

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1963

В. Л. ЛЕВШИН, Х. И. МАМЕДОВ

СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ β -МЕТИЛНАФТАЛИНА В НОРМАЛЬНЫХ И ИЗОПАРАФИНОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 77° К

Установлено, что β -метилнафталин при 77° К дает линейчатый спектр флуоресценции как в *n*-гексане, так и в 2,2,4-изооктане. Определены колебательные частоты основного состояния и дана наиболее вероятная интерпретация спектра флуоресценции. Изучен спектр фосфоресценции β -метилнафталина в парафиновых растворителях, который дает дополнительные возможности анализа состояния его молекулы.

В последнее время для исследования колебательных частот сложных соединений наряду с изучением поглощения в инфракрасной области и исследованием комбинационного рассеяния нередко прибегают к изучению люминесценции замороженных растворов рассматриваемых соединений в нормальных парафиновых углеводородах, в которых, как было найдено Э. В. Шпольским [1], широкие полосы разрешаются на очень узкие, обнаруживая квазилинейчатое строение.

Изучение линейчатых спектров различных конденсированных ароматических углеводородов в различных нормальных парафиновых растворителях показало, что наиболее удачные условия для возникновения тонкой структуры спектров осуществляются тогда, когда размеры флуоресцирующей молекулы совпадают с размерами молекул растворителя. При этом, по-видимому, люминесцирующая частица замещает молекулы растворителя в ячейке решетки с минимальным возмущением электронных оболочек [2]; мультиплетность связана с существованием нескольких вероятных способов вхождения молекулы в решетку [3—5]. Эти данные говорят о том, что нормальные парафиновые углеводороды: *n*-пентан и высшие члены этого ряда могут служить благоприятными растворителями для выявления тонкой структуры некоторых классов веществ.

Применимость этого метода для многих соединений и растворителей выяснена, однако, недостаточно. В частности, представляло интерес установить возможность его распространения на изучение нафталиновой ароматики, содержащей метильную группу. Нафталиновая ароматика входит в состав нефтяных фракций. Получение квазилинейчатых спектров и в этом случае позволило бы использовать парафино-

вые растворители для более точного анализа нефтепродуктов. Кроме того, важно было выяснить возможность применения в качестве растворителей парафиновых углеводородов с изостроением, относительно чего в литературе высказывались сомнения. Для некоторых молекул парафины с изостроением могут оказаться даже более подходящими растворителями. Ранее β -метилнафталин, внедренный в решетку нафталина, был исследован А. Ф. Прихотько и М. Т. Шпаком [7]. Ими было установлено, что известная люминесценция кристаллического нафталина [8] обусловлена примесью β -метилнафталина; β -метилнафталин при внедрении в решетку нафталина образует два типа центров [9].

Методика эксперимента

Спектры флуоресценции получались фотографическим методом на спектрографе средней дисперсии ИСП-28 (ширина щели $0,02 \div 0,05$ мм). Для получения спектра флуоресценции при температуре жидкого азота использовался металлический криостат с кварцевыми окошками [10]. Флуоресценция возбуждалась линией 313 мк лампы ПРК-2, выделяемой фильтром.

Чистый препарат β -метилнафталина был получен нами из Института нефтехимического синтеза АН СССР. Этот препарат без дальнейшей очистки явился объектом исследования.

Спектры фосфоресценции β -метилнафталина, возбуждавшегося нефилтрованным светом ртутной лампы ПРК-2, снимались с помощью простейшего фосфороскопа на спектрографе ИСП-51 со средней камерой (линейная дисперсия $47 \text{ \AA} \text{ мм}^{-1}$ у 5000 \AA и $87 \text{ \AA} \text{ мм}^{-1}$ у 6000 \AA). При определении положения узких полос флуоресценции и фосфоресценции спектром сравнения служил дуговой спектр железа. Спектры флуоресценции снимались на фотопластинки «спектральные типа II», а спектры фосфоресценции — на пластинки «рот — рапид».

Описание и анализ спектров флуоресценции и фосфоресценции

Были получены спектры флуоресценции при 77°K замороженных растворов β -метилнафталина в *n*-гексане и более высоких нормальных парафинах, а также в 2,2,4-изооктане. Спектры флуоресценции β -метилнафталина оказались резкими в растворе *n*-гексана, что подтверждает правило о зависимости резкости спектров от соответствия размеров молекул активного вещества и растворителя — нормального парафина [2, 11].

