры, проявляющиеся исключительно в кристаллическом состоянии континуум, разлагающиеся на спектры, в составе которых сотни линий «атомной» ширины[15].

Когда вероятность получения методом линейчатых спектров широкого спектра веществ была доказана, необходимо было подтвердить, что данные спектры точно относятся к молекулам активаторов. Определение из состава спектра колебательных частот для определенного числа молекул, таких как бензол, нафталин, и т.д., для них колебательные частоты, даны из анализа колебательных спектров (инфракрасных и рамановских). Данная работа была проведена в лабораториях профессоров Пастейля и профессоров Руссе

и Бордо а так же Болотниковой Т.Н. Все профессора обнаружили невероятное совпадение частот, обоими направлениями. Это предоставляет не возможность применение спектров произведенных данным способом для определения колебательных частот нормального состояния, так же подтверждает что в системах присутствует «замороженный газ».

Таким образом производился анализ колебательных частот круга сложных органических соединений, относящихся к различным классам: полициклические конденсированные ароматические углеводороды, полиеновые и полифенильные цепочки, некоторые красители, ароматические альдегиды и кетоны и некие другие классы. Невероятными преобладанием этого метода над другими является, простота, малое количества вещества, нужное для проявления спектра (примерно 1 см^3 , а в случае необходимой концентрации кюветы вероятно меньше), большая точность, способность определения одновременно высоких частот, и малых частот.

Теперь о происхождении квазилинейчатых спектров. Назревает вопрос: почему данные нормальные парафины имеют столь невероятными свойствами с точки зрения спектроскопии. Одну из главных ролей имеет полная оптическая прозрачность вплоть до далекого ультрафиолетового диапазона, важную роль играет еще и химическая инертностью парафинов. Из рассмотренных выше работ видно, получаемые спектры порядком сильнее размыты, нежели спектры в парафиновых матрицах при той же температуре, и в условиях изучения спектров веществ (а так же бензола) в матрицах замороженных благородных газов (Ar, Kr, Xe) при 4,2 K [16].

В матрицах благородных газов спектры бензола проявляют большой сдвиг (до 500 см^{-1}) в различных матрицах. Абсолютно никакого схожего эффекта не присутствует в случае парафиновых матриц. Это и объясняет, что сечения низких температур с инертностью и прозрачностью нормальных парафинов мало для разъяснения великолепной резкости квазилинейчатых спектров так и сложных органических веществ.

Для подробного разбора механизма происхождения квазилинейчатых спектров, нужно знать присутствуют ли внедренные молекулы вещества при низкой температуре в парафиновой матрице в молекулярно-дисперсном состоянии и не проявляет ли себе оно (случае плохой растворимости) при замораживании в виде каких-либо агрегатов или даже микрокристалликов? Ответ на данный вопрос дается самим характером спектра люминесценции: буквально все рассматриваемые вещества дают спектр флуоресценции в кристаллическом состоянии практически до самых низких температур в виде указанного прежде континуума, на много сдвинутого длинноволновую сторону в отличие от дискретных линейчатых спектров, видимых парафиновых растворах при низкой температуре. Следовательно, что вещество (активатор) находится в парафиновой матрице в виде молекулярно-дисперсного твердого раствора. В данной ситуации нужно рассмотреть, какие характеристики молекулярной структуры нормальных парафинов которые дают возможность образование твердого раствора ароматического углеводорода, несмотря на отсутствие условий изоморфизма между растворителем и растворенным веществом.

Состоянии активаторов парафиновой матрице наиболее простые в том случае, когда активатором является молекула ароматического углеводорода с конденсированным «линейным» расположением бензольных ядер (нафталин, антрацен, нафтацен). Одно из требований «изоморфизма в широком смысле» (по Гримму), а именно схожесть размеров молекул активатора и матрицы - для этих систем приветствуется. В случае проявления линейчатого спектра с более узкими линиями, присутствует отличное согласие с одной стороны, от парафина, который дает превосходные условия для возникновения линейчатого спектра, с другой стороны, между размерами длинных осей молекул ароматики.

Спектр пентана улучшается по отношению к спектрам нафталина в гексане и в гептане из-за меньшей свободы геометрического расположения

молекул. Если же размеры молекул матрицы меньше размеров молекулы активатора, то улучшение спектра, явно, связано с искажением молекулы активатора. Например, имеется идентичное совпадение размеров молекул спектра гексана, со спектром антрацена в пентане, полосы которого размыты.

Несмотря на немалую разницу в кристаллической решетке, в структуре молекул и в их химических составах между молекулами ароматики и парафина имеются более глубокие черты соответствия. Структурный анализ линейной ароматики (нафталин, антрацен) обнаружил Робертсон, что и в этом случае размеры осей a и b остаются одинаковыми, а ось c увеличивается так же, как и у парафинов, на 2,5 Å с прибавлением каждого нового бензольного кольца ароматики. И так, между молекулами активатора и матрицы в тех случаях, когда квазилинейчатые спектры имеют наивысшее разрешение, является не только приближенное равенство длин, но и геометрическое подобие зигзагов «синморфизм».

Подобные формы могут сыграть ощутимую роль в формировании твердых растворов замещения, во-первых, синморфизм играет важную роль в формировании смешанного кристалла, так как он полезен при осуществлении основного принципа органической кристаллохимии - принципа «плотнейшей упаковки» о А. И. Китайгородский [17]. Во-вторых, это подтверждают работы Джузеппе Бруни, так же [18]. Джузеппе Бруни, лично, пользовался обратными соображениями. Бруни использовал постулат изготовления смешенного кристалла, для произведения выводов о структуре одного из числа совместных кристаллизирующихся соединений, в то время как структура другого была известна, основано все на том, что для внедрения в решетку инородной молекулы нужно подобие формы молекул синоморфизм. Бруни имел мужество отстаивать правильность своих выводов даже в тех случаях, когда они находились в противоречии с химическими данными.

Разбираясь, в особенностях спектров органических соединений в парафиновых матрицах при низких температурах. Во многих случаях связь внедряемой молекулы с решеткой растворителя невероятна, мала, что активатор можно рассматривать как ориентированный газ, в спектре кристаллическая матрица не производит изменений, так же проявляется небольшого смещения электронного перехода. В преобладающем числе событий, появляются сложности, состоящие из того, что в спектре появляются группы с близко расположенными линиями с разностями частот от 3-5 до нескольких десятков обратных сантиметров. Данные группы проявляются по всему спектру, расстояние остаётся неизменно, а условное название «мультиплеты». В элементарных вариациях таких как, у коронена, в состав групп входят пары линий-дублетов, в других случаях число компонент может быть значительно большим.

В тех случаях, когда резкий спектр является плодом нескольких растворителей, изображение спектра зависит от растворителя. В связи с интерпретацией дублетного спектра коронена Боуэн [19] высказал гипотезу, согласно которой сдвиг компонент мультиплета друг относительно друга обусловлено тем, что молекулы активатора могут фиксироваться в матрице в двух взаимно-перпендикулярных положениях. Эта гипотеза, однако, не в силах объяснить происхождение мультиплетов, состоящих из большого числа компонент (до 7—8 мм).

Проблема, связанная с дискретными вариациями представляет огромный интерес, с одной стороны от спектроскопии, с другой стороны если можно так выразиться тонкой структуры твердого тела.

В момент присутствия полиморфизма стремительное охлаждение до низких температур, вероятно, приведет к отвороченному существованию разных полиморфных форм в замершем растворителе и, зависит в какую форму попадет молекула активатора, где будет сдвиг ее энергии электронного перехода.

Нормальные парафины (и возможно длинноцепочечные органические молекулы) на самом деле являются полиморфными, как класс, это было подтверждено в работах Робертсона[20]. Полиморфизм, подтвержден как термическими данными, как и рентгеноструктурными, так и микроскопическими исследованиями, проявляется своеобразным путем. Имеется некая нормальная форма, в которой молекулы расположены таким образом, что длинные оси расположены перпендикулярно к прямоугольной ячейке, а период L в случае модификации, одинаков с длиной молекулы. Помимо этой нормальной формулы существует, как минимум, еще две формулы низкой симметрии (В и С, по Робертсону), в которых оси молекул направлены под постоянными небольшими углами к плоскости в которых периоды соответственно меньше. Так как, возможное число кристаллических форм данного вещества ограничивается двумя-тремя, эта также не дает полного объяснения числу компонент мультиплета, когда это число доходит до восьми.

В случае нормальных парафинов, важную роль имеет геометрия молекул и условия пространственного заполнения. Данные обусловлены тем, что применяемые парафины являются длинной цепочкой, основной скелет которой состоит из углеродных атомов, связанных ковалентными силами. Далее рассмотрим какими еще свойствами, кроме уже отмеченных, обладают подобные молекулы, и поискать среди этих свойств такие, которые могут объяснить различные особенности квазилинейчатых спектров, в частности их мультиплетную структуру.

Из круга свойств разберем в первую очередь характерную для длинных цепочечных молекул, способность образовывать поворотные изомеры, атомы которых соединены ординарными связями. Наблюдается ряд вероятных устойчивых форм, в которых одни части молекулы повернуты относительно других, данные формы находятся на с формой плоского зигзага. Поэтому потенциальная кривая молекулы по отношению к углу поворота

обнаруживает дискретный ряд минимумов. Явно, что подобные молекулы имеют идентичные составы, т.е. они являются изомерами, однако они, являются различными молекулами как конфигурации, так и потому, что их внутренняя энергия может различаться на величину порядка 1 ккал, т. е. около 0,05 ЭВ. Однако присутствие поворотного изомера вместо нормальной молекулы парафина в любом месте внутри решетки означает дефект решетки, и если вблизи этого дефектного места находится молекула активатора, она и будет подвержена действию локально измененного поля, которое в свою очередь может вызвать смещение электронного уровня.

Против выдвинуто возражение. Обычно считается, что поворотные изомеры существуют исключительно в жидком состоянии и газообразном, но в кристаллическом состоянии - как это обычно утверждается - должны существовать только (наиболее устойчивые) молекулы плоской формы. Основанием для такого утверждения служит то, что колебательный спектр (рамановский спектр или инфракрасный) одного и того же вещества в жидком и в кристаллическом состоянии обнаруживает различное число частот. В кристаллическом состоянии наблюдается меньшее число собственных частот, чем в жидком. Это и связывают с тем, что в кристаллическом состоянии существует только нормальная «плоская» форма молекулы, а в жидком - существуют поворотные изомеры.

В условиях охлаждения до низких температур все же возможно сохранение поворотных изомеров в твердом состоянии. В самом деле, процесс охлаждения до низких температур в стандартном случае производится с катастрофической (с точки зрения условий кристаллизации) быстротой в течение пары минут. Даже в долгих случаях, характеризующиеся как медленное замораживание, время едва ли достигает более 10 минут. При данных условиях вероятно сохранение в кристаллическом состоянии поворотных изомеров вследствие заморозки. Наконец, если учесть, что чувствительность электронно-колебательных спектров преобладает над

чувствительностью чисто колебательных инфракрасный и рамановских спектров на шесть-восемь порядков, то обычно приводимый аргумент об отсутствии поворотных изомеров в кристаллическом состоянии не убедительно. Напротив, можно избежать тот факт, поворотных изомер, метод квазилинейчатых спектров в кристаллических растворах имеет наибольшую чувствительность для их обнаружения.

При детальном изучении условий, в которых находится молекула активатора в парафиновой матрице при низких температурах, так необходимо учитывать особенность жидкостей, с максимальной отчетливостью действующей в случае нормальных парафинов и другие вариации цепочечных или стержнеобразных молекул. Например, высшие нормальные спирты, нормальные жирные кислоты. Имеется в виду называемую квазикристаллическую структуру жидкостей. В работах Френкеля Я.И. ясно показано свойства жидкости которое сближает ее с газом, а так не менее важно свойства жидкости, которые сближают ее с тверды телом. Стюарт Г.У. показал, что что дифракционные явления, наблюдаемые при прохождении рентгеновских лучей через жидкость, обозначены отсутствием в жидкости микрокристалликов, но упорядоченным пространственным расположением молекул. Рассматривая причины упорядоченного расположения молекул в жидкости, Стюарт уточняет, что одну из главных ролей играет форма молекулы. Так, если молекула имеет стержнеобразную или сигарообразную форму, возможность параллельной группировки молекул будет больше, нежели других, если продолговатые по форме молекулы оказываются расположенными параллельно. Эта параллельная ориентация стержнеобразных молекул была впоследствии подтверждена рядом других и притом весьма разнообразных явлений.

Однако во всем объеме жидкости отсутствует упорядоченное расположений молекул. По всему объему упорядоченные группы разбросаны по всему объему жидкость в определенных точках, тогда как области между

этим группами не будут такими упорядоченными. Упорядоченные группы молекул преимущественно цепочечной формы Стюарт называл «сиботактическими группами». В крайнем случае, особенно длинных цепочек сиботактические группы превращаются в «рои» макроскопических размеров, подчеркнуты своеобразные свойства так называемых жидких кристаллов и анизотропных жидкостей.

Существования ближнего порядка существенно подтверждает роль аномальных молекул парафинов поворотных изомеров в возникновении «мультиплетов». Однако, с одного края, наличие в жидкости высокоупорядоченных групп обладает существенным подтверждением как раз в случае цепочечных либо стержнеобразных молекул нормальных парафинов. Эта доказывает, что сиботактическая группа в случае парафинов состоит из длинных молекул, расположенных более или менее параллельно. Возможны две вариации параллельного расположения цепочечных молекул: молекулы могут располагаться наподобие спичек в коробке, одноименные концы расположены параллельно и водной плоскости, но концы их расположены случайно. Обе вариации различаются на рентгенограммах тем, что в первом случае появляются дополнительные дифракционные максимумы, соответствующие длине молекулы или удвоенной длине (в случае жирных кислот). Этому первому случаю как раз и соответствуют рентгенограммы нормальных парафинов в жидком состоянии.

Молекула органического активатора должна включаться в подобную группу. Таким образом, поворотные изомеры находятся среди молекул парафинов, имеются еще перед кристаллизацией в растворе некоторое число типов дискретных центров свечения, сохраняющихся при переходе в твердое состояние. Г. Шпонер подтвердила ранее сказанные слова с сотрудниками исследовала квазилинейчатый триплетсинглетный спектр молекул бензола в циклогексановой матрице, замороженной при 77 и 4° K[21].

