

- [1] T. Makai, T. Oine, A. Matsubara. Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 581, 1969.  
 [2] T. S. Cantrell, W. S. Haller. Chemical Communications, 977, 1968.  
 [3] Л. М. Куцына, В. М. Головенко, Л. Д. Корниловская. Ж. прикл. спектр., 15, 466, 1971.  
 [4] Ю. А. Владимиров. Фотохимия и люминесценция белков, 193. Изд. «Наука», М., 1965.  
 [5] В. Л. Лёвшин. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Изд. «Техтеор. лит.», М.—Л., 1951.

Поступило в Редакцию 14 апреля 1971 г.

УДК 535.371

## КИСЛОРОДНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В н.-ПАРАФИНАХ ПРИ 77° К

Ф. И. Гуров

Известно, что люминесценция ароматических углеводородов подвержена сильному кислородному тушению в парах [1, 2], растворах [1, 4-6], адсорбированном и кристаллическом состоянии [1-3, 7, 8]. В настоящее время остаются невыясненными границы влияния кислорода в условиях, где для сложных органических молекул наблюдается тонкая электронно-колебательная структура спектров люминесценции и поглощения (эффект Шпольского) [9]. В работе [10] установлено отсутствие тушения кислородом в области температур 70—90° К. Интенсивность квазилиний не испытывает изменений при впуске газообразного кислорода в откачанную ампулу с замороженным раствором [11].

Представляло интерес провести исследования в условиях более высоких концентраций кислорода, когда поликристаллическая масса раствора заполнена жидким кислородом при 77° К.

### Методика эксперимента

Заполнение поликристаллической массы раствора жидким кислородом производилось путем конденсации его из воздуха при 77° К. Замораживание раствора объемом 0.5 мл в одном случае осуществлялось по обычной методике в пробирке диаметром 4 мм, а в другом — капля раствора замораживалась на внутренней охлажденной стенке пустой пробирки, помещенной в жидкий азот. В последнем случае оказалось возможным удалить посредством испарения кислород из пробирки, не меняя условий возбуждения и регистрации, а также исключить влияние рассеяния излучения в жидком кислороде.

В качестве объектов исследования были выбраны растворы антрацена в н.-гептане и н.-декане, 3,4-бензпирена в н.-октане, коронена в н.-гептане. Концентрации менялись в пределах  $10^{-7}$ — $10^{-3}$  М/л. В спектрах люминесценции антрацена в гептане и 3,4-бензпирена в октане при низких концентрациях наблюдается только квазилинейчатая структура. С увеличением концентрации растворов наряду с резкой структурой в спектрах проявляются также диффузные полосы «агрегатов» [12], смещенные, как правило, в длинноволновую область по отношению к структурному спектру. В спектре антрацена в декане при применении обычной методики замораживания отсутствует структура, и проявляются только диффузные полосы. Таким образом, данные объекты представляют возможность проследить влияние кислорода на люминесценцию различных излучающих центров. Коронен в гептане представляет интерес как объект, имеющий в области, удобной для регистрации, структурные спектры флуоресценции и фосфоресценции.

Регистрация спектров люминесценции до и после впуска кислорода производилась на приборе ИСП-51 с отдельным редуктором и ФЭП-1. Ошибка измерений составляла 5%. Источником возбуждения служила лампа СВД-120 с фильтром УФС-6.

### Результаты исследований и их обсуждение

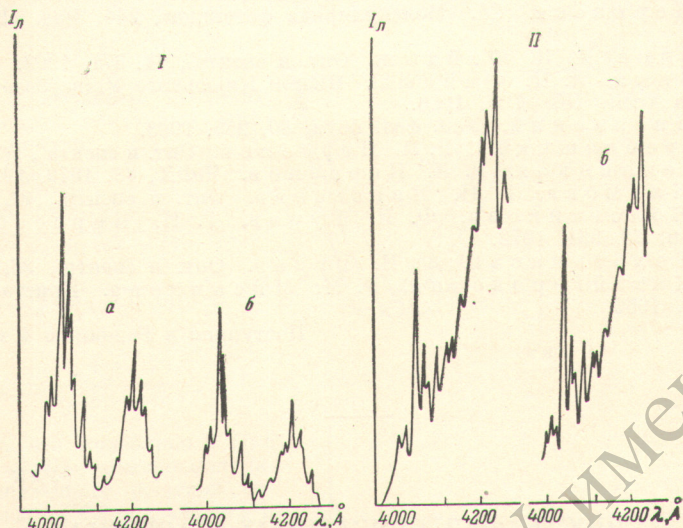
Для низкоконтентрированных растворов ( $10^{-7}$ — $10^{-6}$  М/л), замороженных по обычной методике, впуск кислорода приводит к падению интенсивности люминесценции ( $I_0$ ) на 33% по всему спектру для всех выбранных объектов. (Антрацен в гептане — см. рисунок, I). Вид спектра при этом не изменяется. Аналогичное явление наблюдается и в том случае, если интенсивность возбуждающего излучения уменьшить в 10 раз.



