

Таблица 2

Настоящая работа	[6]
$B = 12\,561.6334 \text{ МГц} \pm 0.4 \text{ кгц}$ $D = 5.2785 \text{ кгц} \pm 0.9 \text{ кгц}$	$B = 12\,561.6338 \text{ МГц} \pm 0.6 \text{ кгц}$ $D = 5.282 \text{ кгц} \pm 4 \text{ кгц}$
Коэффициент корреляции	
+0.80	+0.86

константы, что связано с ростом влияния эффектов нежесткости молекулы на ее вращательный спектр при переходе к более коротковолновому диапазону. Разница между параметрами не выходит за пределы погрешностей, указанных в [6]. Отметим, что статистическая связь между вращательной и центробежной постоянными достаточно сильная. Следствием этого, в частности, является различие в оценках точности, полученных с учетом ( $\Delta\nu^r$ ) и без учета ( $\Delta\nu^{\frac{r}{2}}$ ) корреляционной связи, для теоретических частот, рассчитанных по модельным параметрам из этой работы (табл. 1).

Полученные результаты позволили существенно уточнить молекулярные параметры  $N_2^{14}O^{16}$  в основном колебательном состоянии и показали возможность осуществления точных (с относительной ошибкой менее, чем  $10^{-7}$ ) измерений в субмиллиметровом диапазоне частот спектральных линий с помощью РАД, чувствительность и широкодиапазонность которого отмечались ранее [2].

#### Литература

- [1] W. Gozdy, R. L. Cook. *Microwave Molecular Spectra*, Interscience, Wiley, N. Y., 1970.
- [2] С. П. Белов, А. В. Буренин, Л. И. Герштейн, В. П. Казаков, Е. Н. Карякин, А. Ф. Крупнов. *Письма в ЖЭТФ*, 18, 285, 1973; С. П. Белов, А. В. Буренин, Л. И. Герштейн, В. В. Королихин, А. Ф. Крупнов. *Опт. и спектр.*, 35, 295, 1973.
- [3] М. Б. Голант, Р. Л. Виленкин, Е. А. Зюлина, З. Ф. Капун, А. А. Негирев, В. А. Париллов, Т. Б. Реброва, В. С. Савельев. *ПТЭ*, № 4, 136, 1965.
- [4] А. Ф. Крупнов, Л. И. Герштейн. *ПТЭ*, № 1, 159, 1970.
- [5] А. Ф. Крупнов, Л. И. Герштейн. *ПТЭ*, № 5, 130, 1970.
- [6] R. Pearson, T. Sullivan, D. Grenkel. *J. Mol. Spectr.*, 34, 440, 1970.
- [7] Ю. В. Линник. *Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений*. Физматгиз, М., 1962.

Поступило в Редакцию 15 января 1974 г.

УДК 535.34+621.373 : 535

## ОПТИЧЕСКОЕ НАСЫЩЕНИЕ ПРИ МОЩНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко и М. А. Тер-Погосян

Растворы сложных органических соединений широко применяются в качестве нелинейных поглотителей и активных лазерных сред. Несомненный интерес представляет использование для тех же целей сложных органических соединений в газообразном состоянии [1, 2]. В связи с этим представляется важным детальное исследование характеристик нелинейно-оптических взаимодействий паров сложных органических соединений с мощным излучением. Такие характеристики могут, вообще говоря, отличаться от случая конденсированной среды [2]. Кроме того, исследование нелинейных взаимодействий изолированных молекул в принципе должно позволить уточнить механизмы нелинейных явлений, наблюдаемых для молекул в растворах.

В настоящей работе методика, примененная нами ранее для исследования люминесцентных свойств растворов при мощном возбуждении [3, 4], использована для аналогич-

ных исследований с газообразными объектами. В качестве объектов исследования были выбраны антрацен и 1,4-ди(2-(5-фенил)оксазолилбензол (ПОПОП). Обычные люминесцентные характеристики антрацена достаточно хорошо изучены (см., например, [5]). ПОПОП был выбран как пример соединения, для которого получена эффективная генерация в растворе [6]. Гармоника рубинового лазера расположена в области длинноволновой полосы поглощения указанных соединений; основная частота рубина — в более длинноволновой области, чем их полосы люминесценции. Исследовалась зависимость интенсивности люминесценции паров от интенсивности возбуждения второй гармоникой рубина (347 нм) при разных значениях давления и температуры паров,<sup>1</sup> а также действие на интенсивность люминесценции излучения основной частоты рубина (693 нм). Технически удобным оказалось изменять в каждой серии измерений интенсивность основной частоты и гармоники таким образом, что их соотношение сохранялось постоянным. Некоторые типичные зависимости показаны на рис. 1, а. Как видно из этого

