

699.0, 605.1, 597.6, 541.9, 529.2, 484.4 нм в послесвечении разряда подтверждает это предположение.

В таблице приведены полученные нами значения эффективных сечений возбуждения ряда линий Хе II в результате реакции (5). Отсутствие данных о вероятностях переходов не позволило нам определить из этих значений величины сечений возбуждения уровней. При вычислении концентрации метастабильных атомов ксенона использовали данные работы [3].

Авторы выражают глубокую признательность С. Э. Фришу за внимание к работе и обсуждение ее результатов.

#### Литература

- [1] М. А. Biondi. Phys. Rev., 82, 543, 1951; 88, 660, 1952.  
 [2] О. П. Бочкова, Ю. А. Толмачев. Опт. и спектр., 25, 342, 1968.  
 [3] В. П. Малахов. Изв. вузов, сер. физ., 8, 180, 1965.

Поступило в Редакцию 11 июня 1971 г.

УДК 535.375.55

### ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ СОСТАВНЫХ ЧАСТОТ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА ЖИДКОСТЕЙ

Н. К. Сидоров и Л. С. Стальмахова

В противоположность ИК спектрам поглощения, где обертоны и составные частоты проявляются с достаточной интенсивностью, в спектрах комбинационного рассеяния (КР) линии второго порядка часто имеют ничтожно малые интенсивности (несколько тысячных долей от интенсивности основных линий КР) и поэтому мало исследованы. Имеется несколько исследований (библиография приведена в работах [1, 2]), в которых приведены немногочисленные данные по интенсивностям обертонов, однако совершенно отсутствуют работы, в которых бы измерялись интегральные интенсивности линий составных частот в спектрах КР. Между тем знание этих величин важно для решения многих физико-химических проблем и задач нелинейной оптики, а также для полноты интерпретации спектров.

Кроме крайне малой интенсивности, большую трудность при исследовании линий КР составных частот представляют переналожения линий. Нередко на исследуемую линию попадают более сильные или соизмеримые с ней по интенсивности линии от других возбуждающих. Это приводит к тому, что линию не удается выделить или контур ее настолько сильно искажается, что уже не имеет смысла производить измерения ее интенсивности. Благодаря этому надежные измерения удается сделать для очень небольшого числа линий составных частот данного вещества.

В рамках теории поляризуемости Плачека при учете лишь электрооптической агармоничности интенсивность линии КР, отвечающей составному тону  $\nu_j + \nu_l$ , определяется смешанной второй производной тензора поляризуемости  $a_{ik}$  по нормальным координатам  $q_j$  и  $q_l$ , т. е. величиной производной  $\left(\frac{\partial^2 a_{ik}}{\partial q_j \partial q_l}\right)_0$ , взятой в положении равновесия. После усреднения по всем ориентациям молекул при возбуждении естественным светом интенсивность составного тона КР оказывается пропорциональной

$$5b_{ji}^{n2} + 13g_{ji}^{n2},$$

где

$$b_{ji}^{n2} = \sum_{\sigma=\xi, \eta, \epsilon} \left( \frac{\partial^2 a_{\sigma}}{\partial q_j \partial q_l} \right)_0,$$

след, а

$$g_{ji}^{n2} = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \left( \frac{\partial^2 a_{\xi}}{\partial q_j \partial q_l} \right)_0 - \left( \frac{\partial^2 a_{\eta}}{\partial q_j \partial q_l} \right)_0 \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial^2 a_{\eta}}{\partial q_j \partial q_l} \right)_0 - \left( \frac{\partial^2 a_{\epsilon}}{\partial q_j \partial q_l} \right)_0 \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial^2 a_{\epsilon}}{\partial q_j \partial q_l} \right)_0 - \left( \frac{\partial^2 a_{\xi}}{\partial q_j \partial q_l} \right)_0 \right]^2 \right\}$$

анизотропия тензора смешанной производной,  $a_{\xi}$ ,  $a_{\eta}$ ,  $a_{\epsilon}$  — главные значения тензора поляризуемости в молекулярной системе координат.

