

Времена жизни уровней NaII (в нсек.)

Уровни по Мур	$\tau_{ок}$	$\tau_{мк}$	Уровни по Мур	$\tau_{ок}$	$\tau_{мк}$	Уровни по Мур	$\tau_{ок}$	$\tau_{мк}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$3s_4$ $3P_1$	7.40	7.11	$4p_7$ $3D_1$	16.9	16.4	$4f$ $3G_3$	4.10	4.14
$3s_2$ $1P_1$	0.34	0.33	$4p_6$ $1D_2$	19.5	19.5	$4f$ $3G_4$	4.18	4.18
$3p_{10}$ $3S_1$	6.33	6.12	$4p_5$ $1P_1$	25.0	24.0	$4f$ $3D_3$	4.14	4.16
$3p_9$ $3D_3$	4.65	4.65	$4p_4$ $3P_2$	19.3	19.4	$4f$ $3F_2$	4.22	4.08
$3p_8$ $3D_2$	4.75	4.73	$4p_3$ $3P_0$	17.2	18.2	$5p_{10}$ $3S_1$	49.3	40.4
$3p_7$ $3D_1$	4.74	4.60	$4p_2$ $3P_1$	15.7	14.9	$5p_9$ $3D_3$	41.9	43.7
$3p_6$ $1D_2$	4.81	4.66	$4p_1$ $1S_0$	7.27	5.38	$5p_8$ $3D_2$	39.7	38.6
$3p_5$ $1P_1$	4.59	4.65	$5s$ $3P_3$	5.51	9.48	$5p_7$ $3D_1$	31.0	32.0
$3p_4$ $3P_2$	4.26	4.19	$5s$ $3P_1$	2.74	1.24	$5p_6$ $1D_2$	43.3	38.1
$3p_3$ $3P_0$	3.86	3.65	$5s$ $3P_0$	6.20	6.52	$5p_5$ $1P_1$	55.7	50.3
$3p_2$ $3P_1$	3.91	3.96	$5s$ $1P_1$	2.79	1.41	$5p_4$ $3P_2$	40.2	36.7
$3p_1$ $1S_0$	1.80	1.59	$4d$ $3P_0$	8.34	8.10	$5p_3$ $3P_0$	34.0	34.4
$4s_5$ $3P_2$	3.04	1.80	$4d$ $3P_1$	6.06	6.09	$5p_2$ $3P_1$	29.5	29.5
$4s_4$ $3P_1$	1.62	0.37	$4d$ $3F_4$	9.39	9.50	$5p_1$ $1S_0$	19.7	13.6
$4s_3$ $3P_0$	3.29	2.99	$4d$ $3F_3$	8.35	8.33	$6s$ $3P_2$	9.5	11.8
$4s_2$ $1P_1$	1.11	2.47	$4d$ $3P_2$	13.3	7.50	$6s$ $3P_1$	4.76	2.07
$3d$ $3P_0$	2.09	2.33	$4d$ $1P_1$	0.57	0.76	$6s$ $3P_0$	11.1	18.1
$3d$ $3P_1$	1.95	2.02	$4d$ $3F_2$	8.39	8.38	$6s$ $1P_1$	5.33	3.02
$3d$ $3F_4$	2.30	2.32	$4d$ $1F_3$	8.94	9.08	$5d$ $3P_0$	21.5	8.84
$3d$ $3F_3$	2.12	2.12	$4d$ $1D_2$	9.34	8.61	$5d$ $3P_1$	12.4	12.2
$3d$ $3P_2$	2.82	5.07	$4d$ $3D_3$	12.7	12.9	$5d$ $3F_4$	25.5	23.8
$3d$ $1P_1$	0.28	0.78	$4d$ $3D_2$	7.85	7.20	$5d$ $3F_3$	21.9	22.3
$3d$ $3F_2$	2.81	2.81	$4d$ $3D_1$	0.73	0.97	$5d$ $3P_2$	38.4	14.6
$3d$ $1F_3$	2.51	2.48	$4f$ $3D_1$	4.20	4.25	$5d$ $1P_1$	0.98	1.12
$3d$ $1D_2$	2.14	2.25	$4f$ $3D_2$	4.29	4.31	$5d$ $3F_2$	22.0	21.2
$3d$ $3D_3$	2.77	2.71	$4f$ $1G_4$	4.11	4.16	$5d$ $1F_3$	24.4	25.4
$3d$ $3D_2$	1.82	2.06	$4f$ $3G_5$	4.06	4.16	$5d$ $1D_2$	25.5	27.4
$3d$ $3D_1$	0.43	0.37	$4f$ $3F_3$	4.14	4.19	$5d$ $3D_3$	33.4	40.1
$4p_{10}$ $3S_1$	26.0	20.6	$4f$ $1D_2$	4.56	4.48	$5d$ $3D_2$	19.5	17.3
$4p_9$ $3D_3$	20.4	20.7	$4f$ $1F_3$	4.36	4.26	$5d$ $3D_1$	1.39	1.55
$4p_8$ $3D_2$	21.2	20.9	$4f$ $3F_4$	4.31	4.19			