рисунка, при интенсивности возбуждения 3÷4 Мвт/см<sup>2</sup> наблюдаются существенные отклонения от линейности и далее — насыщение интенсивности люминесценции. (При низких давлениях антрацена (0.25 мм рт. ст.) отклонений

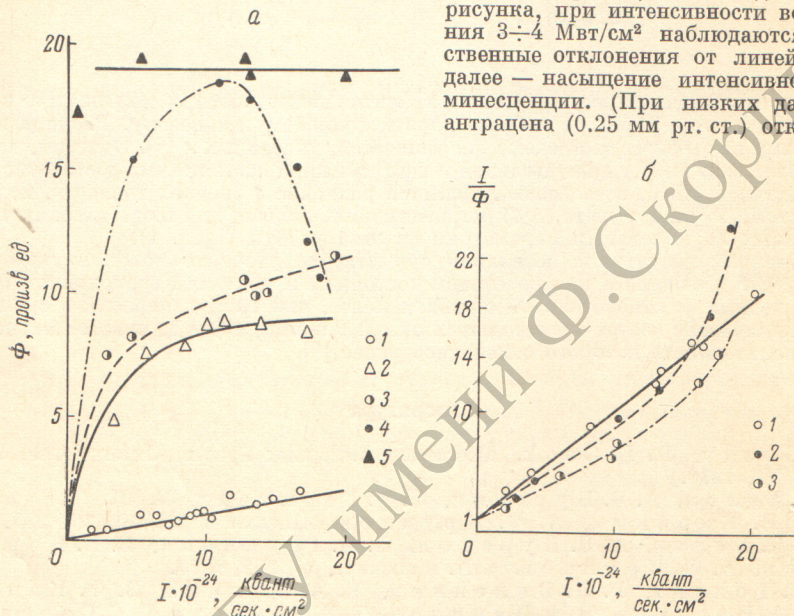


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции паров антрацена от интенсивности возбуждающего света ( $\lambda=347$  нм) для разных значений собственного давления (в мм рт. ст.) паров антрацена (а): 1 — 0.27, 2 — 2.2, 3 — 2.6, 4 — 6.8, 5 — 11 ( $T'=495^\circ$  К) и результаты обработки экспериментальных данных для паров антрацена по формуле (4) (б): 1 — 2.2, 2 — 6.8, 3 — 11.

от линейности не наблюдалось вплоть до 3 Мвт/см<sup>2</sup>). Похожие зависимости наблюдались в работе [4] для растворов сложных молекул и были интерпретированы как «световое тушение» люминесценции, т. е. дезактивация возбужденных молекул при их взаимодействии с мощным излучением [7-10]. Механизм светового тушения люминесценции растворов рассмотрен в ряде работ [7-10].

Рассмотрим простейшую феноменологическую интерпретацию наблюдаемых явлений в рамках схемы двух электронных уровней. Если  $n_0$  — заселенность основного состояния молекулы,  $n_1$  — заселенность первого возбужденного синглетного состояния, то кинетическое уравнение для этой пары уровней может быть записано в следующем виде:

$$\dot{n}_1 = n_0 \sigma_0^{(2)} I_2 - n_1 \left( \frac{1}{\tau} + \sigma_0^{(2)} I_2 + \sigma_0^{(1)} I_1 \right), \quad (1)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — квантовые интенсивности соответственно основной частоты и гармоники,  $\sigma_0^{(2)}$  — сечение поглощения гармоники, приводящее к возбуждению (рассматриваемые вещества не поглощают в красной области, поэтому взаимодействие  $I_1$  с невозбужденными молекулами не рассматривается),  $\sigma_0^{(1)}$  и  $\sigma_0^{(2)}$  — сечения взаимодействия возбужденных молекул с излучением основной и удвоенной частоты, приводящего к дезактивации синглетного возбужденного состояния,  $\tau$  — время жизни возбужденного состояния. Если отсутствует необратимое фотохимическое разложение и заметное накопление

<sup>1</sup> Кювета для измерений состояла из двух сосудов: нижнего с температурой  $T''$ , определяющей давление паров в кювете, и верхнего с температурой  $T'$ , задающей собственную температуру паров. Причем  $T' > T''$ .