Между тем большая чувствительность электронных переходов к условиям внешнего поля и чрезвычайная тонкость линий в наших линейчатых спектрах позволяют обнаруживать изменения на протяжении почти двух-трех молекулярных диаметров. Поэтому единственная проверка подобной гипотезы связана именно с использованием спектроскопических методов.

В случае если растворитель не дает тонкой структуры, то мультиплет заменяется широкой полосой. Но если к такому растворителю прибавить, хотя бы в небольшом числе, нормальный парафин с оптимальной длиной молекулы, в таком случае мгновенно выражается целый тонкоструктурный спектр. Это явление было использовано в работе Мюэля и Лакруа, посвященной разработке метода количественного анализа на 3,4-бензпирен при помощи квазилинейчатых спектров; добавление к циклогексану не более 10% нормального октана ведет к появлению квазилинейчатого спектра с высочайшей точностью воспроизведением мультиплетной структуры, характерной для замороженных октановых растворов. Более правдивое объяснение этого, на первый взгляд странного, факта состоит, в способности парафинов, в особенности с такой длинной цепочкой, как у октана, образовывать сиботактические группы, куда и включаются молекулы активатора.

Это направляет на идею о способности применения молекул активаторов в качестве умышленно вводимых индикаторов, или зондов, позволяющих заметным способом выявлять тонкие изменения либо дефекты внутренней структуры твердого тела по известной аналогии с тем, как это уже делается при посредстве эффекта Мёссбауэра.

1.3. Квазилинейчатые спектры как метод анализа сложных органических смесей

Несмотря на множества преимуществ, проблема происхождения квазилинейчатых спектров в привлекал внимание теоретиков. К.К. Ребана и В.В. Хижнякова, взялись дать теорию квазилинейчатых спектров, учитывая взаимодействие между примесной молекулой и остальным кристаллом[22].

Обычно в кристаллическом состоянии молекулы примеси фиксируются в одинаковых положениях на больших расстояниях друг от друга. Тем самым, отпадает возможность взаимодействия одинаковых близко расположенных молекул, которые могло бы дать размывание спектра за счет слабого снятия вырождений. А так же снимается влияние вращательных степеней свободы, уровни в случае больших молекул расположены настолько близко друг к другу, что они образуют квазиконтинуум.

Факт исчезновения большого числа степеней свободы, в момент, когда молекулы сжимаются в кристалле. На самом деле возникает коллективные колебания решетки взамен, трансляционных и вращательных движений, они вовсе исчезают. Для макроскопического кристалла число данных колебаний огромно и, они должны образовывать квазинепрерывную последовательность, так же как в случае вращательных состояний в газе. Явно, что возбуждение примесной молекулы, включенной электронного перехода превратится в колебания решетки. Но в таком случае остается неясным, каким образом спектр кристалла освобождается от размывающего влияния этих колебаний решетки, которое должно бы создавать то же эффект, что квазиконтинуум вращательных состояний в газе.

В этой связи Хижняков и Ребана обратили внимание на видимую связь между механизмом возникновения в твердом кристаллическом теле γ -линии с естественной шириной в эффекте Мессбауэра и узких линий в оптическом квазилинейчатом спектре[24].

При испускании γ -квантов часть энергии квантового перехода затрачивается на сообщение излучающему ядру кинетической энергии

отдачи. В случае покоящегося свободного ядра энергия излучаемого фотона вследствие этого будет меньше энергии квантового перехода на величину $R = \frac{p_\gamma^2}{2M}$, где M - масса ядра. Благодаря этому излучаемая линия должна быть сдвинута относительно линии перехода без отдачи в сторону меньших частот на ту же величину R . Соответственно, при резонансном поглощении, опять-таки в силу закона сохранения импульса, энергии квантового перехода должна быть меньше на ту же величину R , чем энергия падающего фотона. В случае свободных ядер в газе, в след за, этим смещениям присоединяется еще доплеровские смещения вследствие теплового движения ядер источника и поглотителя. В результате кривые излучения и поглощения приобретают нормальный вид и максимумы их оказываются сдвинуты на величину $2R$.

Если излучающее ядро внедрено в кристаллическую решетку, то импульс отдачи ядра передается соседним атомам, в следствии чего передается часть энергии колебаниям решетки, т. е., иначе говоря, в следствии переходов в ядре рождаются фононы в решетке. Мёссбауэр, показал, что существует конечная вероятность таких переходов, которые не сопровождаются изменением внутреннего состояния кристалла. При этих переходах энергии излучаемого фотона в точности равна энергии квантового перехода в ядре и спектр состоит из невероятно узкой линии, практически с естественной шириной, не осложняемой никакими расширениями.

Первоначально данное явление было объяснено просто тем, что в случае таких переходов отдача передается всему кристаллу в целом. И так как масса кристалла имеет огромную величину по сравнению с массой отдельного ядра, передача энергии при этих условиях должна быть пренебрежимо малой. Ввиду этого такие переходы называют обычно переходами без отдачи.

Тщательный анализ ситуации показал, что это объяснение точно и существование переходов без изменения внутреннего состояния кристалла

(без рождения фононов), когда импульс передается кристаллу целиком, не может быть понятно основе классической механики упругих соударений. На самом деле, безусловно, в момент испускания отдача получает прежде всего излучающее ядро. Эта отдача затем благодаря упругим связям излучающего атома с другими атомами решетки превращается в результате в коллективные колебания кристалла, увеличивая запас его тепловой энергии, т. е. за ней должны следовать фононными переходами. Подобным способом способен произойти, то что данные переходы не окажут влияния на ширину испускаемой γ -линии.

Были даже такие предположения, что связи в кристалле настолько сильны, что атом, испытавший отдачу, должен увлечь за собой всю решетку. Но, это оказалось неверным. Элементарный подсчет, сделанный на основании классической динамики соударений, показало, что в среднем решетка получает вследствие отдачи ровно столько же энергии, сколько ее получает свободный атом, т.е.[24].

$$\overline{\Delta E} = R = \frac{p_{\gamma}^3}{2M}.$$

Это значит, что никакого влияния связей на γ -линию быть не должно так как решетка трактуется классически. На самом деле проблема, эксперимента обнаружившего существование γ -линии «без отдачи», разрешается тем, что проблема является квантовой, а не классической. Поэтому любой эффект связи обнаруживается, когда решетка описывается малыми квантовыми числами, т. е. при низких температурах. Анализ, проведенный Липкина, подводит к выводу, что включение излучающего ядра в кристаллическую решетку создает условия для «излучения без отдачи». Не потому, что ядро замораживается в решетке и не может испытывать отдачу, а главным образом потому, что благодаря связям в кристалле возникают не присутствующие в газ нулевые колебания,

создающие предел для передачи энергии решетке[25]. Но так как вследствие правил сумм:

$$\langle E_f \rangle = E_i + R, (1)$$

$$\langle E_f^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2 = 2R \frac{P_i^2}{3M} (2)$$

Где R — импульс отдачи свободного атома при испускании γ -фотона, $R = \frac{p_\gamma^2}{2M}$, P_i — импульс атома перед испусканием γ -фотона. Скобки означают статистические «моменты»: $\langle E_f \rangle$ — первый момент, т. е. математическое ожидание (среднее значение); $\langle E_f^2 \rangle$ — второй момент (дисперсия); $\rho(E_f)$ характеризует спектр конечного состояния решетки; E_i — энергия начального состояния решетки. Формулы (1) и (2) совпадают с соответствующими формулами, выведенными на основе классической динамики соударений.

Площади под кривой распределения энергии в конечном состоянии E_f в случае «газа» и в случае кристалла должны быть одинаковы, это требование удовлетворяется лишь при условии, что в случае кристалла недостающая площадь осуществляется в виде дельта-функции при $E = E_i$, которой и соответствует мёссбауэровская линия «без отдачи» (рис. 1).

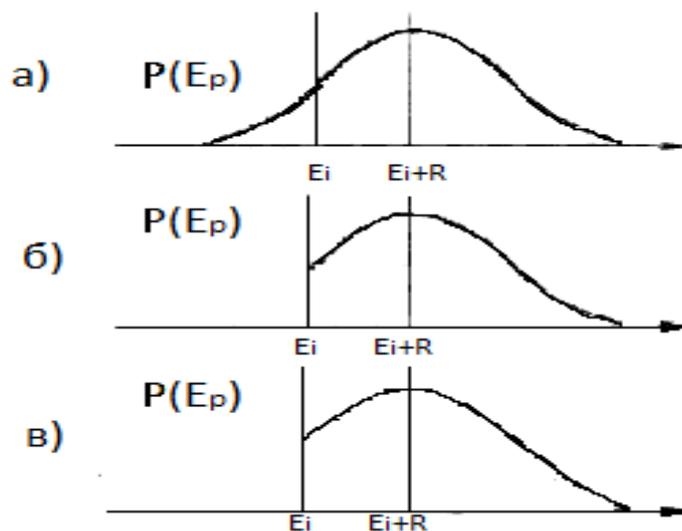


Рис.1. Теория эффекта Мессбауэра.

а) Классический спектр газового источника; б) часть прошедшего спектра, соответствующая передаче положительной энергии; в) тот же спектр, что и (б), но с добавлением дельта-функции[26].

Существенно в окончательном выводе то, что испускание в виде широкого квазиконтинуума и в виде линии Мёссбауэра суть два независимых процесса, осуществляемых альтернативно, каждый со своей вероятностью. В этом и заключается разгадка отсутствия влияния колебаний решетки на ширину линии без отдачи.

Обратив внимание на механизм испускания оптического квазилинейчатого спектра, отчетливо сформулированный Ребане и Хижняков, возникает та же проблема, что и в случае эффекта Мёссбауэра: объяснение того, почему неизбежные коллективные колебания решетки не оказывают влияния на спектр. Речь идет о свойствах спектра, именно: 1) возникновение в твердом кристаллическом теле спектра с линиями, ширина которых порядка немногих обратных сантиметров, вместо наблюдаемых полос шириной в сотни и тысячи обратных сантиметров; 2) строго резонансный характер головной линии (переход $0'—0''$) спектра.

В оптической части спектра импульс отдачи при испускании фотона невероятно мал по сравнению с отдачей при γ -излучении. В следствии возникновение резонанса в излучении и поглощении в оптической части спектра не встречает никаких препятствий в случае свободных молекул (в газе). Но когда молекула включена в кристаллическую решетку, условия изменяются и воздействие кристаллических колебаний должно сказываться на переходе $0'—0''$, так же как и на ширине линий.

Не представляет труда заметить что данную роль, играющий импульс отдачи при испускании γ -фотона, в случае спектра флуоресценции в твердом теле должны играть неизбежные «тепловые» потери, обуславливающие стоксовский сдвиг. Даже в случае если бы эти потери не оказывали влияния на ширину линий, они должны были бы изменить резонанс между

головными линиями в спектре поглощения и люминесценции совершенно так же, как импульс отдачи изменяет резонанс в случае γ -флуоресценции. В случае с квазилинейчатыми спектрами совпадение частот линий $0'—0''$ в поглощении и в эмиссии имеет место всегда и осуществляется в пределах ошибки измерения, т. е. $1 \div 0,1 \text{ см}^{-1}$, или же, $10^{-4} \div 10^{-4}$ эв. Это свойство квазилинейчатых спектров имеет большое практическое значение, так как именно оно позволяет очень просто выполнять вибрационный анализ электронно-колебательного спектра. По существу, оно, конечно, неотделимо от механизма проявления узких линий, но его наличие с особенной точностью показывает, что эффект возникновения квазилинейчатого спектра имеет мало общего с тривиальным эффектом сужения линий вследствие простого понижения температуры.

Разберем этот вопрос подробнее и обратим внимание прежде к случаю неорганических кристаллофосфоров. Выражение стоксовского сдвига в данном случае получило хорошее толкование вследствие применению так именуемого способа конфигурационной координаты, примененного впервые Ф. Зейтцем. В тех моментах, когда в кристаллофосфоре имеется хорошо локализованный «центр» (простым примером служить щелочно-галоидный кристаллофосфор, активированный ионом таллия ТГ), можно построить модель потенциальных кривых, аналогичную той, какой пользуются в теории двухатомных молекул. Необходимо, однако, иметь в виду существенное различие между обоими случаями. В теории двухатомных молекул потенциальная кривая представляет зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния между ядрами. Вблизи минимума кривая является параболой в соответствии с моделью гармонического осциллятора, и минимум соответствует равновесному расстоянию ядер. В варианте кристаллофосфора кривая является полной энергией решетки в зависимости от некоей конфигурационной координаты, характеризующей расположение относительно «центра» соседних атомов (или ионов). Конечно, одной координатой такое расположение охарактеризовать полностью

невозможно: необходима была бы самом деле многомерная поверхность. Однако для качественного результата можно пользоваться и одной координатой. Например, в случае превосходного локализованного центра и стремительного уменьшения взаимодействия между «центром» и атомами решетки важную роль играет только передвижение вдоль радиуса-вектора относительно «центра» и конфигурационной координатой может быть расстояние от «центра» до ближайших молекул решетки («дыхательная координата»). Очевидно, что электронное возбуждение «центра» меняет упругие силы взаимодействия между «центром» и решеткой, ввиду чего минимум кривой для возбужденного состояния смещен относительно минимума нижней кривой, как это и показано на рис.2.

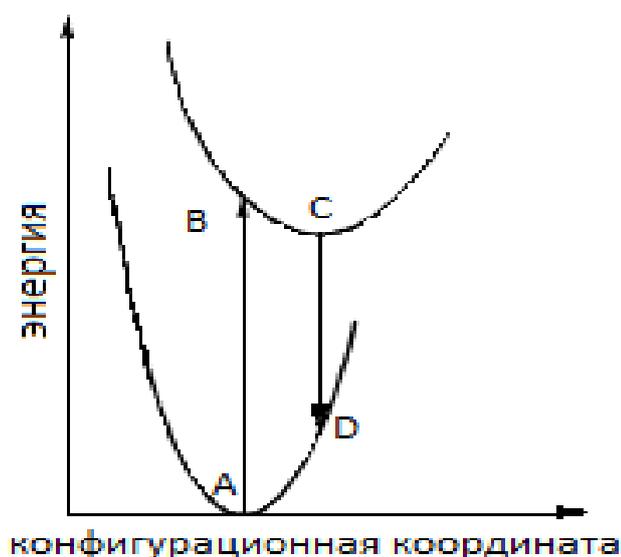


Рис.2. Схема к методу конфигурационной координаты.

