

Измерение спектральной плотности  $S_\nu(f)$  относительных флуктуаций разностной частоты проводилось при различных уровнях мощности излучения лазера в диапазоне 0.3–4 кгц. Спектр технических флуктуаций (типа «1/f») был сосредоточен в области до ~0.1 кгц, поэтому результаты измерений представлялись горизонтальными прямыми. Естественная ширина  $D$  спектральной линии лазера определялась, согласно [4], экстраполяцией  $S_\nu(f)$  к нулевым частотам  $D = \pi S_\nu(0)$ . На рисунке представлены результаты определения  $D$  в зависимости от относительного уровня генерации  $aE^2$  ( $E$  — напряженность поля в резонаторе,  $a$  — параметр насыщения [5]). Там же для сравнения приведена построенная по методу наименьших квадратов теоретическая зависимость  $D = \text{const}/aE^2$  [5].

Отметим, что минимальное значение ширины линии оказалось  $D_{\min} = 0.005$  гц (для каждой из встречных волн соответственно  $D/2$ ), тогда как в [1–3] для этой величины были достигнуты значения 0.08, 0.4 и 0.12 гц соответственно.

Авторы выражают благодарность И. П. Мазанько за детальное обсуждение работы.

#### Литература

- [1] Ю. И. Зайцев, Д. П. Степанов. ЖЭТФ, 55, 1645, 1968.
- [2] Ю. П. Егоров. Письма в ЖЭТФ, 8, 525, 1968.
- [3] И. П. Мазанько, Ю. С. Трошкин, Н. Г. Ярошенко. Опт. и спектр., 31, 637, 1971.
- [4] А. Н. Малахов. Флуктуации в автоколебательных системах. Изд. «Наука», 1968.
- [5] П. С. Ланда. ЖЭТФ, 58, 1651, 1970.
- [6] A. E. Siegman, B. Daino, K. R. Manes. IEEE I. QE. QE-3, 180, 1967.

Поступило в Редакцию 6 марта 1972 г.

УДК 535.372

## О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ 2-НАФТОЛА

А. А. Крашенинников и А. В. Шабля

Изучению люминесцентных характеристик доноров и акцепторов протона в комплексах с водородной связью (Н-связью) были посвящены работы [1, 2], а также наши работы [3, 4]. Было показано, что при образовании Н-связи люминесцирующей молекулой всегда наблюдалось тушение флуоресценции и фосфоресценции, если центры, участвующие в образовании Н-связи, сопряжены с  $\pi$ -системами в обеих молекулах. В противоположность этому отсутствие сопряжения или отсутствие  $\pi$ -системы у тушителя (например, триэтиламин (ТЭА)) не приводит к заметному тушению.

Спектроскопическое проявление взаимодействий в комплексах 2-нафтола с алифатическими аминами было исследовано ранее [2, 5]. Было установлено, что в таких комплексах имеет место перенос протона в возбужденном состоянии с образованием флуоресцирующей ионной пары. Наряду с этим было обнаружено тушение флуоресценции 2-нафтола в комплексе с диэтиламино (ДЭА) [6], т. е. тушителем, не имеющим  $\pi$ -системы, что не согласуется с выводами работ [1–4]. Поэтому для выяснения влияния сопряжения на тушение в комплексе с Н-связью представлялось необходимым исследовать причину необычного тушения ДЭА флуоресценции 2-нафтола.

С этой целью нами было изучено влияние температуры и концентрации ДЭА на флуоресценцию 2-нафтола, растворенного в смеси метилциклогексана и изопентана (3 : 1). Увеличение концентрации ДЭА последовательно приводит к появлению флуоресценции 2-нафтола в комплексе с Н-связью ( $\lambda_{\text{макс.}} = 365$  нм), значительному уменьшению ее интенсивности (тушению) и появлению флуоресценции ионной пары ( $\lambda_{\text{макс.}} = 410$  нм) при концентрации 1 М/л.<sup>1</sup> На рис. 1 и 2 показано влияние температуры на спектры флуоресценции 2-нафтола в присутствии ДЭА. Изменения в спектрах при понижении температуры связаны с влиянием температуры на константы равновесия реакций типа



где ArOH — 2-нафтол,  $\text{NR}_3$  — алифатический амин. Уменьшение температуры сдвигает равновесие в сторону образования комплексов с Н-связью и ионной пары.