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции раствора β -метилнафталина в *n*-гексане (рис. 1, б) и для сравнения в *n*-декане (рис. 1, в) при 77°K . Из рисунка видно, что резкий спектр раствора в *n*-гексане в *n*-декане становится диффузным. Центры этих диффузных полос хорошо совмещаются с наиболее интенсивными линиями спектра в *n*-гексане. Если растворителем являются более высокие нормальные парафины, диффузность спектров усиливается.

Спектры флуоресценции β -метилнафталина оказались резкими также в 2,2,4-изооктане (рис. 1, г). В последнем спектр без существенных изменений сохраняет структуру, наблюдаемую в *n*-гексане.

Спектр свечения β -метилнафталина в *n*-гексане начинается линией 31427 см^{-1} , являющейся первой интенсивной полосой в серии узких полос, сначала возрастающих, а затем уменьшающихся по интенсивности при переходе к длинным волнам. Начала спектров флуоресцен-

ции (рис. 1, б) и поглощения (рис. 1, а) значительно перекрываются. В области перекрытия начальная полоса спектра флуоресценции $31\,427\text{ см}^{-1}$ в пределах ошибок измерений совпадает с полосой $31\,429\text{ см}^{-1}$ спектра поглощения. Люминесценция в частоте $\nu_{00}=31\,427\text{ см}^{-1}$ довольно интенсивна, что указывает на разрешенный характер перехода.

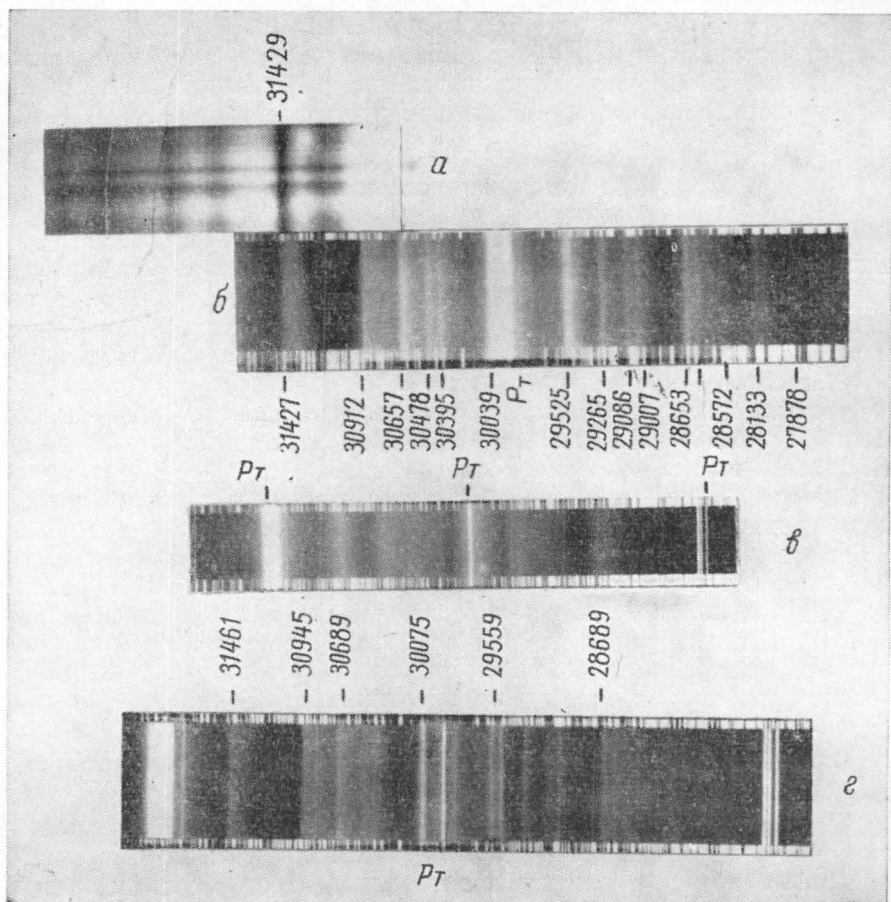


Рис. 1. Спектры абсорбции и флуоресценции растворов β -метилнафталина при 77°K : а — спектр абсорбции в *n*-гексане; б, в и г — спектры флуоресценции: б — в *n*-гексане, в — в *n*-декане, г — в 2,2,4-изооктане