При возбуждении «центра» исходя из принципа Франка — Кондона происходит мгновенный переход с нижней кривой на верхнюю кривую по вертикали (AB), т. е. расстояния между окружением и «центром» сохраняется. По этой причине система оказывается в состоянии с лишней потенциальной энергии, вследствие чего вокруг «центра» возникают колебания, быстро преобразующиеся в нормальные колебания решетки.

Через промежуток времени порядка 10^{-12} (сек) изображающая точка переходит в минимум верхней кривой, откуда через 10^{-8} (сек) происходит переход в D нижней кривой. Здесь также система (центр — окружение) оказывается «нагретой» выше равновесной температуры, возникают колебания, вновь преобразующиеся в нормальные колебания решетки: оптическое поглощение и излучение «центра» сопровождается рождением фононов решетки. Что же касается стоксовского сдвига, то он определяется прямо по чертежу как разность $AB - CD$.

Число нормальных колебаний (осцилляторов) решетки огромно (оно равно $3N-6$, где N — число молекул решетки). Благодаря этому энергия каждого осциллятора квантуется, если передаваемая энергия не слишком мала суперпозиция их будет иметь квазинепрерывную последовательность. Поскольку энергия квантового перехода распределяется между испускаемым фотоном и этим квазинепрерывным спектром колебаний решетки, в результате возникает размытый спектр.

С необходимыми изменениями эти соображения могут быть перенесены на интересующий нас случай молекулярного кристалла с включениями в виде более или менее сложных молекул (а не простых ионов, как в неорганических кристаллофосфорах). Вследствие слабости взаимодействий между кристаллом-хозяином и молекулой примеси, молекула примеси находится в хорошо локализованной потенциальной яме. Этот локальный характер в данном случае выражен значительно более совершенным образом, нежели в случае постороннего иона в ионной решетке. Идеальный локальный центр, где внутренние связи во много больше связи с окружающей решеткой-хозяином. Поэтому можно рассматривать независимо друг от друга движение молекулы как целого, описываемое совокупностью координат Q ее центра тяжести, и движение электронов и ядер внутри молекулы, характерно совокупностью их координат q по отношению к центру тяжести. Рассматривая возбуждение

молекулы в адиабатическом приближении (т. е. с помощью полуклассического принципа Франка-Кондона на основе обычных молекулярных потенциальных кривых), представление о локальных колебаниях (координаты q), какие есть внутримолекулярные колебания «центра». Они не входят в квазинепрерывный спектр кристалла, и кристалл играет для них роль термостата.

Рассматривая движение молекулы, характеризуемое совокупностью координат центра тяжести Q , как целого относительно решетки. Можно повторить сказанное ранее о влиянии колебаний решетки на чисто электронный переход воспользоваться методом конфигурационной координаты. Результатом является размывание электронно-колебательного спектра, идентичный с обычным размыванием примесного электронного спектра в кристаллической среде. Источником этого размывания, является проявление фононов решетки, параллельно электронным переходом в примесной молекуле. И так, обычные электронные переходы в примесной молекуле, не в силах давать узкие и резонансные линии. Данные линии могут возникать только при определенных переходах, которые должны быть бесфононными, в полной аналогии с мёссбауэровскими переходами «без отдачи». Очевидно, в обоих случаях мы имеем дело с явлением квантовым, и это именно обстоятельство является причиной необходимости применения низких температур.

Возможность «бесфононных» переходов так же «бесфононных» линий была основана различными независимыми путями друг от друга Ребане К. К. и Хижняковым В. В. и Трифоновым Е. Д. Трифонов, проанализировал только математически выражения для вероятности колебательного состояния, которое проявляется в кристалле, когда в примесном центре происходит чисто электронный переход с энергией $h\omega_0$. В результате интеграл, выражающий плотность вероятности конечного колебательного состояния кристалла, расходится причем эта расходимость тесно связана с б-

образной особенностью в точке $\omega = \omega_0$. Это и доказывает возможность существования при этой частоте «бесфононного» перехода[27].

Хижняков и Ребане детально изучили условия возникновения оптического квазилинейчатого спектра. Вычитав в приближении Франка-Кондона вероятность перехода из исходного состояния кристалла в некоторое другое, когда в примесном центре происходит электронный переход, Хижняков и Ребане анализировали и изучали характер проявляющегося спектра с учетом воздействия осцилляторов решетки. Оказалось, что при всевозможных комбинациях состояний осцилляторов, при переходе между которыми внутреннее состояние кристалла не изменяется. Эти именно переходы между состояниями осцилляторов с идентичными колебательными квантовыми числами: $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$ и т. д. Поскольку при таких переходах внутреннее состояние кристалла не изменяется, они ведут к возникновению узкой «бесфононной» линии. На самом деле из-за не идеальности кристалла различные примесные центры находятся в разных условиях, что влечет за собой возникновение некоторой статистической ширины. Если между частотами осцилляторов нормального и возбужденного состояний имеется небольшая разница, это может повести к возникновению «сверхтонкой» структуры линии. Таким образом, наблюдаемые бесфононные линии должны быть на самом деле квазилиниями.

Во все оставшихся переходах, когда квантовые числа осцилляторов начального и конечного состояний изменяются, должен проявиться размытый спектр. По теории Хижнякова и Ребане, в оптической области в указанных условиях возникает «аддитивный спектр», состоящий из линий и искаженного фона, абсолютно таким образом же, равно как это обладает роль в эффекте Мёссбауэра. Основным результатом своей теории авторы формулируют следующим образом: «Проведенное изучение показывает, что причина появления квазилинейчатых спектров Шпольского,

что и возникновения эффекта Мёссбауэра: взаимодействие с колебаниями решетки не уширяет бесфононные линии, а сводится в основном к появлению фона». Хижняков и Ребане сориентировались, таким образом как и с влиянием температуры в соответствие интенсивностей линий и фона. Оказалось, что с увеличением температуры происходит быстрое перераспределение интенсивности в пользу фона и, наоборот, уменьшение температуры ведет к резкому повышению интенсивности линий за счет фона.

Данные Ребане и Хижнякова:

- Проявление сплошного фона (размытой широкой полосы) одновременно с линиями и быстрое убывание интенсивности этого фона при падении температуры. Как правило, при 77°K фон и линии наблюдаются одновременно; при 20°K фон заметно ослабевает, а при 4°K - практически пропадает.
- Возможность существования «сверхтонкой» структуры квазилиний. Обычная ширина линий даже при гелиевых температурах-порядка 1-5 см⁻¹. Это на 3—4 порядка превышает радиационную ширину. Столь большое уширение, может быть отчасти вызвано несовершенством кристалла или несовершенством внедрения молекулы примеси в основную решетку. Уширение является, по крайней мере, результатом неразрешенной «сверхтонкой» структуры квазилиний в соответствии с теорией Хижнякова и Ребане. Что возможности дальнейшего разрешения имеются даже при 4°K , отчетливо видно в ряде случаев. Следующее понижение температуры и увеличение разрешающей способности аппаратуры, несомненно, позволит разрешить многие квазилинии на их компоненты настоящие линии. Возможно создание столь благоприятных условий, при которых проявятся линии с шириной, схожей с радиационной.

Квазилинейчатые спектры открывают огромные возможности как для практических применений, так и для исследований в области физики твердого тела, и спектроскопии.

Квазилинейчатые спектры люминесценции удалось получить практически для всех доступных ароматических углеводородов, большого числа их производных, для гетероциклических соединений, фталоцианинов, порфиринов и некоторых полиенов.

Помимо решения задач электронной спектроскопии сложных молекул и спектроскопии примесных центров явление открыло новые пути исследования сложных органических смесей, а именно спектральный анализ органических молекул.

Квазилинейчатые спектры люминесценции полициклических ароматических углеводородов обладают очень высокой специфичностью. Поэтому идентификация ПАУ в принципе является легкой задачей. Однако при использовании квазилинейчатых спектров для регистрации ПАУ в сложных продуктах, таких, как атмосферного воздуха, ряд проблем осложняет эту задачу. Дело в том, что даже при использовании хроматографического фракционирования из таких продуктов не удастся выделить отдельные ПАУ в чистом виде[28].

Применение квазилинейчатых спектров люминесценции для анализа ароматических углеводородов в нефракционированных нефтях в большинстве случаев имеет слабый эффект: содержание аренов, дающих тонкоструктурный спектр, мало по сравнению с содержанием компонентов, выдающих при тех же условиях интенсивный бесструктурный фон. Схожая ситуация появляется при исследовании образцов иной породы. Поэтому исходные смеси подвергают более или менее тонкому разделению, при котором совершается концентрирование характеризуемых углеводородов и отделяются соединения, мешающие проведению анализа. Существующие

методические трудности выделения индивидуальных углеводородных компонентов из фракций нефти часто вынуждают ограничиваться исследованием структурно-группового состава.

Таким образом, анализ литературных данных показал, что исследование квазилинейчатые спектры и метод Шпольского являются одними из важнейших способов анализа, а так же изучения люминесценции многокомпонентных сложных смесей органических соединений[29].

2. Объекты и методика исследования

2.1. Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны замороженные н.-парафиновые растворы трифенилена и его производных при температуре 77 К. Они относятся к классу полициклических ароматических углеводородов. В таких растворах проявляются квазилинейчатые спектры, также они имеют метастабильный триплетный уровень, который эффективно заселяется при низких температурах [30]. Вследствие собственной геометрии трифенилен и его производные могут образовывать микро и наноразмерные структуры.

Например, трифенилены, измененные триазолами благодаря алкильным частям, формируют высокоупорядоченные колончатые структуры и высокопористые органогели в смеси циклогексана в твердом состоянии. Такие материалы проявляют высокую селективность к нитроароматическим соединениям в растворе и твердом состоянии [31].

Трифенилен и его поли(гетеро)ароматические производные представляют собой интерес также в варианте химических потенциальных сенсоров для соединений полинитроароматических благодаря своим фотолюминесцентным свойствам и способности преобразовывать устойчивые не флуоресцентные π -комплексы с электрон-дефицитными субстратами. При таком взаимодействии производительность тушения фотолюминесценции зависит от скорости переноса электрона от полиароматического соединения (донора) к нитро- соединению акцептору.

На основе трифенилена синтезированы соединения, имеющие сенсорные способности для бесконтактного выяснения присутствия нитроароматических соединений на поверхностях, воды в кислороде, в растворах неполярных растворителей, в сверхмалых концентрациях на основании изменения оптических свойств гашения фотолюминесценции. Микроволокна и нановолокна, приобретённые вакуум-возгонкой трифенилена при температуре 150-180 °С показали отличную селективность к

парам нитробензола, что дает возможность для получения простых наноструктурированных материалов [32].

Трифенилен синтезируют из додекагидротрифенилена при обработке катализаторами переходными металлами или действием окислителей. В работе [40] трифенилен был получен при долгом нагревании в течение десяти часов тетрагидротрифенилена с селеном. Синтез трифенилена путем связи на первой стадии циклогексанона последовательно с NaOH, полифосфорной кислотой с получением додекагидротрифенилена, который на второй стадии обрабатывают катализатором. Отличающийся применением на первой стадии непрерывной экстракции при выделении додекагидротрифенилена, на второй стадии отличающийся использованием катализатора палладий на сибуните, атмосферы аргона, в ходе реакции с катализатором особо чистый трифенилен помещали на холодную поверхность.

Принято считать, что полициклические ароматические углеводороды сравнительно стабильны при ультрафиолетовом облучении. Но за последнее время быстро возросло число работ, посвященных исследованию фотолитической деградации полициклических ароматических углеводородов в растворах при температуре 77 К. К примеру, в работе М. Lamotte [33] оговаривается о формировании устойчивых люминесцирующих фотопродуктов трифенилена в метилциклогексане при 77 К. Показано, что процесс формирования фотопродукта является двухфотонным, а промежуточное состояние, поглощающее второй фотон, является нижним триплетным состоянием трифенилена. В настоящей работе исследованы фотопревращения молекул трифенилена в системах Шпольского. В качестве объекта был избран раствор трифенилена в различных парафинах при 77 К. Выбор пал на данное вещество потому, что трифенилен из круга соединений предоставляет фотопродукт с сильной флуоресценцией, отличающейся от флуоресценции родительского соединения.

Концентрация трифенилена варьировалась в пределах от 10^{-3} до 10^{-4} М. На рис.3 приведены структурные формулы трифенилена, используемых в экспериментах [34].

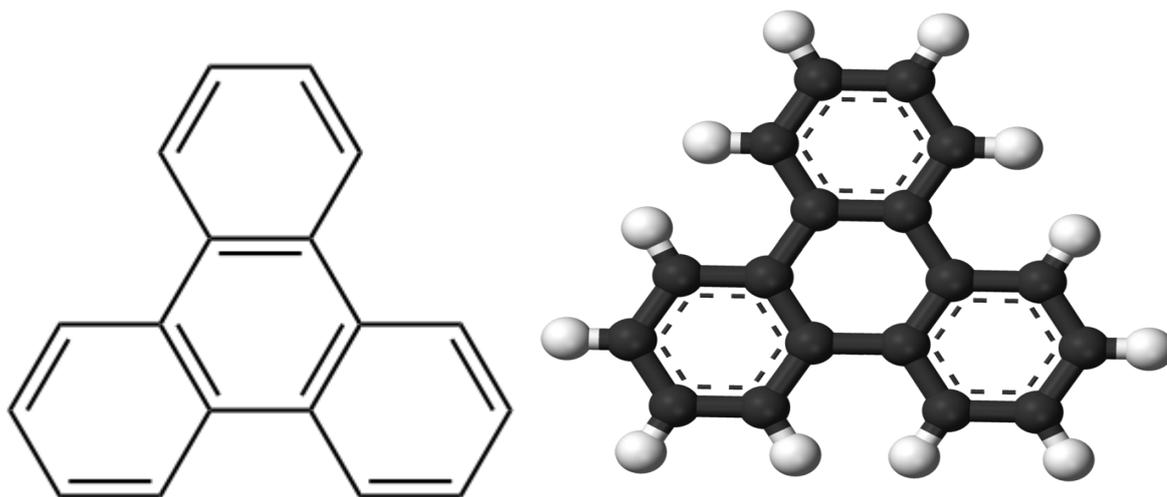


Рис. 3. Структурная форма трифенилена (по системе IUPAC – 9,10-БЕНЗФЕНАНТРЕН). Молекулярная формула $C_{18}H_{18}$.