При понижении температуры в присутствии малых концентраций ДЭА ( $10^{-2}$  М/л) наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции с  $\lambda = 365$  нм. При больших концентрациях ДЭА ( $10^{-1}$  М/л) понижение температуры позволяет наблюдать не только уменьшение полосы флуоресценции комплекса с Н-связью и появление новой полосы

<sup>1</sup> Результаты согласуются с данными работы [6] для растворов в циклогексане



с  $\lambda=392$  нм, но и последующий процесс исчезновения полосы флуоресценции с  $\lambda=392$  нм и появление флуоресцентной ионной пары  $\lambda=410$  нм. Впервые обнаруженная нами флуоресценция с  $\lambda=392$  нм проявляется только при пониженных температурах. При комнатной температуре с увеличением концентрации ДЭА до 1 М/л наблюдается лишь флуоресценция ионной пары с  $\lambda=410$  нм.

Аналогичные полосы флуоресценции присутствуют в спектре комплекса 2-нафтола с триэтиламином (ТЭА) при комнатной температуре ( $\lambda=350, 365, 392, 410$  нм), причем полоса флуоресценции с  $\lambda=392$  нм, отнесенная к ионной паре, имеет заметную интенсивность, а полосы с  $\lambda=410$  нм присутствуют лишь в чистом ТЭА [5].

Большой сдвиг обнаруженной нами полосы ( $\lambda=392$  нм) для комплекса 2-нафтола с ДЭА относительно флуоресценции несвязанного 2-нафтола ( $\Delta\lambda=42$  нм), а также интерпретация аналогичной полосы для комплекса той же молекулы с ТЭА, как изучаемой ионной парой, позволяет сделать вывод о том, что и в нашем случае она является флуоресценцией ионной пары.

Интенсивность флуоресценции полосы комплексов 2-нафтола с ДЭА и ТЭА ( $\lambda=410$  нм) зависит от растворителя и присутствия избытка амина. Так, замена неполярных и неполяризующихся растворителей на толуол, а также избыток полярного амина

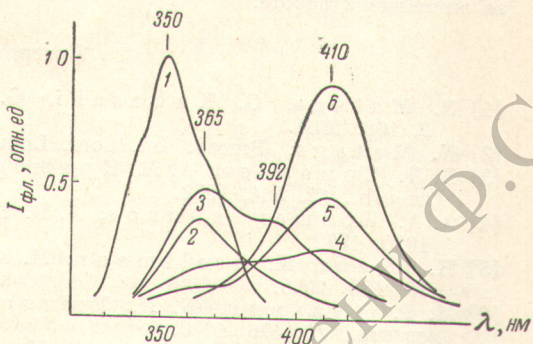
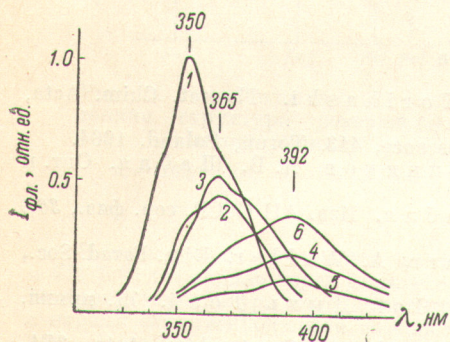


Рис. 1. Флуоресценция 2-нафтола в смеси метилциклогексан + изоопентан (3:1) в присутствии ДЭА.

1 — 0, 2 + 5 —  $10^{-2}$  М/л при температурах: 1, 2 — 18, 3 — -68, 4 — -107, 5 — -144° С; в присутствии ТЭА: 6 —  $2.2 \cdot 10^{-1}$  М/л, 18° С.

