

$$R(|\alpha|^2) = R(0) + \{(n-1)!\}^{1/(n-1)} \int_0^{|\alpha|^2} \frac{e^{x/\sigma} - 1}{x} dx, \quad (18)$$

а рассчитанные с ее помощью коэффициенты $g^{(k)}$ даются формулой

$$g^{(k)} = \{(n-1)!\}^{(1-k)/(n-1)} (k-1)! \quad (19)$$

Литература

- [1] Р. Глаубер. Квантовая оптика и квантовая радиофизика. М., 1966.
 [2] Дж. Клаудер, Э. Сударшан. Основы квантовой оптики. М., 1970.
 [3] В. Я. Анисимов, Б. А. Сотский, А. Д. Столяров. ДАН БССР, 14, 1075, 1970.
 [4] U. M. Titulaer, R. J. Glauber. Phys. Rev., 140, B676, 1965; 145, 1041, 1966.
 [5] C. L. Mehta. J. Math. Phys., 8, 1798, 1967.
 [6] P. Chand. Let. Nuov. Cim, 3, 815, 1970; Phys. Let., 33A, 118, 1970.

Поступило в Редакцию 28 июня 1971 г.

УДК 535.373

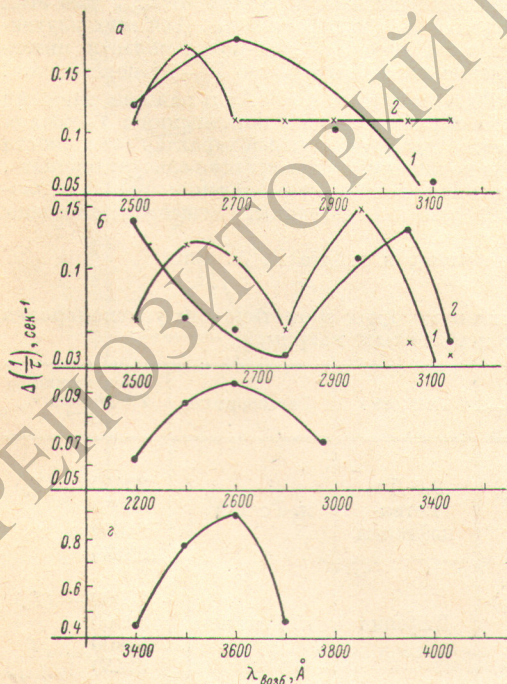
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗГОРАНИЯ И ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ ПАРАФИНОВЫХ МАТРИЦАХ

II. ДИФЕНИЛ, ПИРЕН И НЕКОТОРЫЕ МЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛИНА

Т. Н. Болотникова, Т. М. Наумова и Ю. Ф. Тимофеева

В различных фотофизических и фотохимических процессах большую роль играют триплетные состояния молекул. При этом часто оказывается, что, чем выше положение триплетного уровня, тем больше вероятность деградации энергии возбуждения за счет фотохимических превращений, передачи ее молекулам другого вещества и т. д. В последнее время появилось много работ, описывающих явления, происходящие с участием возбужденных триплетных состояний (T^*) [1-3].

Положения триплетных уровней молекул экспериментально определяются из спектров фосфоресценции (T_0 -уровень) и спектров T_0 - T^* -поглощения (T^* -уровни). Здесь необходимо отметить, что наибольшую экспериментальную трудность представляет исследование полос T_0 - T^* -поглощения, расположенных в ультрафиолетовой области, так как они обычно перекрываются с очень интенсивными полосами синглетного поглощения. Препятствием к изучению является также близость этих уровней к потенциалу ионизации молекулы. Хотя к настоящему времени спектры T_0 - T^* -поглощения



Зависимость $\Delta(1/\tau)$ от $\lambda_{\text{возб}}$ для н-гептановых растворов.

a — 1 нафталин, 2 — 2,3-диметилнафталин, б — 1 — 2,6-диметилнафталин, 2 — β -метилнафталин; в — дифенил; г — пирен; $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М/л, $T = 77^\circ \text{K}$.

получены для очень большого числа органических соединений [4-6], данных о положении высоколежащих ($\lambda < 3000 \text{ \AA}$) T^* -уровней практически нет. В работе [4], где приведены положения T^* -уровней и относительные интенсивности полос T_0 - T^* -по-

поглощения приблизительно для 30 соединений, только для 8—10 указаны положения высоких T^* -уровней, но без оценки интенсивности поглощения на них.