Трифенилен – аугулярный орто-конденсированный углеводород, содержащий два линейно-аннелированных бензольных кольца.

В работах [35-37] описаны квазилинейчатые спектры флуоресценции трифенилена. Спектр структурен в н.-гептане и н.-гексане, но в крайнем растворителе немного более резок. Линия 0-0 перехода в н.-гептане – 343,1 нм – ослаблена и объясняется запрещенным характером перехода [36], обусловленная высокой симметрией трифенилена (симметрия молекулы D_{3h} – ось симметрии 3-го порядка).

Трифенилен имеет ярко голубую фосфоресценцию большой длительности ($\sim 16,0$ с). В работе [38] был впервые получен квазилинейчатый спектр фосфоресценции раствора трифенилена в н.-гексане, затем эти же

данные были упомянуты в работе [35]. Кинетика фосфоресценции трифенилена подробно изучена в работах [39, 40], произведены выводы, что при охлаждении до низких температур растворов ароматических углеводородов вследствие чего может проявляться образование микрокристаллов, искажающих спектр и кинетику люминесценции молекул.

Наиболее коротковолновая линия спектра фосфоресценции 423,8 нм соответствует 0-0 переходу. Выход фосфоресценции много выше выхода флуоресценции, однако, идентификацию удобнее вести по спектрам фосфоресценции [41]. В работе [42] отмечены некоторые особенности кинетики затухания трифенилена. Двенадцать из них подчиняются строго экспоненциальному закону затухания с характерным временем затухания $\tau = 14,3 \pm 0,3$ с. Исследованы двадцать три наиболее интенсивные линии трифенилена. Для пяти квазилиний в коротковолновой части характерно то, что в начале наблюдается более медленное и неэкспоненциальное затухание, которое после нескольких секунд становится экспоненциальным с тем же показателем, как и у остальных квазилиний. У шести квазилиний, находящихся в длинноволновой части спектра наблюдается отклонение от экспоненциального закона в первоначальном периоде затухания. Благодаря результатам авторы сделали вывод, что причиной нарушения экспоненциальности затухания фосфоресценции трифенилена является влияние триплет-триплетного поглощения.

Основные люминесцентные характеристики трифенилена при 77 К, а именно время жизни триплетного уровня τ_T , частоты, соответствующие синглетным $\nu_{S_1-S_0}$ и триплетным ν_{T-S_0} переходам, а также полосы триплет-триплетного поглощения $T-T_{\text{пол}}$ приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Основные характеристики в различных растворителях

Растворитель	τ_T, c	$\nu_{S_1, T}$ cm^{-1}	ν_{T-S_0} cm^{-1}	$\nu_{S_1-S_0}$ cm^{-1}	Источник
н-гексан		5300	23800	29100	[43]
н-гексан	15,9				[44]
н-гептан		5549	23589	29138	[45]
ЕРА (смесь диэтилового эфира, изопентана и этиловым спиртом в соотношении (5:5:2))	16,0		23800		[46]
н-гексан	14,5				[39]
н-гептан	14,2				
н-октан	14,0				
н-нонан	13,6				
н-декан	13,8				

Таблица 2.

Полосы триплет-триплетного поглощения в н-гексане.

Источник	$T - T_{\text{полг}}, \text{нМ}$
[47]	432,6
	409,0
	387,1
	361,8
[39]	432,0
	409,2

	387,1
	365,6
	351,9

2.2 Методика исследования

Для решения поставленных задач необходимо было провести комплексные исследования спектров люминесценции, кинетики накопления, а также фотопревращений полициклических ароматических углеводородов в замороженных н.-парафиновых растворах при температуре 77 К. Спектрофлуориметрическая установка, которая имела ресурс для проведения данных измерений была собрана на основе монохроматора СДМС с дифракционной решеткой 1200 штр/мм, работающей в первом порядке. Обратная линейная дисперсия спектрального прибора составляла 1,2 нм/мм. Спектрометр был проградуирован по линиям излучения ртутной лампы низкого давления, рабочий диапазон лежал в отрезке от 250 до 700 нм. На рис. 4 показана блок-схема данной установки. При исследовании спектров пользовались фильтром для выделения необходимой спектральной области возбуждения, для возбуждения люминесценции использовалась ртутная лампа ПРК-2. Для выделения группы линий ртутного спектра 290, 313 и 365 нм, использовали фильтр УФС-2. При изучении фотопревращений ПАУ, использовался лазер ЛГИ-21 длина волны излучения которого составляла 337,1 нм, частота следования импульсов 100 Гц. Плотность мощности в импульсе для нерасфокусированного луча лазера составляла примерно 10^4 Вт/см². Мощность возбуждения изменялась с помощью калиброванных металлических сеток, помещаемых на пути светового пучка.

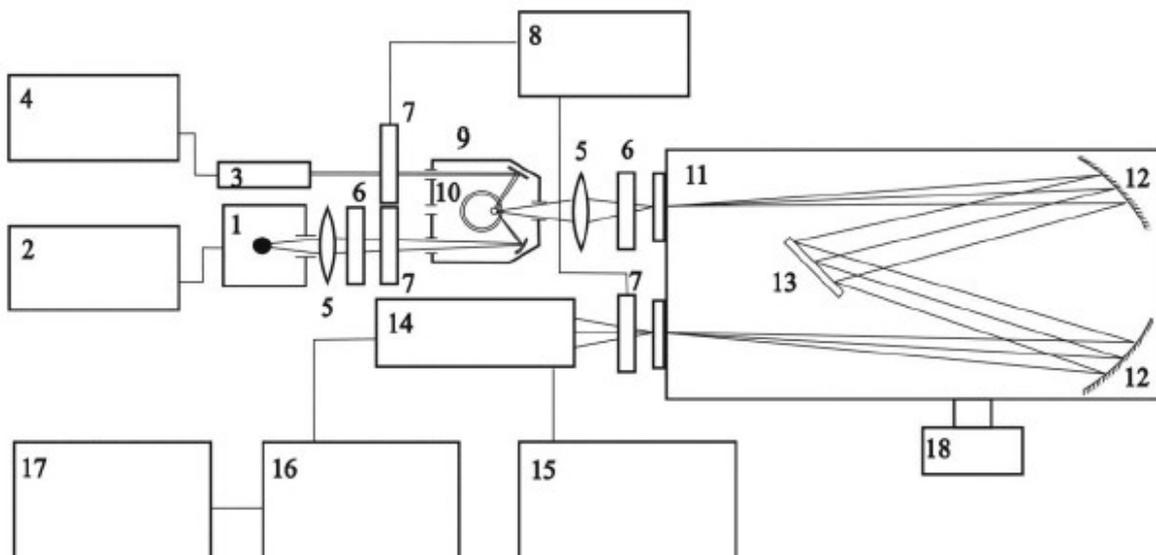


Рис. 4. Блок-схема экспериментальной установки.

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Лампа ДКСШ-150 | 10. Кварцевый сосуд Дьюара |
| 2. Блок питания лазера | 11. Спектрометр СДМС |
| 3. Лазер ЛГИ-21 | 12. Параболические зеркала |
| 4. Блок питания лазера | 13. Дифракционная решетка |
| 5. Конденсор | 14. ФЭУ-36 |
| 6. Фильтр | 15. Блок питания ФЭУ |
| 7. Электромеханические затворы | 16. Катодный повторитель |
| 8. Блок управления затворами | 17. Двухкоординатный графопостроитель Н307 |
| 9. Темной домик | 18. Блок развертки спектрометра |

Образец в цилиндрической кварцевой кювете с толщиной стенок – 0,5 мм, внутренним диаметром 4 мм быстро помещался в кварцевый прозрачный сосуд Дьюара с кипящим азотом. Кювету с раствором с помощью специального фиксатора фиксировали в строго определенном положении на расстоянии 1-2 мм от передней стенки сосуда. Для того, чтобы сосуд Дьюара не запотевал в течение эксперимента стенки сосуда обогревались с помощью спирали, установленной в дне темного домика. Темновой домик был создан таким образом, чтобы можно было выполнять регистрацию спектров поглощения (центральное отверстие), так же производить измерения с использованием в качестве источников возбуждения лампу или лазер (нижнее и верхнее входные отверстия соответственно на схеме рис. 4). Во избежание попадания постороннего света, в момент направления возбуждающего света через одно из окошек темного домика другие окошки, прикрывались шторками. Излучение лазера попадало через соответствующее отверстие на плоское зеркало и, отразившись от него, фокусировалось на образце. Свет от образца с помощью конденсора фокусировался на щель спектрографа. При фиксации спектров ширина щели изменялась в диапазоне от 0,01 до 0,1 мм. Щель являлась линейным источником, свет от которого попадал на параболическое зеркало спектрометра и проецировался на дифракционную решетку.

Регистрирующая часть установки включала в себя ФЭУ-36 и двухкоординатный графопостроитель Н-307 (постоянная времени графопостроителя не превышала 0,03 с). В роли источника питания фотоэлектронного умножителя использовался высоковольтный стабилизированный источник высокого напряжения ВС-2С. Для согласования высокого выходного сопротивления фотоэлектронного умножителя и низкого входного сопротивления графопостроителя использовался катодный повторитель. Повторитель имел изменяемую

постоянную времени, значение которой можно видоизменить и устанавливать одну из следующих величин: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 1,0 и 2,0 секунды. Это позволяло подавлять импульсные помехи при записи спектров (большая постоянная времени) и одновременно позволял фиксировать нормальные кинетические кривые (при малой постоянной времени). Для поворота дифракционной решетки использовался двигатель с редуктором, скорость вращения дифракционной решетки можно было дискретно менять и изменять скорость сканирования спектра в широких пределах. Измерение интенсивностей линий проводилось над значениями интенсивности диффузного фона, создаваемого люминесцирующими примесями [48]. При определении относительной интенсивности линий ошибка не превышала 2-3%.

2.3. Методики кинетических экспериментов

На распределение интенсивности в спектрах многокомпонентных смесей существенную роль оказывает заселенность триплетного уровня молекул и ее изменение с изменением интенсивности возбуждающего света. Изучение кинетики нарастания и затухания фосфоресценции дает возможность судить о характере внутри- и межмолекулярных взаимодействий [49, 50]. Для систем с большим временем жизни триплетного уровня, таких как ароматические углеводороды в замороженных растворах, обеднение основного состояния за счет накопления молекул на нижнем триплетном уровне приводит к тому, что время разгорания фосфоресценции оказывается меньше времени затухания [51]. Определение заселенности триплетного уровня проводилось по методике, предложенной М. В. Алфимовым. Состояла она в следующем. Выбрав в спектре фосфоресценции однокомпонентного раствора аналитическую линию, неподверженную реабсорбции, записывались ее кривые разгорания и затухания. В отсутствие реабсорбции излучения кривые разгорания и

затухания имеют экспоненциальный характер [52]. Перестроив эти кривые в полулогарифмическом масштабе определяли τ_p и τ_3 – соответственно времена разгорания и затухания. Зная эти величины, относительную заселенность триплетного уровня определяли следующим образом [51]:

$$q = \frac{\tau_3 - \tau_p}{\tau_3} \quad (2.1)$$

Известные из литературы и определенные в настоящей работе значения времени жизни триплетного состояния трифенилена приведены в таблице 1. Величина времени разгорания τ_p существенно зависит от интенсивности возбуждения.

Если кривые затухания отклоняются от экспоненциального закона, то это указывает на перепоглощение фосфоресцентного излучения. В этом случае необходимо для записи кинетических кривых выбирать в спектре фосфоресценции линию, подвергающуюся наименьшему воздействию реабсорбции.

В общем случае влияние реабсорбции можно учесть [53,54], однако это довольно трудоемкий процесс. Поэтому, если фосфоресценция искажена реабсорбцией или лежит в неудобной для наблюдения области, измерение заселенности триплетного уровня молекул можно проводить по разгоранию флуоресценции. Эта методика была предложена Р. Авармаа [55, 56]. Основана она на том, что в момент включения возбуждения (время $\sim 10^{-7}$ с), когда триплетный уровень не заселен, интенсивность флуоресценции достигает максимального значения. Затем за время соизмеримое со временем жизни триплетных молекул она уменьшается и достигает стационарного значения. Этот процесс соответствует переходу части молекул в триплетное состояние.

Интенсивность флуоресценции по мере заселения триплетного уровня уменьшается со временем по экспоненциальному закону. Это

уменьшение обусловлено заселением триплетного уровня и насколько эффективно заселяется триплетный уровень, настолько сильно уменьшается интенсивность флуоресценции. Вследствие этого, заселенность триплетного уровня можно рассчитать следующим образом:

$$q = \frac{I_{max} - I_{стац}}{I_{max}}, (2.2)$$

где $I_{max} - I_{стац}$ характеризует число молекул перешедших в триплетное состояние, $I_{стац}$ – интенсивность флуоресценции в стационарном состоянии, I_{max} – максимальная интенсивность флуоресценции пропорциональная общему числу молекул в растворе, участвующих в излучении.

В том случае, когда триплетный уровень не заселяется или заселяется очень слабо, интенсивность флуоресценции остается постоянной равной I_{max} и она зависит от интенсивности возбуждения линейно. Регистрацию спектров флуоресценции удобнее вести в стационарном режиме, однако это приводит к неправильному определению интенсивности флуоресценции, так как $I_{стац}$ зависит от мощности возбуждения. В процессе эксперимента, вследствие нестабильности работы лампы или эффекта внутреннего фильтра, может произойти изменение стационарной интенсивности флуоресценции, а вследствие этого изменение заселенности триплетного уровня молекул. При этом максимальная интенсивность флуоресценции I_{max} будет оставаться постоянной.

Для определения заселенности триплетного уровня трифенилена вторая методика оказалась более удобной. Однако контроль осуществляли с использованием первой методики. Совпадение результатов обеих методик позволило сделать вывод о правомерности использования обеих методик.

При определении относительной заселенности триплетного и синглетного уровней молекул основной вклад в ошибку вносит

случайная ошибка, возникающая при измерении времен разгорания и затухания фосфоресценции. Величина погрешности при определении времени разгорания и затухания фосфоресценции в секундном диапазоне обуславливалась флуктуациями фототока, нелинейностью усилителя, погрешностью блока временной развертки и механической постоянной графопостроителя. Три последних источника по данным многократных проверок могли дать в сумме систематическую ошибку не более 1%. Для уменьшения влияния фототока измерения повторялись 5-10 раз и случайная ошибка в каждом конкретном случае находилась с использованием коэффициентов Стюдента при доверительной вероятности 0,90.