В табл. 1 приведены частоты всех измерений узких полос спектра флуоресценции β -метилнафталина в *n*-гексане и 2,2,4-изооктане при 77°K . Даются интенсивности полос, оцененные по десятибалльной шкале, частоты и разности частот между наблюдаемыми и нулевой линией. В последнем столбце дана наиболее вероятная трактовка наблюдающихся полос.

Если принять, что полоса $\nu_{00}=31\,427\text{ см}^{-1}$ соответствует чисто электронному переходу, то в спектре флуоресценции раствора β -метилнафталина в *n*-гексане или 2,2,4-изооктане можно выделить ряд колебательных частот, величины которых хорошо согласуются с данными, полученными при изучении спектров β -метилнафталина в кристаллическом нафталине [9] (в более ранних работах [8] и [12] это свечение приписывалось самому нафталину), а также с частотами в спектрах

Таблица 1

Спектр флуоресценции растворов β -метилнафталина в *n*-гексане и 2,2,4-изооктане

Интенсивность	В <i>n</i> -гексане		Интенсивность	В 2,2,4-изооктане		Возможная интерпретация
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$		$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	
6	31427	0	6	31461	0	0-0 (ν_{00})
сл.	31031	396	сл.	31051	410	ν_0-406
7	30912	515	7	30945	516	ν_0-515
8	30657	770	8	30689	772	ν_0-770
5	30478	949	5	30506	955	ν_0-950
5	30395	1032	5	30423	1038	ν_0-1035
сл.	30257	1170	—	—	—	—
2	—	—	сл.	30238	1223	—
—	30143	1284	2	30170	1291	$\nu_0-515-770 =$ $=1285$
10	30039	1388	10	30075	1386	ν_0-1387
—	—	—	1	29994	1467	$\nu_0-515-950 =$ $=1465$
1	29791	1636	—	—	—	ν_0-1636
сл.	29700	1727	—	—	—	$\nu_0-770-950 =$ $=1720$
сл.	29637	1790	—	—	—	$\nu_0-406-1387 =$ $=1793$
6	29525	1902	6	29559	1902	$\nu_0-515-1387 =$ $=1902$
4	29265	2162	4	29304	2157	$\nu_0-770-1387 =$ $=2157$
4	29086	2341	4	29125	2336	$\nu_0-950-1387 =$ $=2337$
4	29007	2420	4	29036	2425	$\nu_0-1035-1387 =$ $=2422$
сл.	28748	2679	сл.	28793	2668	$\nu_0-515-770-$ $-1387=2672$
5	28653	2774	5	28689	2772	$\nu_0-1387 \times 2 = 2774$
4	28572	2855	4	28612	2849	$\nu_0-515-950-$ $-1387=2852$
1	28459	2968	1	28494	2967	$\nu_0-1580-1387 =$ $=2967$
1	28401	3026	1	28441	3020	$\nu_0-1636-1387 =$ $=3023$
3	28133	3294	2	28171	3290	$\nu_0-515-2 \times 1387 =$ $=3289$
1	27878	3549	1	27917	3544	$\nu_0-770-2 \times 1387 =$ $=3544$
1	27708	3719	1	27747	3714	$\nu_0-950-2 \times 1387 =$ $=3724$
1	27617	3810	1	27655	3806	$\nu_0-1035-2 \times$ $\times 1387=3809$

комбинационного рассеяния расплава β -метилнафталина [13]. В табл. 2 сопоставляются частоты β -метилнафталина, полученные разными методами и в различных типах твердых растворов.

Как видно из табл. 1, все найденные нами колебательные частоты проявляются в спектре самостоятельно и в комбинации с частотой 1387 см^{-1} , являющейся периодом повторения. Из последнего столбца табл. 1 видно, что самостоятельно выявленные все частоты повторяются еще два-три раза в комбинациях, почти строго, с точностью до ошибок измерений.