близении, даны там ошибочно. Правильные значения $f_{МП}$ для переходов $2p^6 1S_0 - 2p^5 ns^3 P_0^o$ и $2p^6 1S_0 - 2p^5 ns^1 P_1$ иона NaII следующие: 0.0090 и 0.19 ($n=3$), 0.098 и 0.0037 ($n=4$), 0.025 и 0.021 ($n=5$), 0.014 и 0.0085 ($n=6$).

Литература

- [1] П. О. Богданович, Р. И. Каразия. Всесоюзный фонд алгоритмов и программ. П-000083, 1971.
- [2] С. Е. Мооре. Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Standards, 467, vol. 1, 1949.
- [3] M. Carre, M. Gaillard, J. Subtil. Nucl. Instr. Meth., 90, 77, 1970.
- [4] M. Graue. Comp. Rend., B271, 1089, 1970.
- [5] П. Ф. Груздев, А. В. Логинов. Опт. и спектр., 33, 1011, 1972.

Поступило в Редакцию 6 февраля 1972 г.

УДК 535.37 : 539.12.04

РАДИОИОМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТОЛУОЛА

И. А. Лисовская и М. В. Алфимов

Одной из важных задач радиолиза является установление механизма образования синглетных и триплетных возбужденных состояний.

Априори можно предполагать, что при взаимодействии ионизирующего излучения с веществом триплетные молекулы образуются в нескольких процессах: в результате возбуждения электронным ударом, синглет-триплетной конверсии и при рекомбинации зарядов.

Некоторые выводы о вкладе каждого из перечисленных процессов могут быть получены при изучении соотношения радиационных выходов синглетных G^S и триплетных G^T возбуждений. Этому вопросу и посвящено настоящее сообщение.

Прямая регистрация синглетных и триплетных возбуждений толуола, являющегося в настоящей работе матрицей, невозможна и в связи с этим исследовалась сенсбилизированная радиофлуоресценция и радиофосфоресценция ароматических добавок (нафталин- d_8 , хризен, карбазол, n -терфенил), молекулярно распределенных в замороженном толуоле.

Кинетическое рассмотрение процессов образования синглетных и триплетных молекул добавки [1] приводит к следующим выражениям для доли фосфоресценции в спектре радиoluminesценции при большой концентрации добавки

$$R_{\text{ра}}^{\infty} = 1 + \frac{G^T}{G^S} \frac{1}{q_{ST}} \quad \text{или} \quad \frac{1}{R_{\text{ра}}^{\infty} - 1} = \frac{G^S}{G^T} q_{ST}, \quad (1)$$

где G^S и G^T — радиационные выходы синглетных и триплетных возбуждений толуола; q_{ST} — квантовый выход синглет-триплетной конверсии добавки.

Исследуя ароматические добавки с различным квантовым выходом синглет-триплетной конверсии, можно найти отношение G^S/G^T .

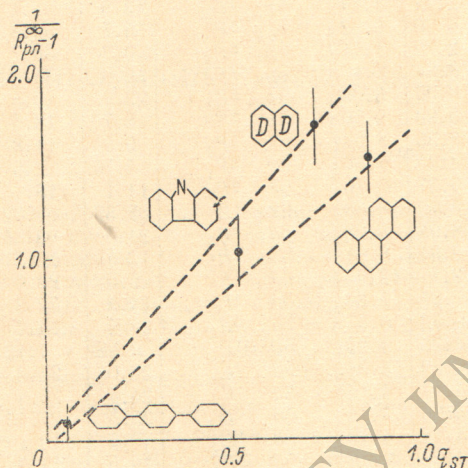


Рис. 1. Соотношение между величинами $1/(R_{\text{ра}}^{\infty} - 1)$ (для нафталина- d_8 , n -терфенила, карбазола, хризена) и квантовыми выходами их синглет-триплетной конверсии.