Рис. 2. Флуоресценция 2-нафтола в смеси метилциклогексан + изоопентан (3:1) в присутствии ТЭА.

1 — 0, 2 + 6 —  $10^{-1}$  М/л, при температурах: 1, 2 — 18, 3 — -42, 4 — -78, 5 — -105, 6 — -133° С.

приводит к усилению этой полосы. Чем полярней амин, тем меньше амина необходимо для появления излучения  $\lambda=410$  нм: для ДЭА — это 1 М/л, для ТЭА — это чистый ТЭА ( $\epsilon_{\text{ДЭА}}/\epsilon_{\text{ТЭА}} = 1.5$ ;  $\mu_{\text{ДЭА}}/\mu_{\text{ТЭА}} = 2$ ). Такое влияние полярности растворителя свидетельствует о том, что флуоресценция с  $\lambda_{\text{макс}} = 410$  нм представляет собой излучение диссоциированной ионной пары [7]. Исходя из этого уточнения, схема превращений возбужденного 2-нафтола в присутствии алифатического амина будет описываться следующим образом:



Предложенная идентификация спектров люминесценции различных форм для комплексов 2-нафтола с ДЭА и ТЭА позволяет сравнить влияние процессов образования Н-связи, переноса протона и диссоциации ионной пары на относительный квантовый выход этих форм.<sup>2</sup> Так, в случае ДЭА образование Н-связи несколько уменьшает квантовый выход флуоресценции комплекса по сравнению со свободным нафтолом, перенос протона резко уменьшает квантовый выход флуоресценции ионной пары, а диссоциация ионной пары восстанавливает его до уровня свободного нафтола. Следовательно, существование Н-связи в ионной паре приводит к понижению квантового выхода флуоресценции ионной формы 2-нафтола. Нарушение Н-связи при диссоциации приводит к росту квантового выхода.

Аналогичная картина наблюдается и для комплексов с ТЭА. Отличие состоит в том, что уменьшение квантового выхода флуоресценции для недиссоциированной ионной пары меньше, чем в случае ДЭА.

Эти изменения квантового выхода комплекса 2-нафтола с ДЭА и ТЭА при переходе от одной формы к другой объяснимы в рамках механизма тушения флуоресценции в комплексах с Н-связью, предложенного в работе [3]. Комплекс 2-нафтола с алифатическими аминами (тушителями) отличается от рассмотренных ранее комплексов тем, что тушитель не имеет  $\pi$ -системы. Если в случае комплексов двух молекул, имеющих сопряженные  $\pi$ -системы, процессы переноса протона и электрона, протекающие в возбужденных состояниях, неразделимы и приводят к сильному тушению люминесценции, то для комплексов с аминами возможно раздельное наблюдение процесса переноса

<sup>2</sup> Поглощение образцами возбуждающего света с  $\lambda=310$  нм в условиях опыта практически не изменялось для свободного и водородно-связанного нафтола.



протона и тушения флуоресценции. Это связано с тем, что перенос электрона (процесс, ответственный за тушение) в комплексах с аминами менее выгоден, так как  $\sigma^*$ -уровень для аммониевых ионов лежит выше  $\pi^*$ -уровня для ионов гетероциклов. 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 заряженных ионов, подавляет процесс переноса электрона, тем самым уменьшая тушение.

Таким образом, для комплексов 2-нафталя с алифатическими аминами в отличие от комплексов с тушителями, обладающими  $\pi$ -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. Gutz, 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  $\Delta\nu_{СТС}$  и доплеровской ширины линии  $\Delta\nu_D$ , причем эффективность тем меньше, чем меньше отношение  $\Delta\nu_{СТС}/\Delta\nu_D$ . Особенно неблагоприятно положение в случае калия, для всех изотопов которого  $\Delta\nu_{СТС}/\Delta\nu_D < 1$ . 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  $100^\circ\text{C}$ . 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-