Основные параметры линий КР составных частот

Вещество	Частота составного тона, см <sup>-1</sup>	Интерпретация [°]	$I_{\infty} \cdot 10^3$	$\nu_j + \nu_l$	$(5b_{jl}''^2 + 13g_{jl}''^2) \cdot 10^{32}$ , см <sup>2</sup> · Г <sup>-2</sup>	$b_{jl}''^2 \cdot 10^{32}$ , см <sup>2</sup> · Г <sup>-2</sup>	$g_{jl}''^2 \cdot 10^{32}$ , см <sup>2</sup> · Г <sup>-2</sup>	Отношение интегральных интенсивностей составного и основного тона, $\frac{I_{\text{осет.}}}{I_{\text{осн.}}} \cdot 10^3$
GeCl <sub>4</sub>	575	134 + 453	4.6	—	0.17	—	0.030	$I_{575}/I_{134} = 0.85$ ; $I_{575}/I_{453} = 1.58$
GeCl <sub>4</sub>	620	172 + 453	21.0	0.54	0.52	—	—	$I_{620}/I_{172} = 4.57$ ; $I_{620}/I_{453} = 7.17$
SiCl <sub>4</sub>	820	221 + 608	4.1	—	0.22	—	—	$I_{820}/I_{221} = 1.9$ ; $I_{820}/I_{608} = 2.9$
SnCl <sub>4</sub>	773	366 + 403	33.6	0.64	2.6	—	0.17	$I_{773}/I_{366} = 2.9$ ; $I_{773}/I_{403} = 0.6$
GeCl <sub>4</sub>	785	2 · 396	4.0	—	$(5b_{jl}''^2 + 13g_{jl}''^2)_{2 \cdot 396} = 0.59 \cdot 10^{-32}$	—	—	$I_{785}/I_{396} = 0.79$

Нами фотоэлектрическим методом при возбуждении ртутной лампой низкого давления измерены интегральные интенсивности составных частот по отношению к интенсивности линии 802 см<sup>-1</sup> циклогексана, а также по отношению к каждому из основных тонов в спектрах КР жидкостей с тетраэдрическими молекулами GeCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>. В тех случаях, когда это оказывалось возможным, измерялась также степень деполаризации составного тона. Методика измерения интенсивностей составных частот была такой же, как и для обертонов [1].

Из формул для интенсивности линий КР первого и второго порядка [3-5] в пренебрежении механической ангармоничностью можно получить

$$\frac{(5b_{jl}''^2 + 13g_{jl}''^2)_{\nu_j \nu_l}}{(5b''^2 + 13g''^2)_{802}} = \frac{I_{\text{набл.}}(\nu_j + \nu_l)}{I_{\text{набл.}} 802} \frac{\sigma}{\sigma_{802}} \frac{n^2}{n_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^2} \times$$

$$\times \frac{D}{D_{802}} \frac{M}{d} \left( \frac{d}{M} \right)_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \frac{\nu_j}{802} \left[ \frac{\nu - 802}{\nu - (\nu_j + \nu_l)} \right]^4 \frac{1}{Q_{i_0}^2} \times$$

$$\times \frac{[1 - \exp(-1.44\nu_j/T)] [1 - \exp(-1.44\nu_l/T)]}{1 - \exp(-1.44 \cdot 802/T)} \times$$

$$+ \frac{(k+1)_{802}}{(k+1)_{\nu_j + \nu_l}}, \quad (1)$$

$$\rho_{\nu_j + \nu_l} = \frac{6g_{jl}''^2}{5b_{jl}''^2 + 7g_{jl}''^2}. \quad (2)$$

Здесь  $(5b''^2 + 13g''^2)_{802} = 26 \cdot 10^{-8}$  см<sup>4</sup> Г<sup>-1</sup> [1];  $I_{\text{набл.}}$  — наблюдаемая интенсивность, измеренная по площади контура;  $\sigma$  — спектральная чувствительность установки;  $n$  — показатель преломления;  $M$  — молекулярный вес;  $d$  — плотность;  $\nu$  — частота возбуждающего света;  $\nu_j$  и  $\nu_l$  — частоты колебаний основных тонов в обратных сантиметрах;  $\nu_j + \nu_l$  — частота составного тона;  $Q_{i_0} = \sqrt{h/8\pi^2 c \nu_l}$  — нулевая амплитуда;  $T$  — температура жидкости;  $k$  характеризует поляризующее действие спектрометра ДФС-12;  $\rho_{\nu_j + \nu_l}$  — степень деполаризации линии КР составной частоты. Первые три множителя правой части формулы (1) представляют собой интегральную интенсивность составного тона  $I_{\infty}$  по отношению к интенсивности линии 802 см<sup>-1</sup> циклогексана (которая условно принята за 500).