Идентичность спектра флуоресценции β -метилнафталина в двух замороженных растворах — в *n*-гексане и 2,2,4-изооктане и совпаде-

ние этих частот с частотами, полученными методом комбинационного рассеяния, показывает, что спектр принадлежит самой молекуле β -метилнафталина, и наблюдаемая последовательность частот дает структуру колебательных уровней ее нормального состояния.

Таблица 2

Сравнение колебательных частот β -метилнафталина, полученных в разных средах и разными методами*

В <i>n</i> -гексане	В 2,2,4-изооктане	В нафталине по [9, 12]		$\Delta\nu$ комб. по [13]
$\nu_{00}=31\ 427\ \text{см}^{-1}$	$\nu_{00}=31\ 461\ \text{см}^{-1}$	$\nu_{00}=31\ 060\ \text{см}^{-1}$		
—	—	57 (сл.)	—	—
—	—	288 (сл.)	288	285 (сл.)
396 (сл.)	410 (сл.)	406 (сп.)	410	406 (сл.)
515 (7)	516 (7)	517 (сл.)	520	520 (сп.)
770 (8)	772 (8)	768 (сп.)	775	771 (сил.)
949 (5)	955 (5)	—	954	952 (сл.)
1032 (5)	1038 (5)	1031 (сл.)	1022	1023 (сл.)
1170 (сл.)	1223 (сл.)	—	—	—
1388 (10)	1386 (10)	1388 (сил.)	1383	1380 (сил.)
1580 (10)	—	1581 (сл.)	—	1581 (сп.)
1636 (1)	—	1636 (сл.)	—	1634 (сл.)

* В скобках указаны интенсивности.

Наблюдаемые частоты колебаний из спектра флуоресценции β -метилнафталина в *n*-гексане при 77° К совпадают с частотами колебаний β -метилнафталина в изоморфном кристалле нафталина [8] при 20° К. Это приводит к предположению, что в решетке парафинового углеводорода электронная оболочка β -метилнафталина не подвергается существенной деформации. Однако частота электронного перехода заметно зависит от окружения: по нашим данным, в *n*-гексане она равна 31 427, в изооктане 31 461, в кристаллическом нафталине по [8] 31 060 см^{-1} .

Спектр фосфоресценции β -метилнафталина в *n*-гексане приведен на рис. 2. Он простирается от 4800 Å до 6500 Å; в отличие от спектра флуоресценции его полосы склонны к сложному расщеплению. На рис. 2 отчетливо видны компоненты некоторых полос и узкие дублеты с величиной расщепления $\Delta\nu=55\ \text{см}^{-1}$.

При переходе от *n*-гексана к соседнему растворителю — *n*-гептану спектр быстро размывается и яркость фосфоресценции значительно снижается. Первая полоса β -метилнафталина, растворенного в *n*-гексане, состоит из четырех компонентов; в *n*-гексане расщепляются также и другие полосы, но они плохо разрешены при использованной нами дисперсии. В гептане спектр размывается и структура полос незаметна.

В спектре фосфоресценции, так же как в спектре флуоресценции, полоса с частотой 1390 см^{-1} является периодом повторения полос. Такую же роль играет частота 1580, отсутствующая в спектрах флуоресценции, но выявляющаяся в спектрах комбинационного рассеяния, (эти же колебания являются полносимметричным колебанием (A_{1g}) нафталина [14]).

Проявление в спектре частоты 515 см^{-1} , самостоятельно и в комбинациях с сильными колебаниями (1380 и 1580 см^{-1}), приводит к раз-

двоению полос спектра фосфоресценции β -метилнафталина (см. рис. 2).

