

- [4] Ю. А. Быковский, В. А. Елхов, А. И. Ларкин. ФТП, 4, 962, 1970.
 [5] Ю. П. Захаров, В. А. Маслов, В. И. Молочев, В. В. Никитин, В. Л. Смирнов, А. Ф. Сучков. Краткие сообщения по физике, ФИАН, № 7, 1970.

Поступило в Редакцию 29 марта 1971 г.

УДК 535.3

О ГОРЯЧЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СИСТЕМАХ ШПОЛЬСКОГО

Т. Б. Тамм

В целях обнаружения горячей люминесценции исследовалась коротковолновая (от чисто электронной линии) область спектров флуоресценции ряда систем Шпольского при 77 и 4.2° К. Основное внимание уделялось перилену в *n*-гексане при 4.2° К.

Был использован особо очищенный перилен.¹ Растворителем служил *n*-гексан марки «хч», дополнительно очищенный адсорбцией бромированных примесей на силикагеле. Растворы, близкие к насыщению, в стеклянных кюветах откачивались и отпаивались. Объекты возбуждались лампой ДКсШ-1000 через двойной монохроматор МДР-1. Регистрация производилась через двойной монохроматор ДФС-12 методом счета фотонов.

Горячие электронно-колебательные переходы, как известно, должны происходить с колебательных уровней возбужденного электронного состояния на колебательные уровни основного состояния [1,2]. До сих пор для быстрорелаксирующих центров люминесценции такие переходы наблюдались в примесной молекуле NO₂ в KCl. KBr, RbCl [3]. Гипотетическая система линий горячей люминесценции для такой большой молекулы, как перилен, имеющей 90 колебательных степеней свободы, очень сложна. В настоящее время еще не произведен полный расчет частот и симметрии колебаний ароматических молекул сложнее антрацена, а из эксперимента не выявлена полная система частот нормальных колебаний, поэтому нет возможности рассчитывать горячий спектр. Разумно предположить, что в первую очередь надо рассмотреть комбинации между наиболее интенсивными частотами нормальных колебаний, которые из-за разрешенного характера электронно-колебательных переходов по этим частотам суть полносимметричные. По данным [4], у перилена в *n*-гексане при 4.2° К в спектрах флуоресценции и поглощения проявляется 10 частот основного и 8 частот возбужденного электронного состояния. Можно вычислить частоты ряда предположительно наиболее интенсивных линий горячей люминесценции. В таблице приведены комбинации между интенсивными частотами возбужденного состояния 1404, 1292 см⁻¹ и частотами основного состояния 1380, 1369, 1296, (1252), 1105, (981), 794, 545, 428, 358 см⁻¹ (в скобках даны частоты, дополнительно обнаруженные нами по спектрам флуоресценции). Это будут горячие линии типа (0', 0', ..., 1'(_{*i*}), ..., 0') → (0, 0, ..., 1(_{*k*}), ..., 0), где уничтожается один квант колебания *i* и рождается один квант колебания *k*, причем мы рассматриваем случай $\omega_i > \omega_k$. Будем отсчитывать как линии поглощения, так и люминесценции от чисто электронной линии Ω : $\Omega \pm \omega_{\text{лок}}$. (см⁻¹).

Возбуждение люминесценции производилось монохроматическим светом, с полупрозрачной шириной 8 см⁻¹, резонансно на линиях поглощения перилена. Таким образом, уменьшается вероятность возбуждения возможной посторонней примеси, дающей в исследуемой области квазилинейчатый спектр обычной люминесценции.

При возбуждении на линиях $\Omega \rightarrow 1292$ и $\Omega \rightarrow 1404$ см⁻¹ в коротковолновой (от чисто электронной линии) области наблюдаются слабые линии люминесценции. Эти линии интерпретируются нами как горячие.

Наши доводы следующие:

- 1) длины волн линий хорошо совпадают (см. таблицу) с вычисленными значениями (имеется некоторое систематическое отклонение порядка +1 Å);
- 2) измеренные участки спектров при возбуждении $\Omega + 1404$ и $\Omega + 1292$ см⁻¹ не содержат других линий (за исключением коротковолновых компонентов (0—0)-триплет $\Omega + 61$ и $\Omega + 2 \times 61$ см⁻¹);
- 3) порядок отношения интенсивностей обычных и горячих линий составляет $10^3 + 10^4$, что соответствует нашим оценкам через времена жизни возбужденного электронного состояния и колебательного состояния ароматических молекул, принимаемыми, согласно [5], 10^{-8} и $10^{-11} - 10^{-12}$ сек. соответственно;

¹ Выражаем глубокую признательность доктору Г. Слоану (Дюпонт, США) за предоставление перилена особой чистоты.