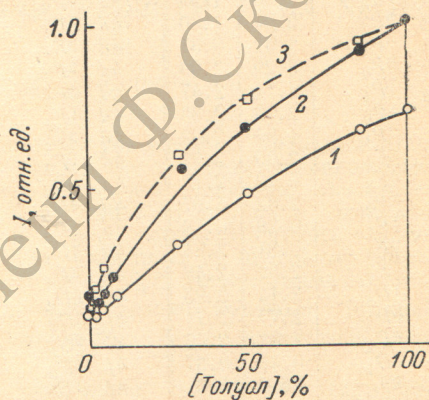


Рис. 2. Относительные интенсивности рентгенофосфоресценции (1), рентгенофлуоресценции (2) и сенсбилизированной флуоресценции (3) нафталина $A=10^{-2}$ М в толуоле при разбавлении метилциклогексаном.

Выражение (1) верно при такой концентрации добавки A , когда константа скорости захвата синглетных возбуждений толуола ω_{SS} добавкой больше, чем константа ω_{ST} синглет-триплетной конверсии в матрице

$$\omega_{SS}A \gg \omega_{ST}$$

Как следует из работы [2], наблюдаемое соотношение выполняется для концентрации добавки $A \geq 10^{-2}$ М (A — концентрация нафталина- d_8).

Это же неравенство будет выполняться для других добавок, поскольку значения констант ω_{SS} для хризена, карбазола, n -терфенила будут большими, чем для нафталина, так как, согласно теории индуктивно-резонансного переноса, ω_{SS} пропорциональна силе осциллятора перехода, которая в этом ряду является минимальной для нафталина.

Константы скорости ω_{TT} для различных добавок в толуоле близки [3].

Таким образом, неравенство (2) будет выполняться для всех добавок в толуоле при $A \geq 10^{-2}$ моль/л.

Зависимость $R_{\text{ра}}^{\infty}$ от квантового выхода синглет-триплетной конверсии в добавке приведена на рис. 1, из которого можно видеть, что полученные данные удовлетворяют формуле (1). Отношение $G^S/G^T = 2$.

Таким образом, радиационный выход синглетных возбуждений толуола больше по крайней мере в 2 раза радиационного выхода триплетных возбуждений, т. е. основным каналом образования триплетов при радиолитическом возбуждении является, по-видимому, синглет-триплетная конверсия.

Подтверждением этого является совпадение зависимости радиофлуоресценции и радиофосфоресценции раствора толуола с большим содержанием добавки (нафталин- d_8) при разбавлении толуола метилциклогексаном с зависимостью сенсбилизированной флуоресценции раствора с малой концентрацией добавки, обусловленной синглет-синглетным переносом (рис. 2).

Отсюда следует, что при больших концентрациях добавки в случае радиолитического образования триплетов добавки является синглет-синглетный перенос, а значит G^T матрицы будет меньше G^S .

Эти результаты указывают на то, что если триплетные молекулы матрицы образуются не при синглет-триплетной конверсии, а в других процессах, то они эффективнее тушатся в треке, чем синглетные.

Литература

- [1] И. А. Лисовская, М. В. Алфимов. Опт. и спектр., 31, 200, 1971.
- [2] И. Г. Батеха, М. В. Алфимов, Ю. Б. Шекк. ХВЭ, 3, 48, 1969.
- [3] М. В. Алфимов. Автореф. докт. дисс., М., 1972.

Поступило в Редакцию 10 мая 1972 г.

