

Последние два существуют только при $z \leq -2$ и $z \geq 2/3$.

Итак,

$$F(z) = \frac{1}{4\pi \langle q^2 \rangle_{\Gamma}} \int_{\Gamma} dq^2 e^{-q^2 / \langle q^2 \rangle} \frac{|z^2 - 1 - q^2|}{\sqrt{(q^2 - q_0^2)(q^2 - q_1^2)(q^2 - q_2^2)}}, \quad (13)$$

где область интегрирования Γ (в зависимости от z) изображена на рис. 1.

Анализ показывает, что для функции $F(z)$ характерно следующее:

- при $z = -2$ скачкообразное уменьшение,
- при $z = 2/3$ двусторонняя логарифмическая особенность,
- при $z = 1$ скачкообразное увеличение производной.

Численные расчеты F проведены на ЭВМ «Минск-32» с использованием квадратурных формул типа Гаусса. Для сравнения с результатами К. Чо [1] спектры нормализованы на единичную дисперсию, т. е.

на рис. 2 по оси абсцисс отложена величина $x = \frac{\lambda}{|\lambda|} \frac{E}{\sqrt{M_2}}$, где

$$M_2 = \frac{\lambda^2}{2} (1 + \langle q^2 \rangle) \text{ — дисперсия } F(E).$$

В заключение приношу благодарность В. В. Хижнякову за обсуждение настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Cho K., J. Phys. Soc. Japan, 25, 1372 (1968).
- Loorits V., Hижняков V., Physics of Impurity Centres in Crystals, Tallinn, 1972, p. 453.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/X 1974

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 24. KOIDE
FÜSIKA * МАТЕМАТИКА. 1975. NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 24
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1975, № 3

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1975.3.16>

УДК 535.372 : 547.68

Ю. ПАХАПИЛЛЬ

КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК 3,4-БЕНЗПИРЕНА В *n*-ПАРАФИНАХ ПРИ 77 К

- ПАХАПИЛЛЬ. 3,4-BENSOPÜREENI KILEDE LUMINESTSENTSI KVAASIJOONSPEKTRID *n*-PARAFIINIDES TEMPERAATUURIL 77 K
- ПАХАПИЛЛЬ. THE QUASILINE LUMINESCENCE SPECTRA OF THE FILMS OF 3,4-BENZOPYRENE IN *n*-PARAFFINS AT 77 K

Цель настоящего сообщения — изложение результатов измерения квазилинейчатых спектров флуоресценции, обнаруженных нами у пленок 3,4-бензпирена (3,4-БП).

Характеристика спектров флуоресценции систем Шпольского и пленок при 77 К

Объект	Системы Шпольского *	Спектры флуоресценции пленок		
		После выпаривания растворителя	После откачивания до давления	
			5 · 10 ⁻² мм рт. ст.	10 ⁻⁵ мм рт. ст.
3,4-БП в <i>n</i> -гептане, концентрация 10 ⁻² М	Полуширина компонентов мультиплета 30 см ⁻¹	Квазилинейчатый, мультиплетная структура	Полосатый, полуширина 0—0 полосы 150 см ⁻¹	Диффузный спектр агрегатов
3,4-БП в <i>n</i> -гептане, концентрация 10 ⁻⁵ М	Полуширина компонентов мультиплета 25—30 см ⁻¹	Квазилинейчатый, мультиплетная структура	Полосатый, полуширина 0—0 полосы 150 см ⁻¹	
3,4-БП в <i>n</i> -октане, концентрация 10 ⁻⁴ М	Мультиплетной структуры нет, полуширина квазилиний 25 см ⁻¹	Квазилинейчатый, мультиплетной структуры нет, полуширина 0—0 линий 45 см ⁻¹	Полуширина 0—0 полосы 60—80 см ⁻¹	

* Полуширина квазилиний в системах Шпольского измерена нами.

Объекты измерения готовились следующим образом. Цилиндрические кюветы (диаметр 10 мм) с растворами 3,4-БП в *n*-гептане и *n*-октане с концентрациями 10⁻², 10⁻⁴ и 10⁻⁵ М выдерживались при $T = 410$ К в металлической бане (сплав Вуда) до почти полного выпаривания растворителя. В результате на внутренней поверхности кюветы оставался тонкий слой (толщина < 0,05 мм) концентрированного раствора 3,4-БП, состоящий из молекул растворителя и 3,4-БП. Спектры флуоресценции измерялись:

1) после выпаривания растворителя;

2) после вакуумной отгонки оставшегося в кюветах в результате выпаривания растворителя до давления 5 · 10⁻² и 10⁻⁵ мм рт. ст. (Вакуумная отгонка проведена при комнатной температуре в течение 10 мин.)

