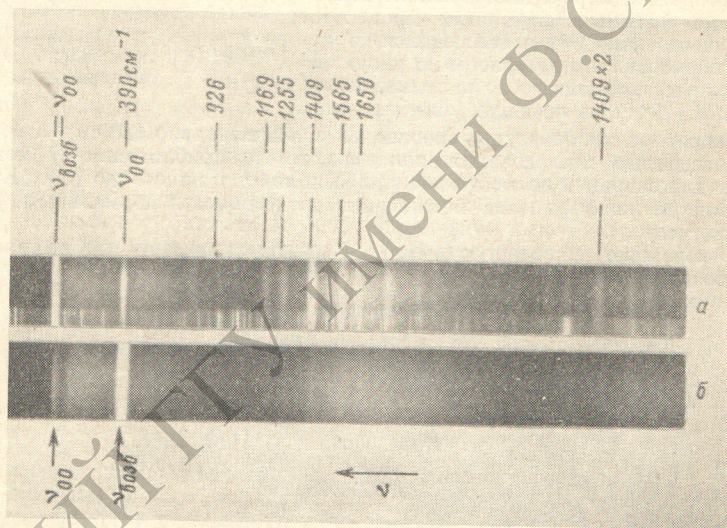


ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ АНТРАЦЕНА ПРИ АНТИСТОКСОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

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

Получение спектров сложных молекул с хорошо развитой колебательной структурой представляет интерес как для аналитических целей, так и для изучения процессов, связанных с преобразованием поглощенной энергии, для построения теории молекулярных спектров. В настоящее время широко используется разработанная Шпольским [1] методика получения квазилинейчатых спектров сложных ароматических соединений в замороженных парафиновых растворах. Недавно Персонов с сотрудниками [2], исследуя тонкую структуру спектров флуоресценции замороженных растворов перилена и других сложных молекул, показал, что при лазерном возбуждении в области чисто электронного O—O-перехода тонкая структура спектров флуоресценции сложных молекул может быть получена практически в любом растворителе.



Фотографии спектров флуоресценции паров антрацена при $T=418^\circ\text{K}$, давлении 0.2 мм рт. ст. и различных условиях возбуждения.

а — при возбуждении в области O—O-перехода; отмечены положения наиболее интенсивных частот, принимающих участие в построении спектра. *б* — при антистоксовом возбуждении частотой $\nu_{\text{возб.}} = (\nu_{00} - 390)\text{ см}^{-1}$.

Несомненный интерес представляет получение подобных квазилинейчатых спектров сложных молекул в разреженных парах — в условиях, когда исследуемая молекула не испытывает возмущающего воздействия молекул растворителя.

Впервые квазилинейчатый спектр флуоресценции паров антрацена наблюдал Прингсгейм [3]. В дальнейшем это соединение неоднократно исследовалось в работах [4, 5] и в одной из наших работ.

Упомянутые исследователи [3–5] получали квазилинейчатый спектр флуоресценции паров антрацена при возбуждении в области чисто электронного перехода и отмечали полное исчезновение дискретной структуры спектра при возбуждении в любой другой области. Причем в работах [4, 5] подчеркивалось, что условие возбуждения в области O—O-перехода является необходимым для появления квазилинейчатой структуры антрацена в газовой фазе.

В предлагаемой работе специально исследовались условия возбуждения, при которых возникает тонкая структура спектров флуоресценции паров антрацена. Спектры флуоресценции снимались на новом светосильном спектрографе [6]. В качестве источника возбуждения использовался сплошной фон ртутной лампы, из которого определенные спектральные интервалы выделялись светосильным монохроматором МДР-2. Спектр флуоресценции регистрировался фотографически. В качестве спектра сравнения использовался искровой спектр железа. Точность определения частот колебаний составляет для наиболее интенсивных линий $\pm 5\text{ см}^{-1}$.

В результате проведенных экспериментов впервые получен квазилинейчатый спектр флуоресценции паров антрацена (см. рисунок) при антистоксовом возбуждении частотой $27\ 295\text{ см}^{-1}$, равной $\nu_{00} - \Omega$, где $\nu_{00} = 27\ 685\text{ см}^{-1}$ — частота чисто электронного перехода, а $\Omega = 390\text{ см}^{-1}$ — частота основного полносимметричного колебания молекулы антрацена. При этом возбуждение происходит с первого колебательного уровня основного электронного состояния на нулевой колебательный уровень электронно-возбужденного состояния.

Сравнение полученной тонкой структуры спектра флуоресценции паров антрацена при антистоксовом возбуждении с данными, полученными при возбуждении в области O—O-перехода [4], позволяет сделать следующие предварительные заключения:

а) в спектре флуоресценции, возбужденном в антистоксовой области, проявляются те же частоты колебаний молекулы, что и при возбуждении в области O—O-перехода, тонкая структура спектра интерпретируется наиболее активными частотами: 390, 1169, 1255, 1409, 1565, 1650 см^{-1} ;

б) при антистоксовом возбуждении во всех полученных спектрах наблюдается интенсивная квазилиния с частотой $\nu = 27\ 685\text{ см}^{-1}$, которая соответствует чисто электронному O—O-переходу;

в) квазилиния с частотой $\nu = (\nu_{00} - 926)\text{ см}^{-1}$, проявление которой связано с неполносимметричным колебанием вне плоскости молекулы, испытывает значительное уширение, тогда как для других квазилиний уширение не наблюдается;

г) интенсивность диффузной составляющей спектра, возбужденного в антистоксовой области, выше по сравнению со спектрами, полученными при возбуждении в области O—O-перехода;

д) зависимость тонкой структуры спектра от температуры при антистоксовом возбуждении аналогична температурной зависимости спектра, возбужденного в области O—O-перехода, хотя в первом случае квазилинии исчезают при $T = 498^\circ\text{ K}$, а во втором — при $T = 573^\circ\text{ K}$;

е) при антистоксовом возбуждении в спектрах флуоресценции между частотами ν_{00} и $(\nu_{00} - 390)\text{ см}^{-1}$ квазилинии с периодом 77 см^{-1} не наблюдаются.

В заключение отметим, что появление квазилинейчатых спектров флуоресценции у паров антрацена при антистоксовом возбуждении, как и при возбуждении в области чисто электронного O—O-перехода, открывает новую возможность тонких спектроскопических исследований сложных молекул в газовой фазе.

Литература

- [1] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 71, 215, 1960; 80, 225, 1963.
- [2] Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская. Письма в ЖЭТФ, 15, 609, 1972.
- [3] P. Ringsheim. Ann. Acad. Warsaw, 5, 29, 1938.
- [4] В. П. Клочков. Опт. и спектр., 24, 40, 1968; Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1525, 1968; В. П. Клочков, Т. С. Смирнова. Опт. и спектр., 22, 851, 1967.
- [5] J. E. Naebig. J. Molec. Spectr., 25, 117, 1968.
- [6] Ю. С. Нагулин, Е. Л. Смоляк. Тез. докл. Всес. конф. по новым оптическим системам, ЛИТМО, Л., 1971.

Поступило в Редакцию 23 августа 1972 г.