Определенная, с учетом сказанного, абсолютная ошибка при измерении относительной заселенности триплетного уровня молекул равнялась 0,02 единицы.

3. Влияние фотопревращений примесных центров на формирование квазилинейчатых спектров люминесценции

3.1. Фотопревращения ПАУ в системах Шпольского

Бытует мнение, что полициклические ароматические углеводороды не испытывают фотопревращений при ультрафиолетовом облучении. Но обнаружение и исследование фотохимических превращений ПАУ представляет огромный интерес по нескольким причинам. Во-первых, они могут привести к уменьшению энергии возбуждения, что повлечет за собой переход части упорядоченной энергии электронного возбуждения в неупорядоченную энергию[57]. Во-вторых, реакции фотопревращения можно использоваться для «выжигания» в спектре поглощения замороженных растворов устойчивых провалов[58], распространенный метод для решения ряда задач спектроскопии [59,60]. Одними из первых фотохимические превращения для некоторых ПАУ были обнаружены в ряде работ [61], что говорит о необходимости исследования данного вопроса. Фотопревращения молекул ПАУ могут привести к ошибкам в спектрофлуориметрическом анализе органических соединений по квазилинейчатым спектрам, в том случае, если будет образовываться устойчивый люминесцирующий продукт.

Фотопревращение трифенилена в отвердевшем растворе метилциклогексана впервые было описано в работе. Спектры поглощения и флуоресценции были отнесены к виду дигидротрифенилена, возникающие при внедрении единичной молекулы растворителя к ароматическому углеводороду. Функция создания фотопродукта состоит из поочередного поглощения пары фотонов, однако, при этом нижнее триплетное состояние является промежуточным. Также в работе была определена суммарная эффективность реакции поглощения второго фотона, которая составила примерно $1,5 \cdot 10^{-4}$ на длине волны 265 нм, а в видимой области в 1000 раз

меньше ($5 \cdot 10^{-8}$), что обусловлено сильным триплетным поглощением в этой области. По словам авторов при ультрафиолетовом облучении ртутной лампой формируется флуоресцирующий фотопродукт. При длительном воздействии на образец возрастает интенсивность свечения фотопродукта. В работе так же указано, что данная реакция не происходит в температурном диапазоне от 19 до 26 °C (комнатная температура). Следовательно, свойства различны – при низких температурах возрастает время жизни триплетного состояния, возрастает квантовый выход фотореакции, происходящей в данном состоянии, в результате возрастания степени заселенности триплетного уровня молекул за счет увеличения времени жизни. Исходя из работы [62] более подходящими условиями для проявления двухквантовых реакций являются: возрастание интенсивности возбуждающего света и реакционное время жизни. Двухквантовые реакции проще всего производятся в замороженных растворах ароматических молекул в алифатических растворителях так же в полимерных средах, или же просто в жестких средах. Скорость двухквантовой реакции зависит от квадрата интенсивности возбуждающего света.

В настоящей работе было изучено фотопревращение трифенилена в матрицах Шпольского при температуре 77 К (в замороженных твердых растворах). Наиболее «удобным» растворителем считается н.-гептан для получения квазилинейчатых спектров, так же в нем получают наиболее резкие спектры люминесценции трифенилена, чем в иных растворителях [62]. В противоположность н.-гептану н.-декан является «неудобным» растворителем [62], спектры в н.-декане получают с широкими полосами. В момент записи спектров люминесценции трифенилена возбуждение осуществлялось азотным лазером ЛГИ-21, интенсивностью ослабленной нейтральным фильтром в 3 раза. На рис. 4 представлен без предварительного облучения спектр люминесценции трифенилена в растворителе н.-гептане при 77 К. Спектр люминесценции трифенилена нормирован по отношению к

интенсивности линии 352,87 нм. Расположение линий в спектре и распределение интенсивности в спектре не противоречат литературным данным [63].

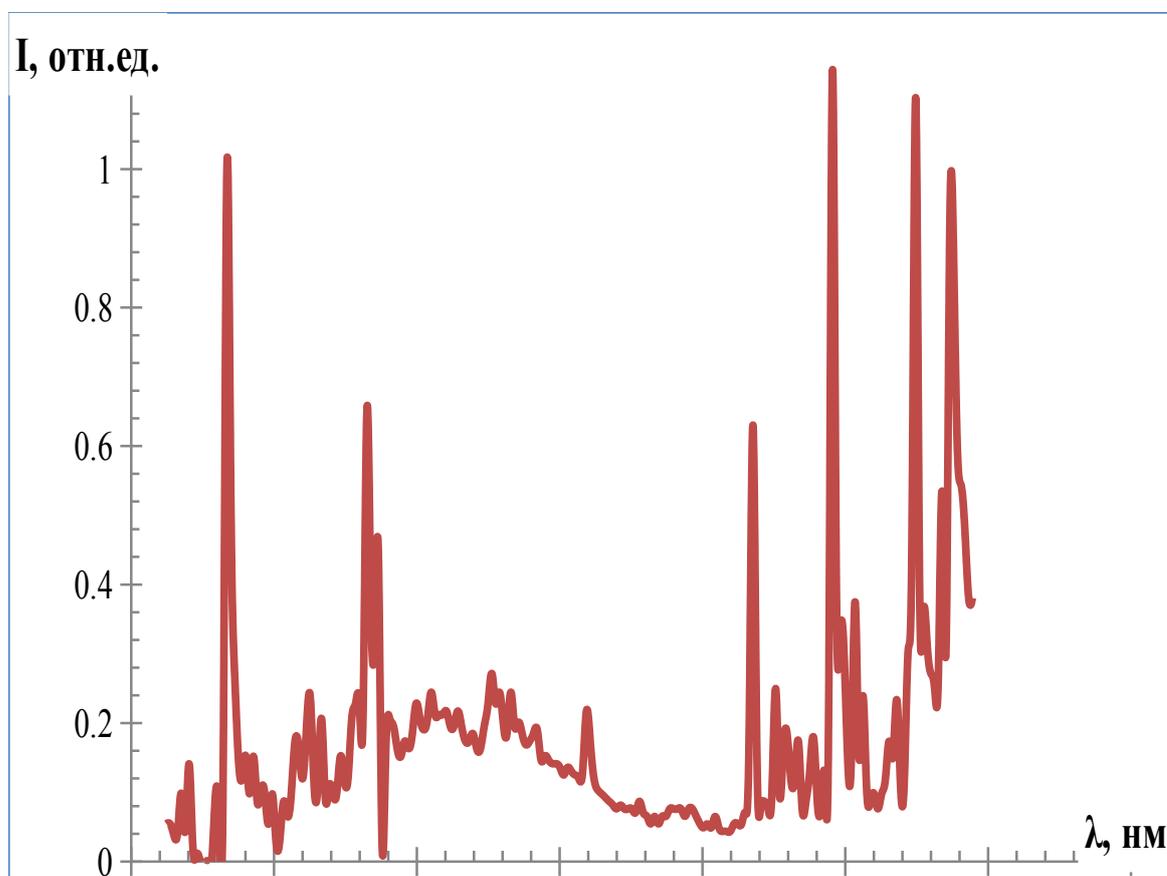


Рис. 4. Спектр люминесценции трифенилена в н.-гептане без предварительного облучения.

Далее исследуемый образец облучался азотным лазером ЛГИ-21 без уменьшения интенсивности в течение 10 минут и снова записывался спектр люминесценции трифенилена, который представлен на рис. 5.

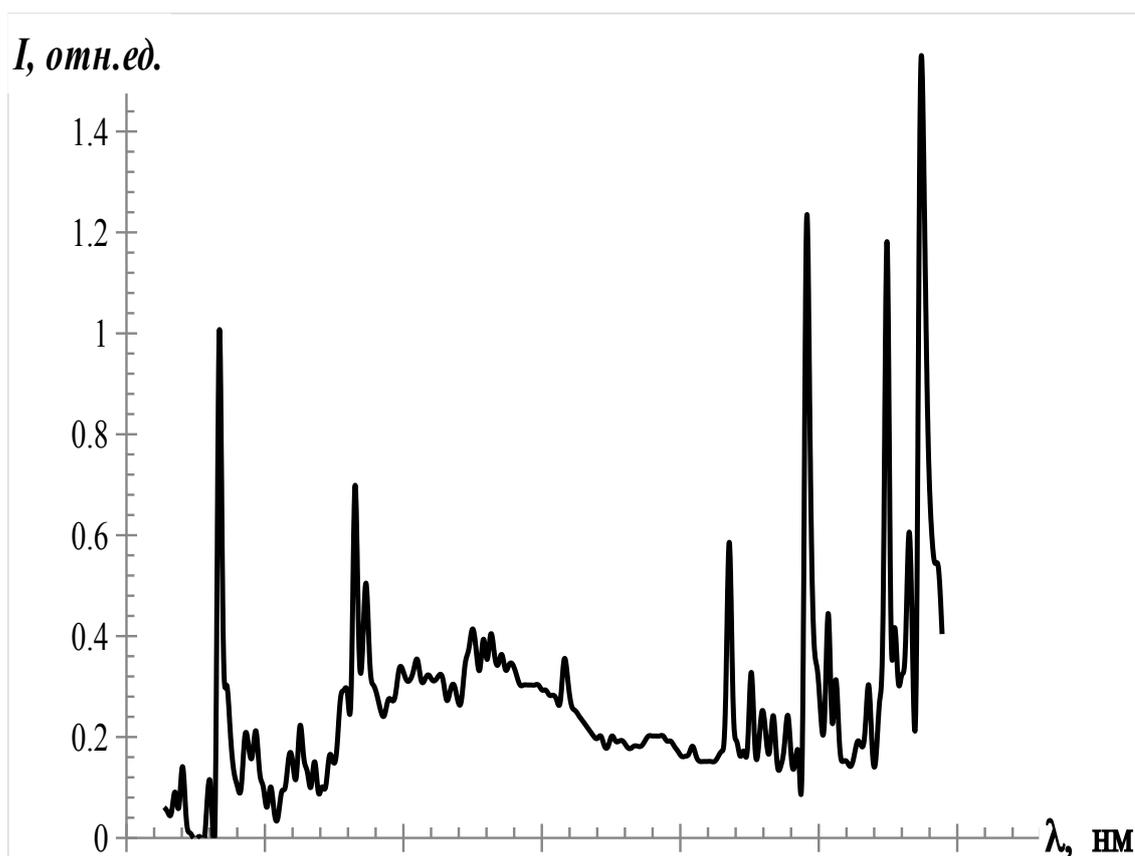


Рис. 5. Спектр люминесценции трифенилена в н.-гептане после облучения в течение 10 минут.

Как видно, в спектре люминесценции трифенилена в области от 360 нм до 420 нм проявляется дополнительное свечение, которое отсутствует в случае образца без облучения. Интенсивность дополнительного свечения возрастает со временем и достигает некоего значения.

Дальнейшее облучение образца вплоть до 90 минут привело, к тому что в спектре трифенилена появилось очень сильное свечение, возрастающее со временем, которое можно увидеть на рисунках 6-8.

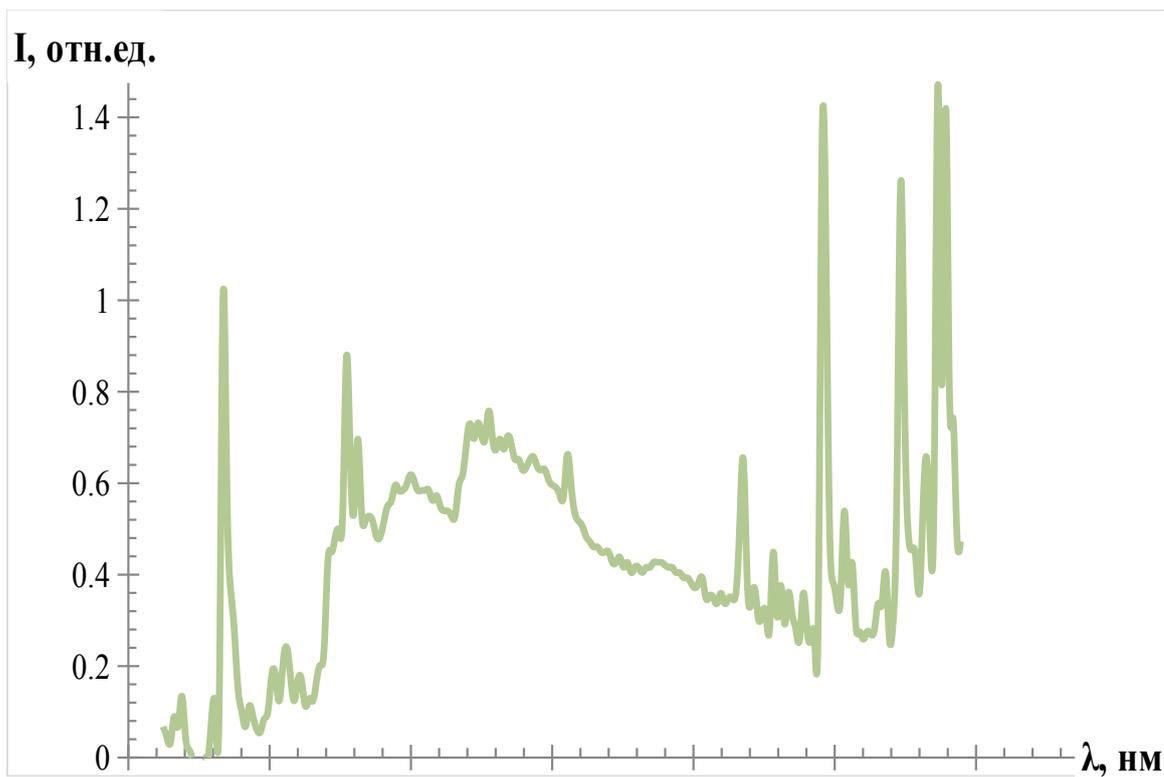


Рис. 6. Спектр люминесценции трифенилена в н.-гептане после облучения в течение 30 минут.

