

протона и тушения флуоресценции. Это связано с тем, что перенос электрона (процесс, ответственный за тушение) в комплексах с аминами менее выгоден, так как σ^* -уровень для аммониевых ионов лежит выше π^* -уровня для ионов гетеродиклов. Найденное для комплексов с аминами уменьшение квантового выхода недиссоциированной ионной пары по сравнению с комплексом с Н-связью связано с тем, что перенос протона — процесс, определяющий перенос электрона, т. е. тушение, — затруднен в комплексе с Н-связью из-за барьера двойной потенциальной ямы Н-связи. Диссоциация ионной пары, сильно затрудняющая взаимодействие противоположно, подавляет процесс переноса электрона, тем самым уменьшая тушение.

Таким образом, для комплексов 2-нафталя с алифатическими аминами в отличие от комплексов с тушителями, обладающими π -системами, константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния значительно меньше. Флуоресценция и протолитическая реакция в возбужденном состоянии успешно конкурируют с процессом тушения, что позволяет наблюдать флуоресценцию ионных форм и комплексов с Н-связью. Влияние процессов тушения сказывается лишь на величинах квантовых выходов этих форм.

В заключение авторы приносят свою искреннюю благодарность В. Л. Ермолаеву за внимание к работе.

Литература

- [1] N. Mataga, G. Kawasaki, G. Torihashi. *Theoret. Chim. Acta*, 2, 168, 1964.
- [2] N. Mataga. *Proced. Int. Conf. Luminescence*, 413, Torun, Poland, 1964.
- [3] В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. *Опт. и спектр.*, 32, 564, 1972.
- [4] А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 36, 1090, 1972.
- [5] H. Beens, K. Grellmann, M. Gurr, A. Weller. *Disc. Farad. Soc.*, 39, 183, 1965.
- [6] М. Г. Кузьмин, Б. М. Ужинов, Чан Дынь Тоай. *Ж. прикл. спектр.*, 12, 476, 1970.
- [7] H. Baba, A. Matsuama, H. Kokubun. *Spectrochim. Acta*, 25A, 1709, 1970.

Поступило в Редакцию 21 апреля 1972 г.

УДК 539.186

ОПТИЧЕСКАЯ НАКАЧКА СВЕРХТОНКИХ ПОДУРОВНЕЙ $4^2S_{1/2}$ -СОСТОЯНИЯ КАЛИЯ

Е. Б. Александров, А. Б. Мамырин и А. П. Соколов

Оптическая накачка подуровней сверхтонкой структуры основного состояния атомов щелочных металлов позволила исследовать воздействие соударений с посторонними газами на частоты переходов и времена-релаксации в сверхтонкой структуре [1]. Наиболее полно исследован рубидий, для которого применим эффективный прием изотопной фильтрации излучения накачки. Накачка других элементов основана на самофильтрации сверхтонких составляющих резонансных линий. Эффективность процесса определяется соотношением сверхтонкого расщепления $\Delta\nu_{\text{СТС}}$ и доплеровской ширины линии $\Delta\nu_D$, причем эффективность тем меньше, чем меньше отношение $\Delta\nu_{\text{СТС}}/\Delta\nu_D$. Особенно неблагоприятно положение в случае калия, для всех изотопов которого $\Delta\nu_{\text{СТС}}/\Delta\nu_D < 1$. Имеется лишь одна работа [2], в которой удалось наблюдать СТС накачку изотопов K^{39} и K^{41} .

Здесь мы сообщаем об успешном применении изотопной фильтрации резонансного излучения для СТС накачки паров K^{39} , позволившей получить сигналы СТС резонансов в K^{39} с отношением сигнал/шум примерно на порядок больше, чем в работе [2].

На рис. 1 представлена схема изотопной и сверхтонкой структуры резонансных линий калия по данным работы [1]. Отрезок в верхней части рисунка соответствует доплеровской ширине линии калия при 100°C . Расчетным путем была исследована следующая ситуация: излучение лампы, содержащей изотоп K^{39} , фильтруется кюветой с парами K^{41} и затем используется для накачки паров K^{39} . Было установлено, что при достаточно большой оптической плотности паров K^{41} и в пренебрежении релаксацией можно получить разность населенностей подуровней СТС порядка десятков процентов. Так, при оптической плотности фильтра равной 3 населенность подуровней $F=1$ по оценке в два раза превышает населенность подуровней $F=2$. Столь большой эффект становится понятен из рис. 2, где представлен контур поглощения K^{39} вместе с расчет-

ным контуром профильтрованной линии излучения. В качестве исходной бралась линия K^{39} с полтора кратной доплеровской шириной по сравнению с линией поглощения. Из рис. 2 видно, что результирующая линия излучения настолько смещена относительно центра линии поглощения, что вероятности возбуждения двух сверхтонких компонент оказываются резко различными.

