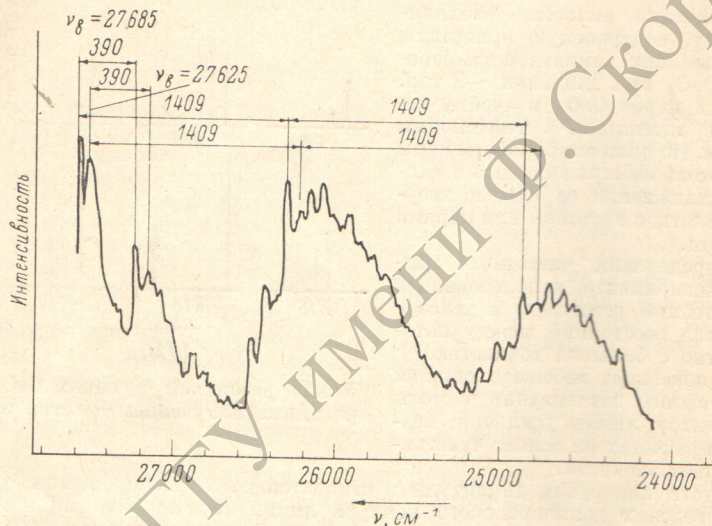


О ПОЯВЛЕНИИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЕКТРАХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков и Ю. С. Демчук

1. В наших работах [1, 2] приведены новые данные о квазилинейчатой структуре спектра флуоресценции паров антрацена при стоксовом ν_{00} и антистоксовом $\nu_{00}-390$ см⁻¹ возбуждении. Квазилинейчатый спектр нами получен и при возбуждении частотой $\nu_{00} + \Omega$, где $\Omega = 390$ см⁻¹ — частота полносимметричного колебания молекулы антрацена.

При изменении частоты возбуждающего кванта $\nu_{\text{в}}$ от ν_{00} до $\nu_{00} \pm \Delta\nu$ и от $\nu_{00} - \Omega$ до $\nu_{00} - \Omega \pm \Delta\nu$, где $\Delta\nu$ меняется при знаке плюс от 0 до ~ 50 см⁻¹ и при знаке минус от 0 до ~ 200 см⁻¹, экспериментально установлено,¹ что в указанных пределах возбуждения квазилинейчатый спектр сохраняется, а при $\nu_{\text{в}} = \nu_{00} - \Delta\nu$ и $\nu_{\text{в}} = \nu_{00} - \Omega - \Delta\nu$



Спектр флуоресценции паров антрацена ($T = 418^\circ \text{ К}$, $p = 0.02$ мм рт. ст.), полученный при одновременном возбуждении двумя частотами $\nu_{\text{в}1} = 27685$ и $\nu_{\text{в}2} = 27625$ см⁻¹.

с увеличением $\Delta\nu$ весь квазилинейчатый спектр смещается в красную сторону пропорционально $\Delta\nu$ с коэффициентом 5/6.

2. В целях выяснения природы возникновения сдвига квазилинейчатого спектра в красную сторону при уменьшении кванта возбуждения мы провели серию экспериментов по получению искусственных мультиплетов для свободных от воздействия растворителей молекул антрацена в газовой фазе. Возбуждение флуоресценции паров антрацена производилось одновременно двумя квантами с различной частотой $\nu_{\text{в}1}$ и $\nu_{\text{в}2}$. Полученный таким образом спектр флуоресценции приведен на рисунке и представляет собой суперпозицию двух спектров, возникающих при возбуждении частотами $\nu_{\text{в}1}$ и $\nu_{\text{в}2}$ соответственно. Различие между возбуждающими частотами может быть произвольным, но они должны быть в установленном интервале частотных зон около ν_{00} и $\nu_{00} - \Omega$, где происходит смещение квазилинейчатого спектра флуоресценции паров антрацена.

3. Изучая природу возникновения мультиплетов в спектрах люминесценции замороженных кристаллических растворов коронена, Свищев в [4] обнаружил аналогичное смещение квазилиний при изменении частоты возбуждения и подтвердил гипотезу Шнольского и Климовой [5], согласно которой различные компоненты мультиплетов принадлежат разным молекулам, чисто электронные переходы которых отличаются друг от друга вследствие того, что эти молекулы находятся в различных физических условиях (различное воздействие кристаллического поля решетки).