УДК 539.194

НЕПЛОСКИЕ КОЛЕБАНИЯ ПЕРИЛЕНА

Л. М. Бабков, М. А. Ковнер и В. Б. Ренц

В работе [1] на основании расчета частот и форм плоских колебаний дается интерпретация инфракрасного спектра [2] и колебательной структуры спектра флуоресценции [3, 4] перилена. Указанная интерпретация не является полной, так как в ИК спектре имеется большое число линий, оставшихся не интерпретированными, за исключением только тринадцати частот, четыре из которых отнесены в [2] к типу B_{1u} , активному в ИК спектре, (967, 813, 768, 544 см^{-1}), пять, по мнению тех же авторов, являются частотами неактивных колебаний (960 B_{2g} ; 900 A_u ; 879, 752, 625 см^{-1} B_{3g}), четыре частоты (1924, 1850, 1785, 1730 см^{-1}) интерпретируются как составные.

Для того чтобы дать полную интерпретацию ИК спектра, в настоящей работе проведен расчет частот и форм неплоских колебаний перилена: $7 A_u + 8 B_{1u} + 6 B_{2g} + 8 B_{3g}$.

Для решения задачи о нормальных колебаниях молекулы перилена было введено 59 естественных колебательных координат: 12 — типа ρ (СН), 8 — ρ (СС) (колебания типа «полет бабочки»), 30 — типа κ (колебания углеродного скелета). Между введенными координатами существует 21 дополнительное соотношение.

В расчете использованы данные о геометрии перилена, определенные в [5] методом рентгеноструктурного анализа. Длины связей С—Н брались равными 1.085 Å.

Так же как и в работе [1], при построении матрицы силовых постоянных перилена была использована полная система коэффициентов влияния нафталина [6], так как молекула перилена представляет собой два слабо взаимодействующих нафталиновых ядра, соединенные одинарными связями. Взаимодействие внутри таких ядер считалось равным соответствующему взаимодействию в нафталине. Матрица силовых постоянных перилена была затем получена обращением симметризованной матрицы коэффициентов влияния.

Решение вековых уравнений проводилось на ЭВМ по программе, любезно предоставленной нам Л. А. Грибовым.

В табл. 1 дана интерпретация инфракрасного спектра в области, ниже 1000 см^{-1} . Как видно из таблицы, согласие экспериментальных и вычисленных частот удовлетворительное. Заметим, однако, что совпадение опытных и теоретических частот № 10, 12, 15—18, для которых средняя квадратичная ошибка в нулевом приближении составляла 46 см^{-1} , получено после вариации силовых постоянных. Сделаем некоторые замечания.

В инфракрасном спектре имеются линии с частотами, которые могут быть отнесены сразу к двум типам симметрии. Такое положение обосновывается наличием в молекуле перилена двух слабовзаимодействующих одинаковых частей (нафталиновых ядер). Например, двум неактивным колебаниям с частотами $\tilde{\nu}_5$ и $\tilde{\nu}_4$ может быть поставлена в соответствие линия с частотой 960 см^{-1} . То же самое можно сказать о колебаниях с частотами $\tilde{\nu}_7$, $\tilde{\nu}_8$ и $\tilde{\nu}_{13}$, $\tilde{\nu}_{14}$. Однако вполне вероятно, что одно из двух таких колебаний может и не проявляться в спектре.

Интерпретация частот колебаний типа B_{1u} (самые интенсивные линии ИК спектра), данная в [2], подтверждается нашим расчетом. Однако частота $\tilde{\nu}_2 = 996 \text{ см}^{-1}$ не обнаружена в ИК спектре, а три других: $\tilde{\nu}_{20} = 453$, $\tilde{\nu}_{26} = 203$ и $\tilde{\nu}_{29} = 56 \text{ см}^{-1}$ лежат в области, где измерений не проводилось. Данная нами интерпретация частот $\tilde{\nu}_9 = 889$ и $\tilde{\nu}_{16} = 628 \text{ см}^{-1}$ совпадает с предлагаемой в [2], а частота $\tilde{\nu}_{14} = 752 \text{ см}^{-1}$, интерпретируемая в [2] как частота колебания B_{3g} , отнесена нами, как это было отмечено выше, к типам A_u и B_{2g} . Частоты $\tilde{\nu}_6 = 910$, $\tilde{\nu}_{11} = 791$, $\tilde{\nu}_{15} = 658$, $\tilde{\nu}_{18} = 548 \text{ см}^{-1}$ интерпретированы впервые на основании расчета.

Частоты, помеченные звездочкой в табл. 1, измерены в спектре флуоресценции перилена [4]. В [1] они были предположительно отнесены нами к типам симметрии B_{2g} .