Измеряя интегральную интенсивность линии КР составной частоты, из формулы (1) может быть найдено значение  $(5b_{lj}''^2 + 13g_{jl}''^2)_{\nu_j + \nu_l}$ , а из формул (1) и (2) — величины  $b_{jl}''^2$  и  $g_{jl}''^2$ , которые могут быть использованы для расчета восприимчивостей в возбужденных колебательных состояниях [7].

Полученные экспериментальные данные для 4 линий представлены в таблице. Интенсивность других линий КР составных частот не удалось надежно измерить из-за их слабости и мешающих наложений. В таблицу включены также данные, полученные для обертона 785 см<sup>-1</sup> GeCl<sub>4</sub>. Для линии 773 см<sup>-1</sup> SnCl<sub>4</sub> приводится уточненное значение степени деполаризации, полученное ранее в работе [1].

К сожалению, ограниченность доступного экспериментального материала не позволяет произвести сравнение электрооптических параметров составных частот тетраэдрических молекул.

В работе принимала участие Л. В. Мельникова. Авторы благодарят М. Л. Каца за интерес к работе.

- [1] Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова, В. А. Еськин. Опт. и спектр., 25, 194, 1968.  
 [2] З. Мулдахметов. Тр. ФИАН, 39, 7, 1967.  
 [3] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. 2, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1949.  
 [4] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1951.  
 [5] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.  
 [6] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.  
 [7] С. К. Потапов. Опт. и спектр., 29, 419, 1970.

Поступило в Редакцию 21 июня 1971 г.

УДК 535.373.3

## О МЕХАНИЗМЕ ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАРБАЗОЛА И ПИРАЗИНА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенинников и А. В. Шабля

В работах Матага и сотрудников [1-4] было показано, что люминесценция ароматических молекул полностью тушится, если они вступают в водородную связь (Н-связь) с другой молекулой тушителя через функциональные группы, сопряженные с остальной  $\pi$ -электронной системой взаимодействующих молекул. Ввиду большой актуальности вопроса о механизме деградации энергии электронного возбуждения мы также обратились к исследованию этого явления.

В качестве объектов исследования мы выбрали карбазол, N-метилкарбазол и пирозин — люминесцирующие молекулы, пиридин, хинолин и индол — тушители. Использовались только такие комбинации, в которых флуоресцентный уровень люминесцирующей молекулы был расположен ниже первого синглетного возбужденного уровня молекулы тушителя, что позволяло избирательно возбуждать только молекулы люминесцирующего вещества.

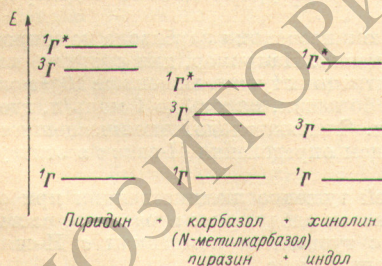


Рис. 1. Относительное расположение нижних возбужденных электронных уровней для компонентов исследуемых комплексов с Н-связью.

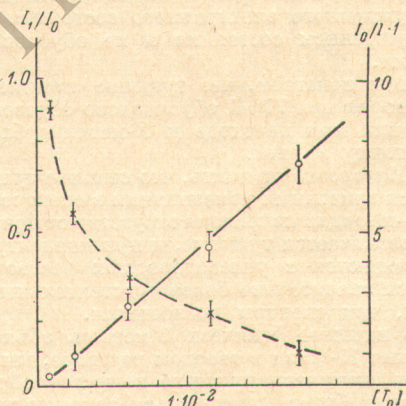


Рис. 2. Тушение люминесценции карбазола хинолином в толуоле при 77° К.

Измерения мы проводили в твердых растворах при 77° К, что представляло определенные преимущества по сравнению с жидкими растворами, так как позволяли наблюдать фосфоресценцию компонентов и, следовательно, давало дополнительную информацию о влиянии Н-связи на константу скорости интеркомбинационной конверсии и интеркомбинационной деградации. Растворитель: осушенный и дважды перегнанный толуол. Наши попытки использовать в качестве растворителя смесь метилциклогексана и изопентана аналогично работе [4] показали, что в этом растворе не удается получить воспроизводимых количественных результатов ввиду