Результаты, полученные в нашей работе, трудно объяснить, исходя из этой гипотезы, так как для разреженных паров отсутствует проблема взаимодействия исследуемой молекулы с растворителем. Результаты работы [4] и настоящей можно

¹ Часть результатов, полученных в настоящей работе, была доложена на XI Европейском конгрессе по молекулярной спектроскопии [3].

согласовать, если предположить, что чисто электронные переходы разных молекул одного и того же последующего соединения имеют разные значения независимо от окружающих молекул растворителя, разброс которых составляет порядка 200 см^{-1} .

Это различие в значениях вибронного перехода² отдельных или групп молекул возникает, вероятно, в результате специфического механизма взаимодействия молекул с квантом света, а также внутримолекулярных взаимодействий, и может быть охарактеризовано для всего ансамбля молекул, участвующих в процессах поглощения и излучения, в виде неопределенности вибронной энергии, введенной Непорентом в [6] для описания внутримолекулярных релаксаций.

4. Сравнение обнаруженной для паров антрацена частотной зоны 200 см^{-1} , где сохраняется квазилинейчатая структура и с уменьшением частоты возбуждающего света от ν_{00} и ν_{02} — Q происходит сдвиг квазилинейчатого спектра на величину интервала между крайними линиями мультиплетов в квазилинейчатых спектрах люминесценции замороженных кристаллических растворов антрацена и других ароматических соединений [4, 7, 8], показывает их практическое совпадение. Кроме того, при лазерном возбуждении спектров в стеклообразных растворителях, где отсутствует эффект Шпольского, Персонов с сотрудниками [9] обнаружил линейчатую структуру в широких размытых полосах люминесценции молекул ароматических соединений при температуре жидкого гелия. И здесь ширина расщепляемых полос люминесценции составляет около 200 см^{-1} . Наши результаты показывают, что спектры молекул, свободных от воздействия растворителя, также обнаруживают свойства, тесно коррелирующие со свойствами спектров замороженных растворов. Это позволяет предположить, что во всех случаях квазилинейчатая структура спектров флуоресценции ароматических соединений появляется как результат проявления определенных свойств одиночных, изолированных друг от друга молекул, изучение которых в газовой фазе заслуживает более пристального внимания.³

Литература

- [1] С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук, Ю. С. Нагулин. Опт. и спектр., 36, 90, 1974.
- [2] С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук. Опт. и спектр., 34, 1028, 1973.
- [3] С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук. XI Конгресс ЕКМС. Тез. докл., Таллин. 1973.
- [4] Г. В. Свищев. Изв. АН СССР, сер. физич., 27, 696, 1963.
- [5] Э. В. Шпольский, Л. А. Климова. Опт. и спектр., 7, 852, 1959.
- [6] Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 32, 670, 1972.
- [7] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 80, 255, 1963.
- [8] Т. Н. Болотникова, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, Л. Ф. Уткина. Опт. и спектр., 21, 4, 1966.
- [9] Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская. Письма в ЖЭТФ, 15, 609, 1972; XI Конгресс ЕКМС. Тез. докл., Таллин, 1973.
- [10] Т. Н. Болотникова, Ф. И. Гуров, Г. Н. Нерсесова. Опт. и спектр., 32, 531, 1972.

Поступило в Редакцию 27 августа 1973 г.

УДК 535.37 : 548.0

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $Y_3Al_5O_{12}$

Н. С. Роозе и Н. А. Анисимов

В последние годы резко возрос интерес к ионным кристаллам, которые могут быть использованы в качестве рабочих сред в лазерных устройствах [1]. Одним из таких кристаллов является $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ) с редкоземельным активатором TR^{3+} . Самой распространенной и изученной является система ИАГ-Nd [2]. Основная масса работ по этим системам посвящена спектроскопическим исследованиям в инфракрасной и видимой области, где осуществляются электронные переходы в активаторах TR^{3+} . Относительно мало изучены оптические свойства основного вещества.

² Подробно материалы о квазилинейчатом спектре и его сдвиге при изменении частоты возбуждения, а также об исследовании структуры электронного O—O-перехода будут изложены в другой нашей работе.

³ К такому же выводу пришла в [10] Болотникова с сотрудниками при изучении концентрационной зависимости квазилинейчатых спектров замороженных н.-парафиновых растворов.