Увеличение концентрации исходных растворов приводит к уменьшению эффективности кислородного тушения квазилиний. При некоторых концентрациях (для антрацена в гептане —  $3 \cdot 10^{-4}$  М/л) впуск кислорода не изменяет их интенсивности. Исключение составляют квазилинии, попавшие в область поглощения агрегатов. Для них наблюдается возрастание интенсивности при впуске кислорода. Особенно это заметно при увеличении толщины рабочего слоя.

Фоновое излучение агрегатов, которые образуются при увеличении концентрации растворов, также подвержено кислородному тушению. Падение интенсивности для растворов антрацена в гептане и декане при  $C=10^{-3}$  М/л достигает величины 15—20% (см. рисунок, II).

Спектр люминесценции замороженной капли раствора антрацена в гептане при  $C=10^{-3}$  М/л оказался квазилинейчатым. Конденсация кислорода в пробирке приводит



Спектры люминесценции замороженных растворов антрацена в гептане различных концентраций.

I —  $C=3 \cdot 10^{-6}$  М/л, II —  $C=3 \cdot 10^{-4}$  М/л, (a — раствор в закрытом объеме, б — после впуска жидкого кислорода).  $T=77^\circ$  К,  $\lambda_{\text{возб.}} = 365$  нм.

к падению  $I_0$  на 37%. Испарение кислорода из пробирки восстанавливает первоначальное значение интенсивности.

При низких концентрациях замороженных при  $77^\circ$  К растворов антрацена, 3,4-бензпирена, коронена изоляция молекул ароматики молекулами растворителя приводит к образованию излучающих центров, дающих резкую электронно-колебательную структуру. Условия изоляции оказываются таковы, что к таким центрам имеется доступ кислорода при насыщении последним поликристаллической массы раствора. Учитывая отсутствие новых полос и линий в спектре люминесценции, изолированность молекул друг от друга, восстановление  $J_0$  при удалении кислорода, можно предположить, что взаимодействие ароматических соединений с кислородом при облучении  $\lambda=365$  нм приводит к образованию нестабильных фотооксидов [1, 6].

Образование новых центров излучения из молекул, находящихся вне матричной изоляции [13], снижает эффективность тушения кислородом структурной люминесценции. Диффузная люминесценция таких центров также подвержена тушению. Взаимодействие с кислородом приводит к изменениям в их спектре поглощения, о чем свидетельствует возрастание интенсивности реабсорбированных квазилиний, находящихся в коротковолновой области спектра.

Падение интенсивности люминесценции на 33% при конденсации кислорода в поликристаллической среде может означать, что кислород проникает в кристалл парафина с примесными молекулами на определенную глубину. Увеличение числа молекул исследуемых соединений на поверхности (при кристаллизации больших объемов [13] пересыщенных растворов [14]) должно приводить к их агрегации и блокированию тех каналов, по которым кислород поступает в кристалл. Это объясняет факт уменьшения эффективности тушения люминесценции с ростом концентрации раствора.

Проявление канальности кажется вероятным, если для замороженных н.-парафиновых растворов реализуются межблочные твердые растворы [15] с закреплением примесных молекул между слоями кристалла. Одинаковая эффективность тушения кислородом люминесценции низкоконцентрированных растворов антрацена в декане и гептане свидетельствует, по-видимому, об одинаковом расположении молекул антра-



цена в матрице растворителя. Размытые спектры антрацена в декане указывают на меньшую «жесткость» закрепления молекулы в данном растворителе.