Флуоресценция возбуждалась светом лампы ДКсШ-1000 через двойной монохроматор ДМР-4 и регистрировалась с помощью ФЭУ-79 в режиме счета фотонов через двойной монохроматор ДФС-12. Все измерения спектров пленок проводились при температуре 77 К. Для характеристики спектра использовались линии в области 4030 и 4085 Å, соответствующие переходам 0—0 и 0—335 см⁻¹.

Результаты измерений приведены в таблице и свидетельствуют о следующем. Спектры флуоресценции, измеренные после выпаривания растворителя, сохраняют квазилинейчатую структуру, причем в них отмечаются следующие отличия от спектров типичных систем Шпольского:

1. 3,4-БП в *n*-гептане. Перераспределение интенсивности между компонентами мультиплета и менее четкая мультиплетная структура (число компонентов мультиплета сохраняется).

2. 3,4-БП в *n*-октане. Увеличение полуширины 0—0 и 0—335 см⁻¹ линий от 25 см⁻¹ в спектре твердого раствора до 45 см⁻¹ в спектре пленки.

Наряду с квазилиниями в спектре присутствует диффузный фон агрегатов 3,4-БП с максимумом при 4160 Å в поглощении и при 4410 Å в излучении. В результате вакуумной отгонки растворителя до давления 5 · 10⁻² мм рт. ст. в спектре флуоресценции происходят следующие изменения:

1. 3,4-БП в *n*-гептане. Мультиплетная структура исчезает, и спектр флуоресценции пленки превращается в полосатый, аналогичный спектру 3,4-БП в стеклообразном растворителе (полуширина 0—0 полосы 3,4-БП в этаноле при 77 К ~ 160 см⁻¹).

2. 3,4-БП в *n*-октане. Полуширина 0—0 полосы увеличивается до 60—80 см⁻¹.

Далее, при вакуумной откачке кювет до давления 10⁻⁵ мм рт. ст. полосатый спектр одиночных молекул исчезает и превращается в диффузный спектр агрегатов 3,4-БП.

Известно, что за квазилинейчатые спектры ответственны примесные молекулы, находящиеся в подходящих положениях в кристаллической матрице [1-3], в результате чего частично устраняется неоднородное уширение. (Об устранении неоднородного уширения монохроматическим возбуждением см. [4,5].)

В общих чертах спектры пленок напоминают спектры флуоресценции нафталина и антрацена в высоких концентрациях в *n*-парафиновых растворителях при 77 К [2,6,7].

Проведенные нами измерения показали, что в спектрах пленки проявляются изменения локальных условий примесных молекул, зависящие от степени выпаривания растворителя. Этому соответствует изменение структуры спектров флуоресценции от квазилинейчатых (свечение одиночных молекул) до диффузных (свечение агрегатов).

Исходя из вышеизложенного следует, что данный способ приготовления объектов (т. е. выпаривание растворителя) позволяет получать системы с высокой концентрацией примесных молекул, сохраняющие черты систем Шпольского.

Автор выражает глубокую благодарность К. К. Ребане за обсуждение и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпольский Э. В., УФН, **71**, 215 (1960); **77**, 321 (1962); **80**, 255 (1963).
2. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Нерсесова Г. Н., Глядко-ский В. И., Опт. и спектр., **24**, 52 (1968).
3. Ребане К. К., Тамм Т. Б., XI Европейский конгресс по молекулярной спектроскопии, Таллин, 28 мая—1 июня 1973 г., Тезисы докладов № 172 (B5), Таллин, 1973.
4. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Харламов Б. М., ЖЭТФ, **65**, 1825 (1973).
5. Авармаа Р., Ребане К., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **22**, 108 (1973).
6. Болотникова Т. Н., Климова Л. А., Нерсесова Г. Н., Уткина Л. Ф., Опт. и спектр., **21**, 420 (1966).
7. Болотникова Т. Н., Гуров Ф. И., Нерсесова Г. Н., Опт. и спектр., **32**, 531 (1972).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/II 1975