Сводка результатов по горячей люминесценции системы
перилен в н.-гексане при 4.2° К

Обозначение линии	Комбинация частот, $\omega_i - \omega_k$, см ⁻¹	Длина волны горячей линии, Å		Отношение интенсивностей линии 4534.5 Å к горячей линии
		рассчитанная	наблюдаемая	
f_1	1404—358	4262.4	4263.0	3.3·10 ³
f_2	1404—428	4275.1	4275 (+1)	(> 10 ⁴)
f_3	1404—545	4296.6	4297.4	10 ⁴
f_4	1404—794	4343.1	—	—
f_5	1404—981	4359.6	—	—
f_6	1404—1105	4402.5	4403 (+1)	2·10 ⁴
f_7	1404—1251	4431.1	—	—
f_8	1404—1298	4439.9	4440.7	200
f_9	1404—1367	4453.9	—	—
f_{10}	1404—1379	4456.3	4457.3	2.7·10 ³
e_1	1292—358	4282.9	4283.0	2.5·10 ³
e_2	1292—428	4295.7	4296.8	9·10 ³
e_3	1292—545	4317.4	4318.6	7·10 ³
e_4	1292—794	4364.3	—	—
e_5	1292—981	4400.2	—	—
e_6	1292—1105	4424.4	4425.7	(> 10 ⁴)
e_7	1292—1251	4453.1	4453.4	9·10 ³

4) основной довод: линии f_1, f_3, f_6 и e_1, e_2, e_5, e_7 появляются в спектрах также при резонансном возбуждении на линиях $\Omega + 357 + 1404$ и $\Omega + 357 + 1292$ см⁻¹ соответственно; линии e_1, e_2, e_3, e_7 наблюдаются в спектрах также при возбуждении на линии $\Omega + 2 \times 1292$ см⁻¹;

5) в серии e не присутствуют линии серии f , т. е. серия появляется при более коротковолновом возбуждении, что соответствует расположению колебательных уровней 1292 и 1404 см⁻¹.

6) при возбуждении на линиях $\Omega + 428, \Omega + 544, \Omega + 793, \Omega + 1104$ см⁻¹ (серии линий a, b, c, d соответственно) нет линий серий e и f .

Можно надеяться, что дальнейшие исследования горячей люминесценции позволят получить ценную информацию о процессах колебательной релаксации в сравнительно сложных молекулах и молекулярных системах.

Автор благодарен К. К. Ребане и П. М. Саари за ценное обсуждение результатов.

Литература

- [1] K. Rebane, V. Hizhnyakov, I. Tehver. Proc. Int. Conf. on Light Scattering Spectra of Solids. New York, Sept. 3—6, 1968.
- [2] К. Ребане. Вторичное свечение примесного центра кристалла. Тарту, 1970.
- [3] P. Saari, K. Rebane. Solid State Comm., 7, 887, 1969.
- [4] М. Вальдман, Р. Персонов. Опт и спектр., 19, 531, 1965.
- [5] G. Kistiakowsky, C. Parmenter. J. Chem. Phys., 42, 2942, 1965.

Поступило в Редакцию 29 марта 1971 г.

УДК 539.186 : 546.292.128

О ВОЗБУЖДЕНИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ № III

Ю. М. Смирнов и Ю. Д. Шаронов

В последнее время интерес к изучению возбуждения атомов и ионов сильно возрос. Во многом это объясняется прогрессом в области создания ионных лазеров. Лазеры, работающие на переходах между возбужденными уровнями ионов в газах, характеризуются весьма высокими плотностями тока, требуемыми для достижения порога генерации. Пиковые токи в таких лазерах достигают 2000 а; очевидно, что при таких токах большую роль будут играть ступенчатые процессы. В то же время нельзя не учитывать прямое возбуждение ионов, особенно на начальной стадии разряда, так как напряжение на электродах лазеров достигает 20 кв, а следовательно, есть электроны с достаточной для прямого возбуждения энергией.