Мы попытались определить положение высоких T^* -уровней косвенным способом, используя методику, описанную в работе [7].

Как показано в [7], сопоставление кинетики разгорания и затухания флуоресценции в зависимости от длины волны возбуждающего света позволяет получить некоторые сведения о положении полос поглощения с T_0 -уровня и отождествить их с полосами T_0 - T^* -поглощения. Решение кинетических уравнений для четырехуровневой системы (S_0 , S^* , T_0 , T^* -уровни) дает следующее соотношение для времен разгорания (τ_p) и времен затухания (τ_s) флуоресценции:

$$\Delta\left(\frac{1}{\tau}\right) = \frac{1}{\tau_p} - \frac{1}{\tau_s} = A + g, \quad (1)$$

где

$$A = \frac{k_0 k_2}{k_1 + k_2}, \quad (2)$$

а

$$g = \frac{k_4 (k_6 - k_3)}{k_5 + k_6}. \quad (3)$$

Здесь k_0 — вероятность S_0 - S^* -поглощения, k_1 — флуоресценции, k_2 — интеркомбинационной конверсии, k_3 — излучательного и безызлучательного перехода $T_0 \rightarrow S_0$, k_4 — вероятность T_0 - T^* -поглощения, k_5 - $T^* \rightarrow T_0$ внутренней конверсии и k_6 — вероятность ухода молекул из триплетной системы путем или фотохимических реакций, или передачи энергии возбуждения молекулам другого вещества, или обратной интеркомбинационной конверсии типа $T^* \rightarrow S^*$ и т. д.

Как видно из соотношений (2) и (3), A связано с расселением основного состояния через интеркомбинационную конверсию на T_0 -уровень, в то время как g определяется вероятностью поглощения с T_0 -уровня на возбужденные триплетные уровни. Величина $\Delta(1/\tau)$ существенно образом зависит от $\lambda_{\text{возб.}}$, так как g — является функцией от λ и максимальна в области наиболее интенсивного поглощения с T_0 -уровня. При возбуждении объекта в спектральной области, где $g=0$, $\Delta(1/\tau)$ определяется только расселением основного состояния — A , не зависящим от $\lambda_{\text{возб.}}$. Именно этот случай рассмотрен в работе [2]. В качестве объектов исследования были выбраны нафталин- h_8 и $-d_8$, дифенил- h_{10} и $-d_{10}$, некоторые метильные производные нафталина (2,3-диметилнафталин, 2,6-диметилнафталин, β -метилнафталин) и пирен. Кинетика флуоресценции н.-гептановых растворов перечисленных веществ ($C=10^{-4}$ М/л) изучалась при 77°К. Результаты экспериментов приведены на рисунке, за исключением результатов по нафталину- d_8 и дифенилу- d_{10} , так как зависимости $\Delta(1/\tau)$ от $\lambda_{\text{возб.}}$ для этих веществ аналогичны зависимостям для нафталина- h_8 и дифенила- h_{10} . Для всех изученных веществ существуют полосы поглощения с T_0 -уровня, лежащие в области интенсивного синглетного поглощения. Совпадение положения полос T_0 - T^* -поглощения, по данным Портера [4], для нафталина (2700 Å) и пирена (3600 Å) с нашими данными позволяет нам отождествить обнаруженные в работе полосы поглощения с T_0 -уровня с T_0 - T^* -поглощением. Об этом же свидетельствует резонансный характер зависимости $\Delta(1/\tau)$ от $\lambda_{\text{возб.}}$, так как в случае процессов ионизации и диссоциации следует ожидать, начиная с некоторой длины волны возбуждения, постоянного значения $\Delta(1/\tau)$. Положения высших возбужденных T^* -уровней для исследованных веществ приведены в таблице.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе Е. А. Баш.

Положение возбужденных T^* -уровней для некоторых ароматических углеводородов в замороженных парафиновых матрицах

Вещество	Растворитель	Положение T^* -уровня ν , см ⁻¹	Вещество	Растворитель	Положение T^* -уровня ν , см ⁻¹
β -Метилнафталин	н.-Гептан	20825 — (T_0)	2,6-Диметилнафталин	н.-Гептан	20450 — (T_0)
		44590			44070
		53610			54350
		60820			58180
2,3-Диметилнафталин	н.-Гептан	21310 — (T_0)	Дифенил	н.-Гептан	23000 — (T_0)
		45080			50000
		60170			51400
					61450

Примечание. О положении возбужденных T^* -уровней нафталина и пирена имеются данные в работе [1].