молекул в метастабильных состояниях, то интенсивность люминесценции  $\Phi$  в стационарном режиме пропорциональна выражению

$$\Phi \sim n_1 \sim \frac{n\sigma_{01}^{(2)}I_2\tau}{1 + \tau [I_2(\sigma_{01}^{(2)} + \sigma_q^{(2)}) + I_1\sigma_q^{(1)}]}, \quad (2)$$

где  $n$  — полное число молекул, или

$$\frac{I_2}{\Phi} \sim 1 + \tau [I_2(\sigma_{01}^{(2)} + \sigma_q^{(2)}) + I_1\sigma_q^{(1)}]. \quad (3)$$

В наших опытах, как отмечалось, определялись зависимости  $\Phi$  от  $I_2$  при  $I_1/I_2 = \text{const}$ . В этом случае из (3) вытекают следующие выражения, пригодные для обработки полученных результатов:

$$\frac{I_2}{\Phi} \sim 1 + \kappa I_2, \quad (4)$$

$$\kappa = \tau [(\sigma_{01}^{(2)} + \sigma_q^{(2)}) + K\sigma_q^{(1)}], \quad (5)$$

причем  $K = I_1/I_2$ . Экспериментальная проверка рассматриваемой кинетической схемы должна, таким образом, заключаться в проверке линейности зависимостей  $I_2/\Phi$  от  $I_2$  и

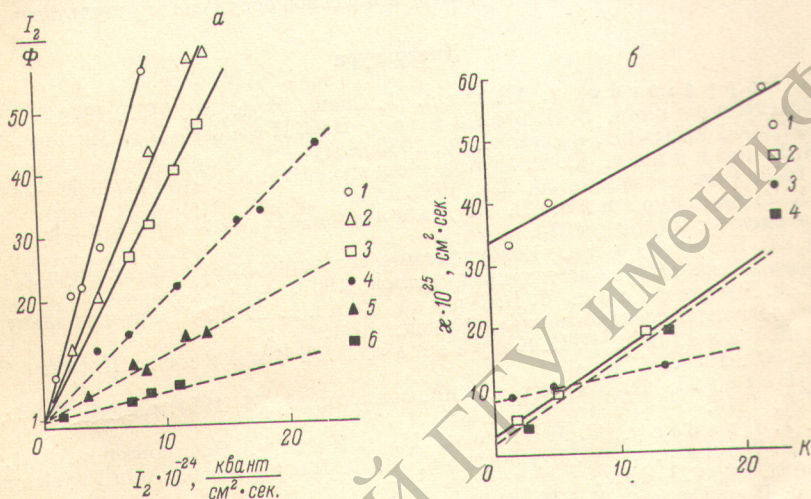


Рис. 2. Результаты обработки экспериментальных данных для паров ПОПОП'а по формуле (4) (а) для значений  $K$ : 1 — 1.6, 2 — 4.8, 3 — 22.2, 4 — 1.5, 5 — 8.7, 6 — 12.4 (сплошные линии соответствуют  $T'' = 452^\circ\text{K}$  и  $T' = 498^\circ\text{K}$ , штриховые линии — результаты для паров ПОПОП по формуле (5) (б): 1 — при  $T' = 498^\circ\text{K}$ ,  $T'' = 452^\circ\text{K}$ , 2 — при  $T' = 587^\circ\text{K}$ ,  $T'' = 452^\circ\text{K}$ ; 3 —  $T' = 554^\circ\text{K}$ ,  $T'' = 403^\circ\text{K}$ , 4 —  $T' = 584^\circ\text{K}$ ,  $T'' = 403^\circ\text{K}$ ).

линейности зависимостей величины  $\kappa$  [определяемых из наклона прямых (4)] от  $K = I_1/I_2$ . Если известны  $\tau$  и  $\sigma_{01}^{(2)}$ , то соотношения (4) и (5) позволяют определить по отдельности сечения тушения  $\sigma_q^{(1)}$  и  $\sigma_q^{(2)}$ .

Рассмотрим применение (4) и (5) к экспериментальным результатам. Действие красного света на люминесценцию антрацена оказалось незначительным, поэтому при обработке экспериментальных данных для антрацена  $I_1$  в формулах не учитывалось. Результаты обработки некоторых зависимостей показаны на рис. 1, б. Как видно из этого рисунка, требуемая формулой (4) линейность не во всех случаях соблюдается. Отклонения от (4) направлены в сторону уменьшения интенсивности свечения, что может быть связано либо с накоплением молекул на метастабильном состоянии, либо с фотохимическим разложением. Определенные из графиков величины  $[\sigma_{01}^{(2)} + \sigma_q^{(2)}]\tau$  при

давлениях антрацена 2.2—10 мм рт. ст. составляют  $(6-9) \cdot 10^{-25} \text{ см}^2 \cdot \text{сек.}$  Если принять  $\tau = 4.3 \cdot 10^{-9} \text{ [с]}$ ,  $[\sigma_{01}^{(2)} + \sigma_q^{(2)}] \approx (1 \div 2) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Сечение поглощения антрацена на порядок ниже, поэтому указанное значение почти полностью определяется сечением тушения  $\sigma_q^{(2)}$ .