Автор выражает искреннюю благодарность Т. Н. Болотниковой и Р. И. Персонову за обсуждение результатов данной работы.

### Литература

- [1] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [2] А. В. Карякин. ЖФХ, 23, 1332, 1345, 1949.
- [3] А. В. Карякин, А. Н. Теренин. ДАН СССР, 97, 479, 1954.
- [4] H. Well-Malherbe, J. Weiss. Nature, 149, 471, 1942.
- [5] B. Stevens. Trans. Farad. Soc., 51, 610, 1955.
- [6] А. С. Черкасов. Сб. «Молекулярная фотоника», 244. Изд. «Наука», Л., 1970.
- [7] В. Л. Зима, А. Н. Файдыш. Опт. и спектр., 14, 371, 1963.
- [8] В. Л. Зима, А. Н. Файдыш. Вісник Київського Університету, сер. фізики та хімії, 18, № 6, 1966.
- [9] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 80, 255, 1963.
- [10] Д. М. Гребенщиков, Р. И. Персонов. Опт. и спектр., 26, 264, 1969.
- [11] Т. А. Теплицкая, Р. И. Персонов. ЖФХ, 43, 1679, 1969.
- [12] Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова. Опт. и спектр., 21, 287, 1966.
- [13] Т. Н. Болотникова, Ф. И. Гуров, Г. Н. Нерсесова. Опт. и спектр., 32, 531, 1972.
- [14] Т. Н. Болотникова, Ф. И. Гуров. Опт. и спектр., 28, 182, 1970.
- [15] А. И. Китайгородский, Р. М. Мясникова. Кристаллография, 15, 638, 1960.

Поступило в Редакцию 4 мая 1971 г.

УДК 621.373 : 535

## РАЗНОСТЬ ФАЗ СВЯЗАННЫХ ЛАЗЕРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

В. Г. Брыков, В. Е. Крюков и Д. К. Мынбаев

В последнее время интенсивно изучаются биения частоты между волнами, генерируемыми лазером, с учетом слабой связи между ними. Мы имеем в виду межмодовые биения в лазерном лазере [1], биения между волнами с ортогональной поляризацией в зеemanовском линейном лазере [2] и биения между встречными волнами кольцевого газового лазера (КГЛ) [3].

Во всех этих случаях разность фаз  $\Psi(t) = \nu_1 + \varphi_1(t) - \nu_2 - \varphi_2(t)$  сбиваемых волн является не линейной, а периодической функцией времени, причем ее колебания обусловлены связью между волнами  $\nu_1 + \varphi_1(t)$  и  $\nu_2 + \varphi_2(t)$ . Среднее за период  $\langle \Psi \rangle$  значение величины  $\Psi(t)$  обычно называется частотой биений и именно  $\langle \Psi \rangle$ , как правило, измеряется в экспериментах. В настоящей работе рассматривается изменение величин  $\Psi(t)$  и  $\dot{\Psi}(t)$  в пределах одного периода.

Рассмотрение, имеющее достаточно общий характер, будем вести на примере КГЛ. Разность фаз  $\Psi(t)$  найдется из системы вида

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= f_1(\alpha, I_1, I_2, \Psi), \\ I_2 &= f_2(\alpha, I_1, I_2, \Psi), \\ \dot{\Psi} &= f_3(\alpha, I_1, I_2, \Psi), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $\alpha$  — параметры лазера с учетом связи между волнами;  $I_1, I_2$  — интенсивности волн.

Явный вид системы (1) для каждого из рассматриваемых случаев можно найти в работах [1-4]. Решение получим для системы [3], описывающей поведение КГЛ. Пренебрегая влиянием обратного рассеяния на интенсивности встречных волн, найдем стационарные значения  $I_1^0$  и  $I_2^0$  из первых двух уравнений системы (1). Подставляя эти значения в третье, найдем уравнение для разности фаз в виде

$$\dot{\Psi} - \Omega_0 \sin(\Psi + \varepsilon) = \nu_p, \quad (2)$$

где  $\nu_p$  — частота биений в КГЛ без учета связи между волнами;  $\Omega_0$  — граничная частота зоны захвата;  $\varepsilon$  — не зависящая от времени фаза, определяемая параметрами КГЛ и рассеянного излучения.