Отметим, что сильная частота в спектре флуоресценции 770 см^{-1} и частоты 950, 1035 не проявляются в спектре фосфоресценции. В этих двух видах свечения β -метилнафталина отличается также соотношение

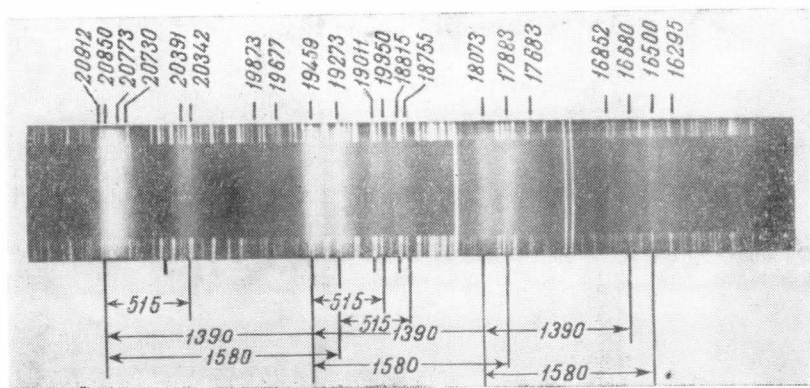


Рис. 2. Спектр фосфоресценции β -метилнафталина в *n*-гексане при 77° K

интенсивностей полос, соответствующих одному и тому же типу колебания.

Все указанные изменения, обнаруживающиеся в частотах колебаний, возникающих соответственно при переходе с флуоресцентного и фосфоресцентного уровней на уровень основного состояния, происходят, по-видимому, вследствие изменения конфигурации молекулы в триплетном состоянии и ее положения в решетке замороженного растворителя. К этому же выводу приводит и различная мультиплетность полос спектра флуоресценции и фосфоресценции β -метилнафталина в одних и тех же концентрациях в замороженном растворителе — *n*-парафине.

Описанные выше узкие полосы спектра флуоресценции и особенно фосфоресценции сильно размыты. Диффузионность их создает весьма значительный фон.

До настоящего времени для выявления линейчатых спектров молекул в качестве растворителей использовались парафиновые углеводороды нормального строения; изопарафины считались малоприспособной средой для выявления линейчатых спектров.

Однако описанные выше опыты показали, что для β -метилнафталина изопарафины также являются вполне подходящей средой для выявления линейчатого спектра флуоресценции.

2,2,4-изооктан, как нейтральный растворитель, нами был применен для обнаружения метилнафталинов во фракциях нефти еще в 1955 г. в работе [15], но тогда малая дисперсия применяемого спектрографа не позволила нам выявить детали тонкой структуры β -метилнафталина в 2,2,4-изооктане при 77° K . Существование такой структуры чрезвычайно увеличивает возможности люминесцентного анализа нефтей и других сложных смесей и достоверность получаемых при анализе результатов.

Авторы выражают глубокую благодарность сотруднице Института нефтехимического синтеза АН СССР кандидату химических наук Е. С. Покровской за предоставление препарата чистого β -метилнафталина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпольский Э. В., Климова Л. А. ДАН СССР, 87, 935, 1952.
2. Шпольский Э. В. «Успехи физических наук», 69, 215, 1960.
3. Шпольский Э. В., Гирджияуекайте Э. А. «Оптика и спектроскопия», 4, 620, 1958.
4. Шигорин Д. Н., Щеглова И. А., Нурмухаметов Р. Н., Докунихин Н. С. ДАН СССР, 120, 1242, 1959.
5. Pesteil L., Ciais A. Compt. Rend., 249, 528, 1959.
6. Шпольский Э. В. «Успехи физических наук», 68, 51, 1959.
7. Прихотько А. Ф., Шпак М. Т. «Оптика и спектроскопия», 6, 119, 1959.
8. Обреимов И. В., Шабалдас К. Т. J. Phys., 7, 168, 1943.
9. Шпак М. Т., Шека Б. Ф. «Оптика и спектроскопия», 12, 593, 1962.
10. Левшин В. Л., Мамедов Х. И. «Оптика и спектроскопия», 23, 29, 1959.
11. Болотникова Т. Н. «Изв. АН СССР», сер. физическая, 23, 29, 1959.
12. McClure D. S., Schnepf O. J. Chem. Phys., 23, 1575, 1955.
13. Алексанян В. Т. и др. «Изв. АН СССР», сер. физическая, 19, 225, 1955.
14. Lippincott E. R., O'Rcilly E. J. J. Chem. Phys., 23, 238, 1955.
15. Мамедов Х. И. Люминесцентный анализ. Материалы IV совещания по люминесценции. АН БССР, Минск, 1956.

Поступила в редакцию
1. 6.1962 г.

Кафедра оптики МГУ
Институт физики АзССР