На рис. 2 показаны результаты обработки по формулам (4) и (5) экспериментальных данных для ПОПОП'а. В отличие от антрацена, влияние красного света на люминесценцию ПОПОП'а было весьма существенным. Формальные закономерности соблюдаются для ПОПОП'а достаточно хорошо. Величина  $[\sigma_q^{(2)} + \sigma_{01}^{(2)}]\tau$  в зависимости от условий опы-

та меняется в пределах  $2 \cdot 10^{-25} - 3 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>·сек. (рис. 2, б). К сожалению, для паров ПОПОП'а  $\tau$  не известно. Для растворов длительность свечения составляет  $\sim 1.5 \cdot 10^{-9}$  сек., при квантовом выходе  $\sim 0.9$  [11]. Используя также данные [11] по поглощению растворов, можно оценить верхний предел значений  $\sigma_0^{(2)}$   $\tau$  как  $10^{-25}$  сек·см<sup>2</sup>. Сопоставление этой величины со значением  $[\sigma_q^{(2)} + \sigma_0^{(2)}]$   $\tau$  указывает, как и в случае антрацена, на сильное тушащее действие излучения гармоники рубина. Величины  $\sigma_q^{(1)}$   $\tau$  для ПОПОП'а составляют  $3 \cdot 10^{-26} - 10^{-25}$  см<sup>2</sup>·сек.

Для определенных суждений о механизме светового тушения рассмотренных здесь систем полученных экспериментальных данных, по-видимому, недостаточно. Можно заметить, что наблюдаемое сильное тушение явно не может быть объяснено вынужденными переходами вниз по аналогии с растворами, так как основная и удвоенная частоты рубина расположены достаточно далеко от спектров люминесценции исследованных веществ.

Существенным выводом из полученных результатов, по нашему мнению, является тот факт, что обнаруженное сильное световое тушение может оказаться серьезным ограничением возможности получения усиления и генерации на электронно-колебательных переходах молекул в газообразном состоянии. Действительно, предельная заселенность возбужденного состояния в рамках предложенной схемы определяется соотношением  $(n_1/n_0)_{\text{пред.}} = \sigma_0^{(2)}/\sigma_q^{(2)}$ , т. е., например, для антрацена  $(n_1/n_0)_{\text{пред.}} \sim 0.1$ . Кроме того, если пороговое усиление достигнуто, световое тушение может оказать сильную конкуренцию процессу генерации.

Авторы благодарны Б. С. Непоренту за полезное обсуждение результатов работы.

### Литература

- [1] R. Pappalardo, S. Ahmed. J. Chem. Phys., 56, 5135, 1972.
- [2] В. П. Клочков, В. Л. Богданов, Б. С. Непорент. Письма в ЖЭТФ, 13, 473, 1971; Опт. и спектр., 30, 1088, 1971.
- [3] В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1122, 1972; Опт. и спектр., 33, 258, 1972.
- [4] Ю. Т. Мазуренко, В. В. Данилов, С. И. Воронцова. Опт. и спектр., 35, 184, 1973.
- [5] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Изд. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [6] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. В сб. «Квантовая электроника и лазерная спектроскопия», Минск, 1971.
- [7] М. Д. Галанин, Б. И. Кирсанов, З. А. Чижииков. Письма в ЖЭТФ, 9, 502, 1969.
- [8] P. Peretti, R. Ranson. Opt. commun., 3, 62, 1971. Compt. Rend., 2708, 757, 1970.
- [9] D. J. Bradley, T. Morrow, M. S. Petty. Opt. commun., 2, 1, 1970.
- [10] В. И. Гомин, А. Н. Рубинов, В. Ф. Воронин. Acta Physica et Chemica, 18, 445, 1972.
- [11] J. V. Berlman. Handb. of fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, N. Y. — London, 1965.

Поступило в Редакцию 23 января 1974 г.

УДК 535.377

## О РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КРИВЫХ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ТЕРМОДЕПОЛЯРИЗАЦИИ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Г. А. Бордовский

Существует группа родственных термоактивационных явлений (термолюминесценция (ТЛ), термодеполяризация фотоэлектрического состояния (ТСД) и термостимулированная проводимость (ТСП)), исследование которых позволяет получить наиболее полные сведения о параметрах уровней прилипания в полупроводниках и диэлектриках. Поскольку в высокоомных материалах спектр локальных состояний, как правило, является сложным, то особое место занимает вопрос о разрешающей способности (РС) того или иного метода определения энергии активации ловушек.

Однако литературные сведения о РС ТЛ, ТСД и ТСП неполны и противоречивы. Подробно в литературе рассмотрена лишь РС ТЛ при мономолекулярной рекомбинации [1-3]. Авторы работы [4] качественно обосновали вывод о том, что метод ТСД обладает более высокой РС, чем ТСП. Этот вывод находит экспериментальное подтверждение (см., например, [4, 5]). С другой стороны, твердо установлено, что при мономолеку-