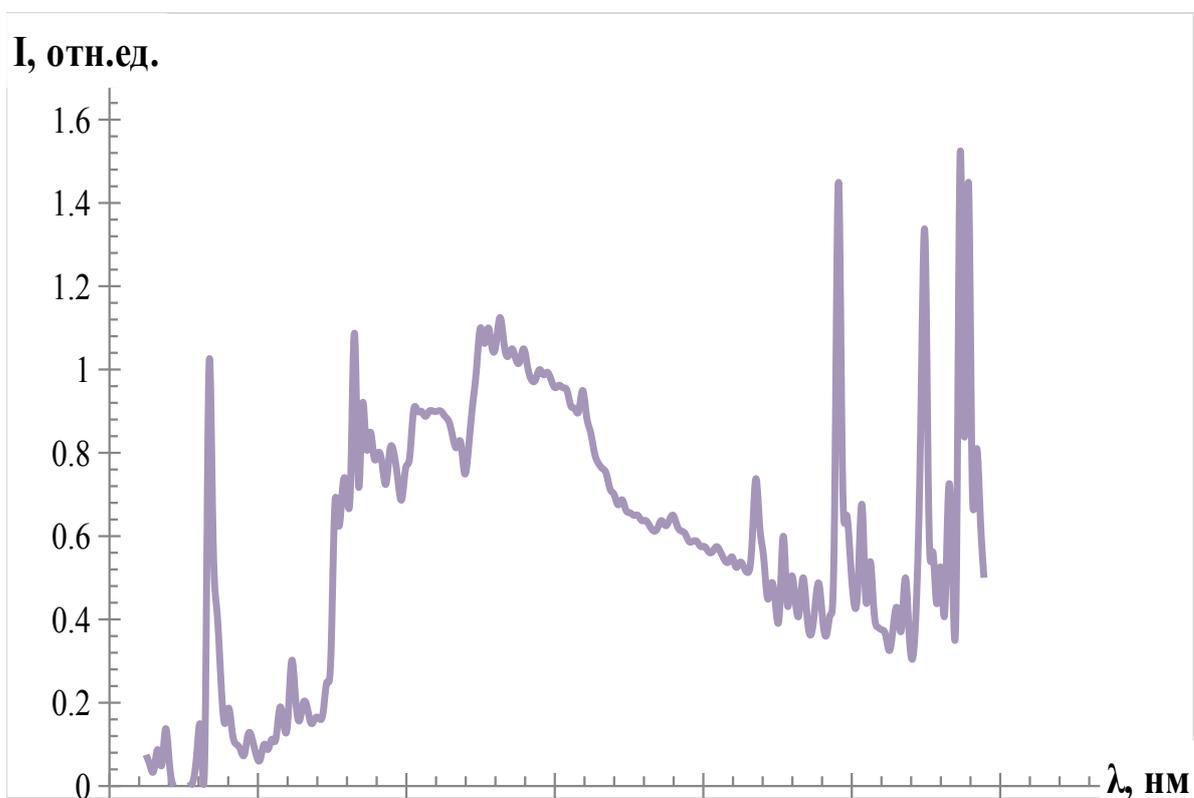


Рис. 7. Спектр люминесценции трифенилена в н.-гептане после облучения в течение 60 минут.

Спектры на рис.4, рис.5, рис.6, рис.7, рис.8 приведены для концентрации трифенилена в растворе $10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. В спектре проявляются широкие полосы с максимумами в области 370, 380 и 390 нм.

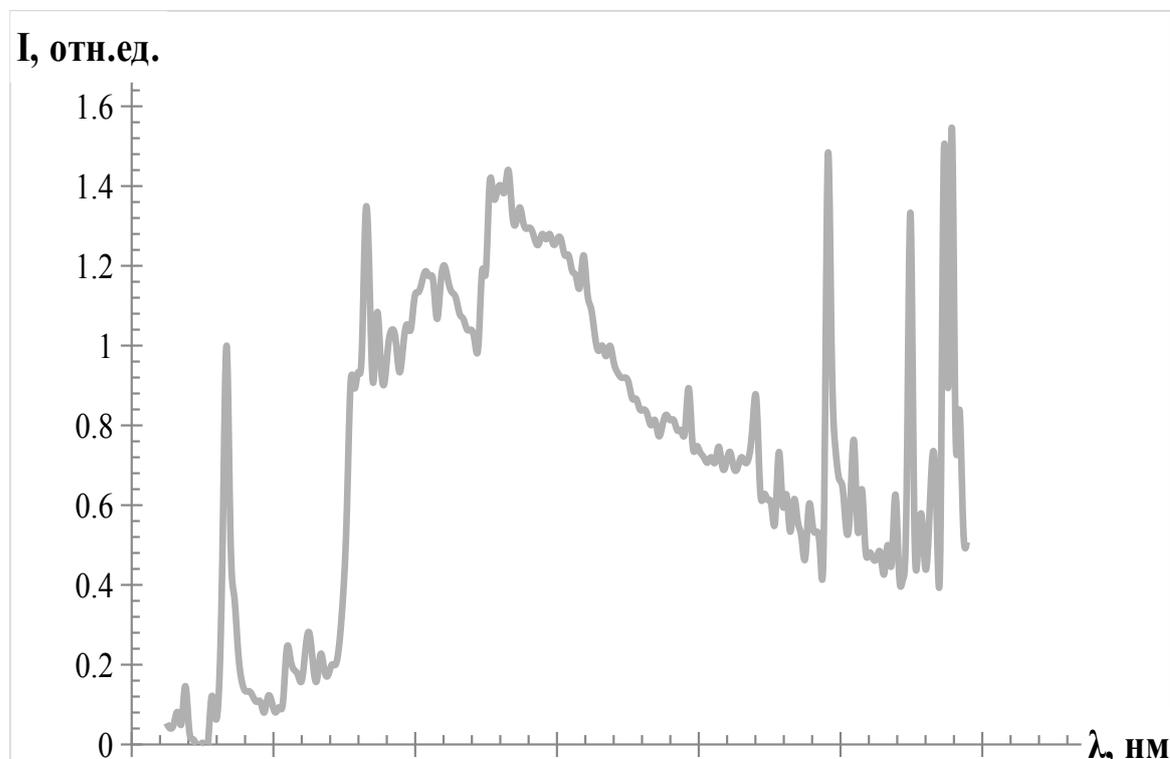


Рис. 8. Спектр люминесценции трифенилена в н-гептане после облучения в течение 90 минут.

Полученный нами фотопродукт по своим параметрам (распределением интенсивности в спектре и положением полос) совпадает с параметрами спектра фотопродукта трифенилена в метилциклогексане при 77 К [33]. При сравнении рис.4 (первоначальный спектр) и рис.8 (при облучении лазером на протяжении полутора часов) видно, что возрастает свечение фотопродукта в 5-6 раз, при этом происходит уменьшение интенсивности фосфоресценции трифенилена всего на 5-10%. Снижение интенсивности квазилинейчатого спектра фосфоресценции трифенилена говорит о том, что за

фотопревращение в данном случае, ответственны внедренные молекулы в кристаллы н.-парафина, то есть молекулы трифенилена.

С целью проверки не является ли свечение фотопродукта итогом фотопревращения примесей трифенилена или растворителя (так же воды и кислорода) было выполнено фракционирование трифенилена с помощью хроматографической колонки. В результате фракционирования было выявлено семь фракций. В доказательство теории о вероятности проявления фотопродукта обусловлено фотопревращением трифенилена, а никак не присутствием в составе образца примесей, люминесценция фотопродукта прослеживается только лишь в тех фракциях, в каких присутствует трифенилен.

На рис.9 представлен график, демонстрирующий повышение фотопродукта трифенилена с увеличением времени при облучении лазером ЛГИ-21. Как видно, прослеживается существенное увеличение свечения фотопродукта, который с ходом времени ощущает истощение.

Рассмотрим кинетику изменения числа молекул фотопродукта со временем. Пусть dn_{np} – изменение числа молекул фотопродукта за время dt , тогда с течением времени это число изменяется по закону:

$$dn_{np} = k_{фпр} n_{mp}(t) dt \quad (3.1)$$

где $k_{фпр}$ – константа фотопревращения, которая характеризует вероятность превращения молекул трифенилена после поглощения второго кванта, $n_{mp}(t)$ – число молекул трифенилена в растворе.

В начальный момент времени изменение числа молекул фотопродукта было равно 0:

$$dn_{np}|_{t=0} = 0 \quad (3.2)$$

Из одной молекулы трифенилена может образоваться одна молекула фотопродукта, тогда:

$$n_{mp}(t) + n_{np}(t) = N, \quad (3.3)$$

где N – число молекул трифенилена до начала реакции.

Подставляя (3.3) в (3.1) получим дифференциальное уравнение, показывающие изменение числа молекул фотопродукта со временем:

$$dn_{np} = \alpha k_{\phi np} (N - n_{np}) dt \quad (3.4)$$

Здесь α – коэффициент, который определяет долю молекул трифенилена, находящихся в триплетном состоянии. Решая это уравнение, получим:

$$\frac{dn_{np}}{N - n_{np}} = -\alpha k_{\phi np} t \quad (3.5)$$

$$-\ln(N - n_{np}) = \alpha k_{\phi np} t + \ln C \quad (3.6)$$

С учетом начальных условий, $C=N$, тогда:

$$\frac{N - n_{np}}{N} = e^{-\alpha k_{\phi np} t} \quad (3.7)$$

$$n_{np} = N(1 - e^{-\alpha k_{\phi np} t}) \quad (3.8)$$

Выражение (3.8) справедливо для части молекул трифенилена, которая участвует в фотореакции. Поскольку интенсивность линий в квазилинейчатых спектрах пропорциональна числу молекул, тогда для интенсивности можно записать:

$$I = I_{max}(1 - e^{-\alpha k t}) \quad (3.9)$$

или

$$I = I_{max}(1 - e^{-\beta t}), \quad (3.10)$$

где $\frac{1}{\beta} = \tau_{np}$ – время жизни молекул фотопродукта.

Рассмотрим кинетику изменения числа молекул трифенилена.

$$d n_{mp}^m = -k_{\phi np} n_{mp}^m dt \quad (3.11)$$

где n_{mp}^m – число молекул трифенилена в триплетном состоянии.

$$n_{mp}^m \dot{t}=0 = \alpha N \quad (3.12)$$

$$n_{mp}^m = N e^{-\beta t} \quad (3.13)$$

Тогда интенсивность фосфоресценции трифенилена будет определяться выражением:

$$I_{\text{фосф}} = I_0 e^{-\beta t} \quad (3.14)$$

или

$$I_{\text{фосф}} = I_0 e^{\frac{-t}{\tau_{\text{np}}}} \quad (3.15)$$

Для всех молекул трифенилена, получим:

$$I_{\text{фосф}} = I_{\text{ст}} + I_0 e^{\frac{-t}{\tau_{\text{np}}}} \quad (3.16)$$

где $I_{\text{ст}}$ – стационарная интенсивность, I_0 – начальная интенсивность, при этом $I_{\text{ст}} + I_0 = I_{\text{max}}$.

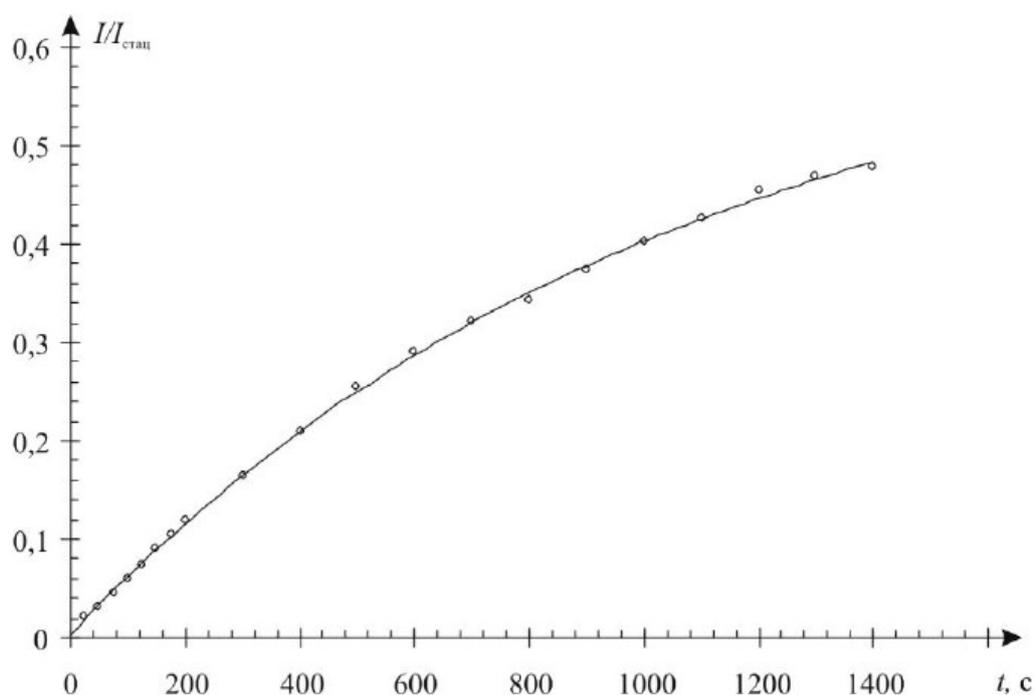


Рис. 9. Кинетика накопления фотопродукта трифенилена в н-гептане при облучении лазером.

Оказалось, что скорость и интенсивность люминесценции образования фотопродукта существенно зависят от способа возбуждения. Наибольшая интенсивность свечения фотопродукта и скорость его накопления наблюдается при возбуждении лазером ЛГИ-21. При использовании дуговой ксеноновой шаровой лампы сверхвысокого давления ДКсШ-150 с

фильтром 313 нм образование фотопродукта было существенно меньшим и нарастание его было не таким очевидным.

Насыщение фотореакции при лазерном возбуждении может быть вызвано двумя причинами. Первая – в силу каких-либо причин лишь часть молекул трифенилена, которая участвует в излучении, испытывает фотопревращение. Вторая – с наступлением динамического равновесия в случае, когда фотореакция обратима.

Если бы насыщение было обусловлено наступлением динамического равновесия между прямым и обратным процессами, то после прекращения возбуждения и выдержки образца в течение некоторого времени в темноте интенсивность люминесценции фотопродукта должна была бы уменьшиться. Однако выдерживание образца в темноте в течение времени, равного времени, после которого наступает насыщение интенсивности флуоресценции фотопродукта не изменяется. Это говорит о том, что обратная реакция отсутствует, из этого следует вывод о том, что наступление насыщения фотореакции не связано с наступлением динамического равновесия.