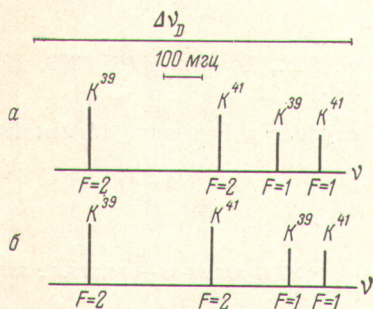


Рис. 1. Изотопическая и сверхтонкая структура резонансных линий калия.

$a - 769.9$ нм, $b - 766.5$ нм.

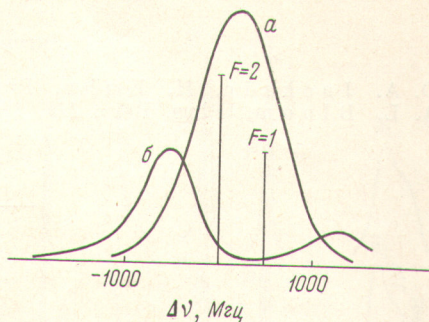


Рис. 2.

$a -$ контур линии поглощения K^{39} , $b -$ контур линии излучения K^{39} , прошедшего через фильтр с парами K^{41} . Вертикальные линии отмечают центры сверхтонких составляющих линии поглощения K^{39} .

В эксперименте излучение лампы с естественной смесью изотопов (93% K^{39} и 7% K^{41}) проходило через фильтр с парами K^{41} , плотность которых варьировалась подбором температуры стенок фильтра. После фильтра свет проходил через кювету с парами естественной смеси изотопов калия и регистрировался фотоэлементом. Кювета была соединена с вакуумной системой для напускания буферных газов.

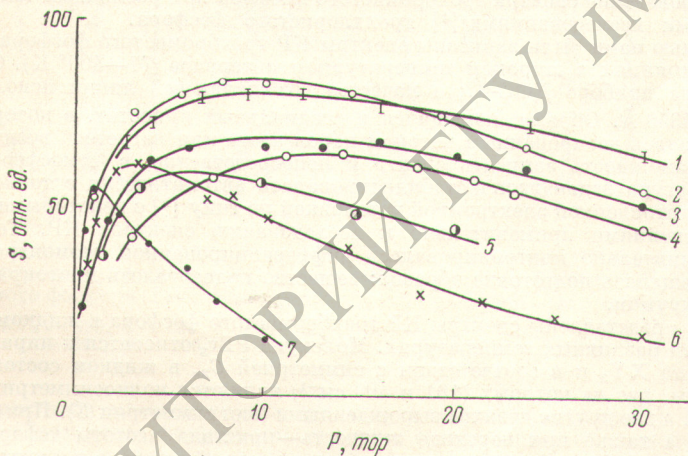


Рис. 3. Зависимость сигналов от давления буферных газов.

1 — N_2 , 2 — Ar , 3 — Ne , 4 — H_2 , 5 — He , 6 — Kr , 7 — Xe .

Накачка регистрировалась по оптическому сигналу СВЧ резонанса, индуцируемого между подуровнями $F=2$, $m_F=0 \rightarrow F=1$, $m_F=0$ в окрестности частоты 461.7 Мгц. Сигнал резонанса, пропорциональный разности населенностей между подуровнями, наблюдался только в присутствии буферных газов. Зависимость интенсивности сигнала от давления для различных газов приведены на рис. 3. Для всех газов зависимости одноипны — быстрый рост сигнала с ростом давления и плавный спад после достижения максимума. Нарастание сигнала связано со снижением роли релаксации атомов калия на стенках кюветы. Спад сигнала после достижения максимума обусловлен двумя причинами: а) нарастанием с ростом давления газа объемной релаксации атомов калия при соударениях с атомами буферного газа, б) уширением и деформацией оптической линии поглощения K^{39} под влиянием соударений. Сопоставление семейств кривых типа рис. 3, снятых при различных интенсивностях света накачки, позволило установить, что в исследованном диапазоне давлений для He , Ne и Ar объемная релаксация пренебрежима. Напротив, для Kr и Xe она является доминирующим фактором, ограничивающим рост сигнала. Для H_2 и N_2 существенны оба фактора.