Литература

- [1] А. Н. Теренин, В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров. *Photochemistry and Photobiology*, **5**, 543, 1966; В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин. *ДАН СССР*, **165**, 365, 1965.
- [2] М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, Ю. Б. Шекк. *Spectrochim. Acta*, **A27**, 329, 1971.
- [3] М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. А. Смирнов. *ДАН СССР*, **185**, 13, 626, 1969.
- [4] G. Porter, M. W. Windsor. *Proc. Roy. Soc., A-245*, 238, 1958.
- [5] D. P. Graig, I. G. Ross, *J. Chem. Soc.*, 1589, 1954.
- [6] В. Ненгу, М. Каша. *J. Chem. Phys.*, **47**, 3318, 1967.
- [7] Т. Н. Болотникова, Т. М. Наумова, Ю. Ф. Тимофеева. *Опт. и спектр.*, **32**, в. 6, 1972.

Поступило в Редакцию 9 июля 1971 г.

УДК 535.32+535.34 : 548.0

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР И ДИСПЕРСИЯ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ KMnF_3 И KCoF_3

А. А. Карамян

В последнее время появился ряд работ [1-4] по изучению колебательного спектра кристаллов со структурой перовскита типа ABF_3 (где А — щелочной металл, В=Mg, Zn, Mn, Co, Ni).

В настоящей работе исследовались инфракрасные спектры отражения кристаллов KMnF_3 и KCoF_3 в широком диапазоне длин волн (от 2 до 300 мкм). В области $2 \div 25$ мкм измерения проводились на инфракрасном спектрометре ИКС-12 с приставкой для отражения ИПО-12. В далекой инфракрасной области спектра использовался длинноволновый вакуумный спектрометр [5]. Угол падения света на кристалл составлял $\sim 10^\circ$. Количество рассеянного света не превышало $1 \div 2\%$.

Из данных по отражению при помощи анализа Крамерса—Кронига были вычислены частоты предельных оптических колебаний ω_{TO} и ω_{LO} , а также дисперсия

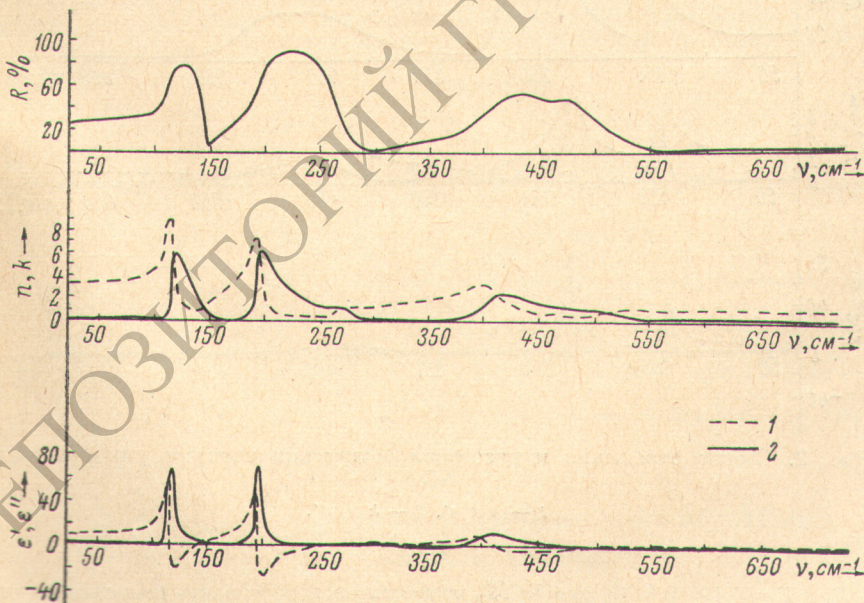


Рис. 1. Спектр отражения и дисперсия оптических констант для кристалла KMnF_3 .

1 — n и ϵ' , 2 — k и ϵ'' .

действительной и мнимой частей показателя преломления (n , k) и диэлектрической проницаемости (ϵ' , ϵ''). Все вычисления выполнялись на ЭВМ. В анализе Крамерса—Кронига фазовый угол θ для отражения определялся из уравнения [6]