Больше всего подходит к результатам эксперимента предположения о том, что в случае насыщения фотореакции не все молекулы трифенилена участвуют в нем. Причины такой избирательности по отношению к превращению могут быть следующими. Нижнее триплетное состояние является, поглощающим вторым фотоном в промежуточном состоянии, то в фотопревращении будут участвовать только те молекулы, для которых разности энергий первого и второго триплетных состояний равна энергия квантов падающего излучения. Данное условие выполняется не для всех молекул, исключение служит монохроматическая подставка в триплетную полосу. Если в ширину полос триплет-триплетного поглощения существенный вклад вносит неоднородное уширение, то в фотореакции

будут участвовать только часть молекул трифенилена, для которых монохроматическое излучение резонансно с триплет-триплетным поглощением[64]. Следовательно, с течением времени накопление фотопродукта прекращается, если лазерное возбуждение попадает в резонанс с триплет-триплетным поглощением для небольшого числа молекул. В момент ослабления интенсивности возбуждения в 3 раза интенсивность излучения фотопродукта стремительно падает, что приводит к снижению его выхода. Затухание люминесценции получаемого фотопродукта происходит за время, меньшего 1 мкс, что указывает на флуоресцентный характер свечения.

Исследование показало, что при облучении лазером ЛГИ-21 в н.-парафиновых растворах трифенилена при 77 К в спектральной области 360-420 нм появляется излучение, приписываемое нами излучению фотопродукта. Таким образом, результаты исследований показали, что фотопревращение с образованием люминесцирующего фотопродукта могут испытывать центры, ответственные за квазилинейчатые спектры в системах Шпольского. Этот факт необходимо учитывать при анализе сложных органических смесей по квазилинейчатым спектрам люминесценции по следующим причинам. Во-первых, люминесценция фотопродукта усложняет анализ спектра, во-вторых, в результате фотопревращения происходит уменьшение концентрации исходного вещества и в-третьих, фотопродукт может интенсивно поглощать возбуждающий свет, в результате чего возбуждение отдельных компонент сложной смеси ослабляется, что способно послужить причиной к перераспределению интенсивности в спектре многокомпонентных смесей ПАУ.

3.2. Методы улучшения структуры спектров

Вибрационный анализ спектра флуоресценции трифенилена в предположении, что частота наиболее коротковолновой линии соответствует 0-0 переходу, был выполнен в работе Д.М. Гребенщикова и В.А. Бутлара [36]. Однако, точно установить 0-0 переход им не удалось. Это вызвано следующими причинами: во-первых, в области 0-0 перехода спектра наблюдаются линии, относящиеся к спектру флуоресценции примеси, которую было трудно отделить от основного вещества, во-вторых, в результате высокой симметрии молекулы трифенилена (см. рис. 3) линия в спектре флуоресценции соответствующая 0-0 переходу очень слабая.

Соответствие размера и формы молекулы трифенилена и примеси, не позволяют методу жидкостной хроматографии полностью избавиться от примеси.

Если предположить, что наблюдаемая линия в спектре соответствует 0-0 переходу, тогда следует, увеличение интенсивности примеси относительно других линий обусловлено более низкой симметрией молекулы примеси, а первый триплетный уровень примеси несколько смещен относительно соответствующего уровня трифенилена.

Согласно предположению о соответствии размеров молекулы трифенилена и молекулы примеси, примесью является какая-то производная трифенилена. Были изучены имеющиеся в литературе спектры флуоресценции следующих производных трифенилена: 1-азатрифенилена [65, 66, 67], 1,4-дiazатрифенилена [65, 67], 1,3,5- трифенилбензола [68].

При очистке трифенилена было выделено 7 фракций. Наиболее интенсивные линии в спектре флуоресценции раствора примеси в н.-гексане приведены в таблице 3. В этой же таблице приведены результаты

измерений длин волн квазилиний спектра флуоресценции примеси и длины волн 1-азатрифенилена, взятые из работы[66]. Есть хорошее соответствие длин волн, и распределение интенсивностей в квазилинейчатых спектрах примеси и 1-азатрифенилена.

Симметрия молекулы 1-азатрифенилена ниже, чем молекулы трифенилена, что согласуется с усилением линии, соответствующей линии 0-0 перехода для 1-азатрифенилена в сравнении с линией 0-0 перехода трифенилена.

В отсутствие реабсорбции излучения и дополнительных каналов дезактивации энергии триплетного возбуждения затухание флуоресценции происходит по экспоненциальному закону. На рис. 10 представлена кривая затухания флуоресценции фотопродукта по линии, соответствующей длине волны $\lambda=426\text{ нм}$.

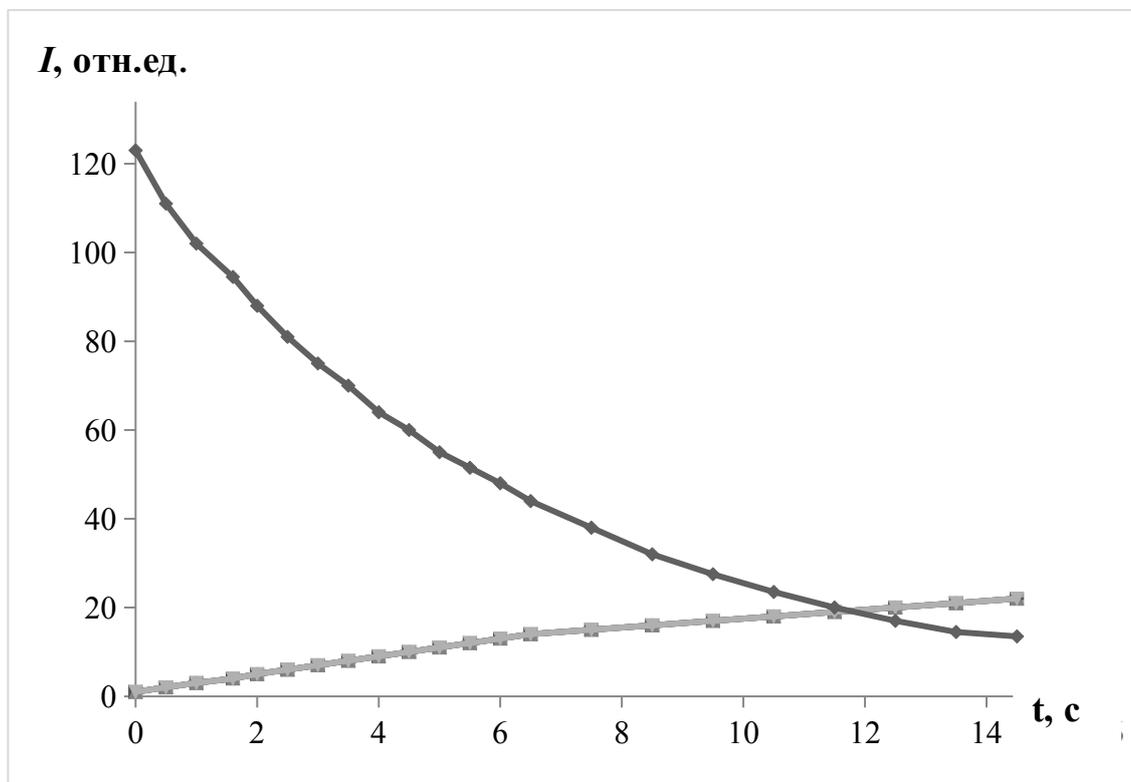


Рис. 10. Затухание флуоресценции фотопродукта.

Для определения времени жизни триплетного состояния был построен этот график в полулогарифмическом масштабе (рис.11), из анализа полученного графика было определено время жизни триплетного состояния, которое составило $\tau_T=6,5\pm 0,2$ с исходя из уравнения $y = -0,154x - 0,023$, что в пределах ошибки измерения совпадает с временем жизни триплетного состояния 1-азатрифенилена в том же растворителе $\tau_T=6,5$ с [65].

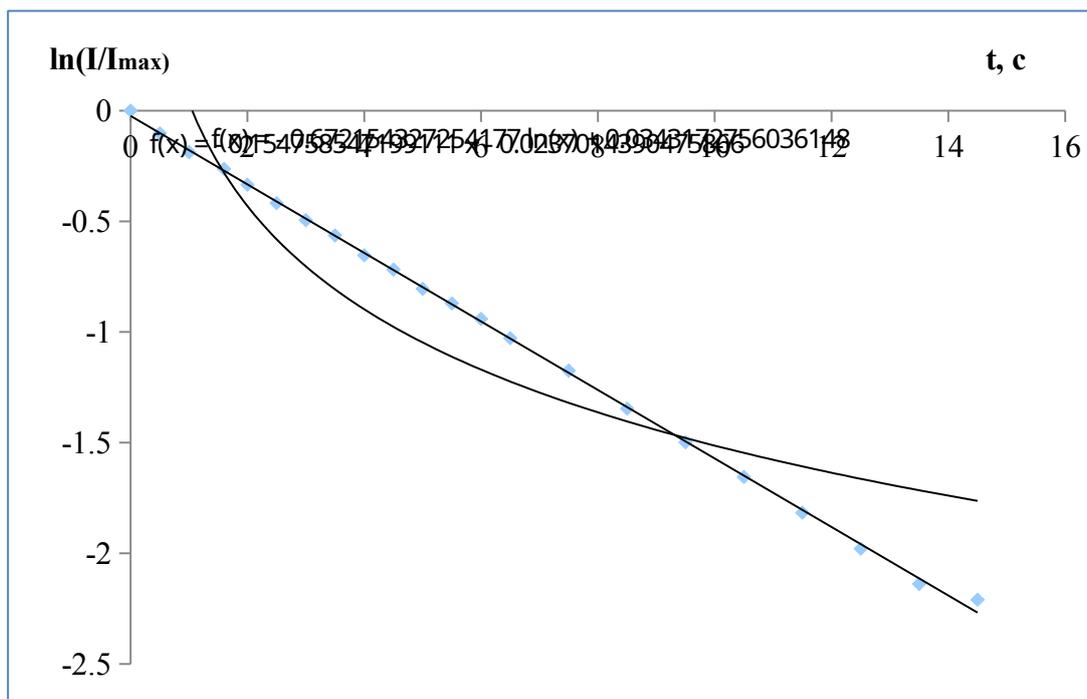


Рис. 11. К определению времени жизни триплетного состояния примеси трифенилена.

Сравнение спектров фосфоресценции примеси трифенилена и 1-азатрифенилена.

Линии спектра фосфоресценции примеси			Линии спектра фосфоресценции 1-азатрифенилена [66]	
№	λ , нм	Интенсивность	λ , нм	Интенсивность
1	426,6	о. о. и.	426,4	о. О. и.
2	434,4	и.	434,2	И.
3	437,3	ср.и.	437,1	ср.и.

4	439,6	сл.и.	439,4	сл.и.
5	441,4	ср.сл.и.	441,2	ср.сл.и.
6	445,6	ср.сл.и.	445,4	ср.сл.и.
7	451,3	ср.и.	451,1	ср.и.
8	452,5	и.	452,3	И.
9	454,7	ср.и.	454,5	ср.сл.и.
10	458,1	о.и.	457,9	о.и.

Примечание: о. и. – очень интенсивная, и. – интенсивная, ср. – средняя, сл. слабая.

Спектр флуоресценции примеси, соответственно и кинетика совпадают с кинетикой и спектром 1-азатрифенилена в тех же условиях, что позволяет сделать вывод о том, что примесью в трифенилене является 1-азатрифенилен. Поскольку внедренные молекулы могут испытывать фотопревращение, была исследована возможность фотопревращения 1-азатрифенилена. Для этого образец 1-азатрифенилена облучался излучением азотного лазера в течение определенного отрезка времени. Следующим шагом фиксировались линия в спектре флуоресценции 1-азатрифенилена, соответствующая 0-0 переходу. По изменению пиковой интенсивности указанной линии судили об изменении концентрации 1-азатрифенилена в раствора. Характерное время процесса фотопревращения примеси составляло 66 минут. С целью контроля считается ли реакция обратимой или нет, образец уже после облучения выдерживался в темноте в течение часа. Отсутствие изменений в интенсивности флуоресценции указывают на необратимость фотореакции.

Таким образом, при взаимодействии лазерного излучения происходит необратимое фотопревращение 1-азатрифенилена. Продукты фотореакции не люминесцируют в видимой области. При этом хотя

трифенилен так же подвергается фоторазложению, доля его молекул, участвующих в реакции столь незначительна, что изменение в интенсивности фосфоресценции за время неоратимого фотохимического превращения вещества, следовательно и уменьшение концентрации вещества и уменьшение интенсивности излучение вещества, примеси практически не наблюдается.

Молекулы трифенилена, ответственные за квазилинейчатые спектры фосфоресценции так же испытывают фотопревращение. Люминесцирующий фотопродукт образуется в результате такого фотопревращения, спектр которого не зависит от природы растворителя и совпадает со спектром фотопродукта, который наблюдали авторы [33] в метилциклогексане. Как и в метилциклогексане в н.-парафиновых растворах фотореакция является двухквантовой. Промежуточным состоянием, с участием которого происходит поглощение второго кванта, является нижнее триплетное состояние. Поэтому эффективность протекания такой фотореакции существенным образом зависит от заселенности триплетного уровня молекул, ответственных за квазилинейчатый спектр люминесценции.

Следует особо подчеркнуть, что фотопревращение трифенилена наблюдалось не только в органических растворителях, но и в неорганических. Этот факт и то, что спектр фотопродукта не зависит от природы растворителя, ставит под сомнение механизм фотореакции, лежащей в основе фотопревращения трифенилена, который предлагается в работе [33].

Наличие фотопревращения молекул трифенилена может влиять на формирование спектра многокомпонентных смесей, а, следовательно, на достоверность определения ПАУ методом квазилинейчатых спектров по следующим причинам:

1. Наложение на квазилинейчатый спектр люминесценции диффузного спектра фотопродукта. В результате этого может наблюдаться кажущееся перераспределение интенсивности между квазилиниями.
2. Убыль числа молекул, ответственных за квазилинейчатый спектр, одной из компонент влечет за собой реальное перераспределение интенсивности между квазилиниями в многокомпонентных системах.
3. Фотопродукт может эффективно поглощать возбуждающий свет, что создает эффект внутреннего фильтра и приводит к перераспределению интенсивности в спектре многокомпонентной смеси.
4. В некоторых случаях, когда образуется не люминесцирующий фотопродукт или фотопродукт, дающий люминесценцию в другой спектральной области, удастся упростить спектр сложной смеси фотохимическим превращением одной из компонент (в нашем случае трифенилен очищался от 1-азатрифенилена).