Максимальный сигнал достигался варьированием режима лампы и температуры фильтра и кюветы. Выключение в этих условиях фильтра приводило к полному исчезновению сигнала. Слабый сигнал возникал лишь при сильном перегреве лампы с парами калия. При этом по интенсивности он не превышал 10% от максимального сигнала в условиях применения изотопной фильтрации. Этот вариант эксперимента близок к условиям работы [2].

Литература

- [1] D. A. Jackson, H. Kuhn. Proc. Roy. Soc., London, A165, 303, 1938.
[2] A. L. Bloom. Phys. Rev., 119, 1946, 1960.

Поступило в Редакцию 16 мая 1972 г.

УДК 535.34-15+535.375.5 : 535.373.1

О ДВУХ МОДИФИКАЦИЯХ ТРЕХБРОМИСТОГО ФОСФОРА

А. Т. Козулин, А. В. Гоголев, В. И. Карманов
и В. А. Мурцовкин

Колебательный спектр трехбромистого фосфора изучался как методом спектров комбинационного рассеяния (КР) [1], так и методом инфракрасного поглощения [2]. Имеются сведения о поведении спектра в смеси различной концентрации с треххлористым фосфором [3]. Данных о поведении спектра трехбромистого фосфора при различных температурах в литературе нет. Подобные исследования представляют интерес с точки зрения межмолекулярного взаимодействия. Имеет смысл сопоставить с этой точки зрения поведение спектра трехбромистого фосфора при различных температурах с аналогичными исследованиями [4] треххлористого фосфора.

С этой целью нами были записаны спектры КР трехбромистого фосфора в жидком и твердом состояниях в широком температурном интервале (77—400° К). Спектр КР записывался на приборе ДФС-12; в качестве возбуждающей линии использовалась линия ртути 4358 Å. Образец помещался в специальный криостат, в котором температура создавалась дозированным потоком паров азота или нагретого воздуха. Представлялась возможность записать спектр и непосредственно в атмосфере жидкого азота. Температура задавалась и стабилизировалась автоматически с точностью $\pm 1^\circ$ специально изготовленной электронной установкой по типу [5] с некоторыми конструктивными изменениями применительно к исследованию спектров КР. Температура образца дополнительно контролировалась дифференцированной термопарой. Особое внимание обращалось подготовке образца: вещество подвергалось многократной перегонке под вакуумом.

На рис. 1 представлены спектры КР трехбромистого фосфора в жидком и твердом состояниях при различных температурах. Молекула PBr_3 относится к пирамидальным молекулам типа XU_3 и в соответствии с симметрией C_{3v} в жидком состоянии имеет четыре частоты, две из которых (161 и 400 cm^{-1}) являются полностью симметричными (тип симметрии A_1), а две другие дважды вырожденными (тип симметрии E). При понижении температуры, а также при переходе жидкость — кристалл частоты деформационных колебаний (116 и 161 cm^{-1}) испытывают коротковолновый сдвиг, а частоты валентных колебаний (400 и 409 cm^{-1}) — длинноволновый.

Подобное смещение проявляют все исследованные нами [4] пирамидальные молекулы, вступающие во взаимодействие с окружающими молекулами.

Типичным является и расщепление полностью симметричных колебаний для некоторых пирамидальных молекул (PCl_3 , $AsCl_3$), способных давать димеры [4] или образующих комплексы с углеводородами, как например $AsCl_3$ с трибутилфосфатом [6]. Молекула трехбромистого фосфора также относится к этой группе молекул, поскольку при температуре 290° К (рис. 1, б) имеет место расщепление полностью симметричного колебания (381 cm^{-1}).

Его нельзя отнести к расщеплению дважды вырожденного колебания, лежащего в той же области валентных колебаний, за счет понижения симметрии, так как частота 116 cm^{-1} колебания того же типа симметрии E , остается одиночной в жидком состоянии при температуре 290° К и ниже. При переходе в кристалл область валентных колебаний расщепляется на большее число компонент и вместо трех частот (как этого требует теория для молекул типа XU_3) наблюдается шесть частот (рис. 1, а). Обнаруженные изменения в спектре КР трехбромистого фосфора совершенно аналогичны изменениям, которые мы наблюдали в спектре треххлористого фосфора [4, 7]. Как указывалось ранее [4, 7], это связано с образованием этаноподобного димера, связь в котором реализуется через атом фосфора. Такая квазимолекула $2PBr_3$ сохраняется в кристалле вплоть до температуры жидкого азота (рис. 1, е).