Заключение

Квазилинейчатые спектры и метод Шпольского являются одними из важнейших способов спектрального анализа и служат для изучения люминесценции многокомпонентных сложных смесей органических соединений в природных и техногенных средах. Некоторые полициклические ароматические углеводороды в матрицах Шпольского, в частности трифенилен, испытывают фотопревращения, то есть в результате воздействия света на образец, возникает свечение нехарактерное для самого трифенилена. Наличие фотопревращения молекул трифенилена может влиять на формирование спектра многокомпонентных смесей.

При исследовании фотопревращения молекул, ответственных за квазилинейчатые спектры, на примере трифенилена были сделаны следующие выводы:

1. Выявлены закономерности фотопревращения молекул трифенилена, отвечающих за квазилинейчатые спектры фосфоресценции.
2. Установлены механизмы влияния фотопревращения на формирование спектров сложных органических соединений.
3. Идентифицирована примесь, которая имеется в некоторых промышленных образцах трифенилена.
4. Предложена методика «фотовыжигания» примеси трифенилена и предложен способ упрощения спектров многокомпонентных смесей.

Выяснено то, что важное значение для формирования квазилинейчатых спектров люминесценции многокомпонентных смесей может иметь фотопревращение какой-либо из компонент, а это в свою очередь может привести к неправильной интерпретации результатов и как следствие ошибки в определении концентрации той или иной компоненты в сложной смеси.

Список литературы

1. Наумов А.В., Спектроскопия органических молекул в твердых матрицах при низких температурах: от эффекта Шпольского к лазерной люминесцентной спектроскопии всех эффективно излучающих одиночных молекул// Успехи физ. наук. 2013, т.183. №6. с. 634-652.
2. Шпольский Э. В., Ильина А.А., Климова Л.А. Спектры флуорисценции коронена в замороженных растворах. ДАН СССР, 1952, т. 87, №6 С.890-927.
3. Теплицкая Т.А. Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей. М., И. Московского У., 1971. С. 356-348.
4. Шпольский Э.В., Эмиссионный спектральный анализ органических соединений // Успехи физ. наук. 1959, т. 68. №1. С. 51–69.
5. Шпольский Э.В., Проблемы происхождения и структуры квазилинейчатых спектров органических соединений при низких температурах // Успехи физ. наук. 1962, т. 77. №6. С. 321-336.
6. Болотникова Т.Н. К вопросу об интерпретации спектра флуоресценции нафталина.
7. Болотникова Т.Н. Спектры флуоресценции замороженных кристаллических растворов простых ароматических углеводородов. // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1959. т. 23. №1. С. 29-31.
8. Литвин Ф.Ф., Персонов Р. И., «Тонкая структура спектров поглощения и флуоресценции некоторых пигментов при 77° К», Докл. АН СССР, т.136. №4. 1961. С. 798–800.
9. Персов Р.И., Линейчатые эмиссионные и абсорбционные спектры фталоцианина в замороженных кристаллических растворах. // Оптика и спектр. 1963. т. 15. №1. С.61-71.

10. Шпольский Э.В., Линейчатые спектры флуоресценции органических соединений и их применение. // Успех физ. наук. 1960. т. 71. С. 215-242.
11. Шпольский Э.В., Новые данные о природе квазилинейчатых спектров органических соединений и их применение к анализу следов вещества. // Ж. прикл. Спектр. 1967. т. 7. №4.
12. Гастилович Е.А., Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71.
13. Н.Л.Наумова, И.А.Васильева, И.С.Осадько, А.В. Наумов, Исследование вибронного взаимодействия в примесных центрах по сопряженным спектрам поглощения и флуоресценции с плохо разрешенной колебательной структурой//Опт. и спектр. 2005, т.98, №4, с.585- 593.
14. H. G. Grimm und H. W o I f, Atombau und Chemie. Teil I. Atombau und Kristall-chemie(Handb. d. Phys. Von H. Geiger und K. Scheel, Bd. XXIV/2), Springer, 1933.
15. Э. В. Шпольский и Л. А. Климова, Труды XII Совещания по спектроскопии. Ленинград, 1960.
16. Болотникова Т.Н. К вопросу об интерпретации спектра флуоресценции нафталина.
17. Китайгородский А.И., Органическая кристаллохимия / АН СССР, Ин-т элементоорганических соединений. – М.: изд-во АН СССР, 1955. С. 547-558.
18. N. Mark, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, Interscience Publ., Inc., New York, 1940, s. 174-176.
19. E. J. Bowen and B. Brocklehurst, J. Chem. Soc. London, 4320 (1955).
20. J. M. Robertson, Organic Crystals and Molecules, Cornell Univ. Press, 1953.
21. H. Spöner, J. Kanda and L. Blackwell, Spectrochimica Acta 16r 1135 (1960).
22. К.К. Ребане В.В. Хижняков, XI Совещание по люминесценции. Тезисы док., М., Изд-во АН СССР, 1962. с. 26-53.

23. R. Mössbauer, Z. Naturforsch. 14a, 211 (1959); УФН 72, 658 (1960).
24. Н. Lipkin, Annals Phys. 18, 182 (1962).
25. Н. Lipkin, Annals Phys. 9, 332 (1960).
26. К.К. Ребане В.В. Хижняков, Опт. и спектр. т.14. 1963. с. 362-491.
27. Е. Д. Трифонов, ДАН СССР. 1962. т. 147, № 4. С. 826–828.
28. Дикун П.П., Флуоресцентно-спектральное излучение источников и распространенности полициклических ароматических углеводородов в окружающей человека среде // Автореферат дис. на соис. уч. степе. док. тех. наук. / Гос. оптич. ин-т им. С.И. Вавилова. Л.; 1970. с. 35.
29. Трифонов Е.Д., оптический аналог эффекта Мёссбауэра / соросовский образовательный журнал, №11, 1996, с.96-102.
30. Гребенщиков Д.М., Дерябин М.И., Колосов А.К., Голубин М.А. Определение концентрации триплетных молекул в поликристаллических матрицах при наличии реабсорбции излучения // Журнал прикладной спектроскопии. – 1987. – Т. 46. – № 2. – С. 323-325.
31. V. Bhalla, H. Singh, M. Kumar, S.K. Prasad Triazole-Modified Triphenylene Derivative: Self-Assembly and Sensing Applications Langmuir 2011, 27, s. 15275-15281.
32. Н. Wang, X. Xu, A. Kojtari, H.-F. Ji Triphenylene Nano/Microwires for Sensing Nitroaromatics J. Phys. Chem. C 2011, 115, s. 20091-20096.
33. Lamotte M. Mechanism and Efficiency of Photochemical Attachment of Aliphatic Hydrocarbons to Triphenylene in Rigid Solutions at 77 K // Journal of Physical Chemistry – 1981. – Vol. 85. – No. 18. – P. 2632-2636.
34. Клар Э. Полициклические ароматические углеводороды: Пер. с англ. – М.: Химия, 1971. – Т. 1, 2.
35. Бутлар В.А., Гребенщиков Д.М. Спектры люминесценции трифенилена в замороженных н.-парафиновых растворах // Тр. III Зональной межвузовской научно-методической конференции

- педагогических институтов по спектроскопии и радиофизике / Ставропольский пединститут. – 1963. – С. 57-60.
36. Бутлар В.А., Гребенщиков Д.М. Вибрационный анализ электронных спектров трифенилена в замороженных кристаллических растворах // Тр. I Межвузовской конф. пед. институтов по спектроскопии и радиофизике / МГПИ им. Ленина. – 1965. – Ч. I. – С. 24-28.
37. Ruziewich Z. Quasilinear Structure of Luminescence Spectra of Triphenylen in Frozen Crystalline Solutions // Acta Physica Polonica. – 1965. – Vol. XXVIII. – P. 389-406.
38. Bowen E. J., Brocklehurst B. The Emission Spectra of Aromatic Hydrocarbons in Crystalline Parafins at -180°C // Journal of London Chemical Society – 1955. – Vol. 8 – P. 4320-4331.
39. Гребенщиков Д.М. Кинетика фосфоресценции трифенилена в твердых растворах // Тр. II Межвузовской конф. пед. институтов по радиофизике и спектроскопии / МГПИ им. Ленина. – 1967. – Ч. II. – С. 17-22.
40. Бутлар В.А., Гребенщиков Д.М. Спектры фосфоресценции коронена и трифенилена в четыреххлористом углероде // Оптика и спектроскопия. – 1967. – Т. 22. – вып. 5. – С. 758-762.
41. Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А., Вальдман М.М. Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции. – М.: МГУ, 1978. – 176 с.
42. Бутлар В.А., Гребенщиков Д.М., Солодунов В.В. Некоторые особенности кинетики затухания фосфоресценции трифенилена // Оптика и спектроскопия. – 1965. – Т. XVIII. – вып. 6. – С. 1079-1081.
43. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. – М.: Химия, 1971. – 216 с.
44. Применение спектроскопии в химии: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1959. – 660 с.

45. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 215 с.
46. Мак-Глин С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния: Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 448 с.
47. Carmichael I., Hug G.L. Triplet-Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases // Journal of Physical Chemistry Ref. Data. – 1986. – Vol. 15. – No. 1. – P. 1-250.
48. Теплицкая Т.А. Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей. – М.: МГУ, 1971. – 78 с.
49. Болотникова Т.Н., Наумова Т.М., Тимофеева Ю.Ф. Изучение процессов рагорания и затухания фосфоресценции ароматических углеводородов в замороженных парафиновых матрицах. I. Нафталин в н.-гептане // Оптика и спектроскопия. – 1972. – Т. 32. – № 6. – С. 1118-1122.
50. Болотникова Т.Н., Наумова Т.М., Тимофеева Ю.Ф. Изучение процессов рагорания и затухания фосфоресценции ароматических углеводородов в замороженных парафиновых матрицах. II. Дифенил, пирен и некоторые метильные производные нафталина // Оптика и спектроскопия. – 1972. – Т. 33. – № 1. – С. 175-177.
51. Алфимов М.В., Бубен Н.Я., Приступа А.И., Шамшев В.Н. Определение концентрации органических молекул в триплетном состоянии при возбуждении быстрыми электронами // Оптика и спектроскопия. – 1966. – Т. 20. – № 3. – С. 424-426.
52. Болотникова Т.Н., Наумова Т.М., Тимофеева Ю.Ф. Влияние структуры молекул и среды на излучательные и безызлучательные процессы ароматических углеводородов в н.-парафиновых матрицах // Известия АН СССР. Сер. физ. – 1972. – Т. 36. – № 5. – С. 1058-1060.

53. Гребенщиков Д.М. и др. Изучение кинетики флуоресценции органических молекул в поликристаллических средах при наличии реабсорбции излучения / Гребенщиков Д.М., Дерябин М.И., Колосов А.К., Голубин М.А., Пиунов И.Д.; Ставропольский политехнический ин-т. – Ставрополь, 1985. – 16 с. – Деп. в ВИНТИ. 18.03.85. - № 2187-85.
54. Гребенщиков Д.М., Дерябин М.И., Колосов А.К., Голубин М.А. Определение концентрации триплетных молекул в поликристаллических матрицах при наличии реабсорбции излучения // Журнал прикладной спектроскопии. – 1987. – Т. 46. – № 2. – С. 323-325.
55. Авармаа Р., Мауринг К. Определение параметров триплетного состояния из кинетики флуоресценции // Известия АН ЭстССР. Сер. физ.-мат. – 1977. – Т. 26. – № 1. – С. 92-95.
56. Авармаа Р. Кинетика заселения триплетного состояния примесной молекулы // Известия АН ЭстССР. Сер. физ.-мат. – 1978. – Т. 27. – № 1. – С. 51-62.
57. Маслов В.Г., Сидоров А.Н. Спектроскопия окислительно-восстановительных фотопревращений порфиринов в замороженных растворах // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69. – № 5. – С. 561-570.
58. Персонов Р.И. Тонкоструктурные электронные спектры многоатомных молекул в матрицах: Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. – Тарту, 1976. – 36 с.
59. Персонов Р.И. Тонкоструктурные электронные спектры многоатомных молекул в матрицах: Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. – Тарту, 1976. – 36 с.
60. Персонов Р.И. Природа размытых полос электронных спектров растворов органических соединений и методы выявления в них

- скрытой линейчатой структуры // Известия АН СССР. Сер. физ. – 1978.– Т. 42. – № 2. – С. 242-252.
61. Голубин М.А. и др. Изучение люминесценции и кинетики образования фотопродукта трифенилена в системах Шпольского / Голубин М.А., Дерябин М.И., Дзарагазова Т.П.; Ставропольский пед. ин-т.– Ставрополь, 1992. – 18 с. – Деп. в ВИНТИ 19.08.92, № 2667-В92.
62. Гребенщиков Д.М. Кинетика фосфоресценции некоторых ароматических соединений в кристаллических растворах: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Ставрополь, 1969. – 173 с.
63. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 215 с.
64. Дерябин М.И., Шишлина М.В. Лазерное выжигание примеси в матрицах Шпольского // Вестник Ставропольского государственного университета. – 2002. – №31. – С. 32-35.
65. Ruziewicz Z. A Study of Quasilinear Electronic Spectra and Electronic States of 1-Azatriphenylene // Acta Physica Polonica. – 1968. – Vol. XXXIV. – P. 801-819.
66. Ruziewicz Z., Gluchowska H. Quasi-linear Phosphorescence Spectra of 1-Azatriphenylene Solutions at 77 K // Bulletin De L'Academie Polonaise Des Sciences. – 1968. – Vol. XVI. – No. 2. – P. 153-159.
67. Ruziewicz Z. Structure of the Phosphorescence Spectra of Some Azatriphenylenes in Frozen Solid Solutions // Proceedings of the International Conference on Luminescence. – 1966. – P. 363-367.
68. Ruziewicz Z., Fulinska-Wojcik G. Configuration of Molecules of 1,3,5-Triphenyl Benzene and the Structure of Phosphorescence Spectra of Its Solutions at 77 K // Bulletin De L'Academie Polonaise Des Sciences. – 1970. – Vol. XVIII. – No. 10. – P. 629-634.