

Ю. ПАХАПИЛЛЬ

ЗАВИСИМОСТЬ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛ АНТРАЦЕНА В *n*-ПАРАФИНОВЫХ МАТРИЦАХ

Введение

Неоднородное уширение в спектрах люминесценции, характерное для всех примесей в твердотельных матрицах, отражает неоднородность распределения примесных центров в матрице [1, 2]. Неоднородность матрицы можно в первом приближении выразить в виде функции неоднородного распределения примесных молекул по энергиям (0—0)-переходов [3, 4].

При лазерном возбуждении в резонансе с чисто электронным переходом удается снять значительную долю неоднородного уширения в спектре люминесценции [5, 6], что дает возможность изучать однородное уширение бесфононных линий, отражающее процессы преобразования энергии в примесной молекуле. С этой целью в последнее время был использован ряд новых методик, в частности выжигание провала в спектрах [7—10], фотонное эхо [11] и распад оптической свободной индукции [12], а также проведены прямые измерения ширины чисто электронной линии при резонансном возбуждении (с использованием модуляции света) [13, 14]. Однако интересно разобраться не только в однородном, но и в неоднородном уширении спектров люминесценции примесных молекул, в том числе и систем Шпольского с умеренным неоднородным уширением. В мультиплетной структуре спектров поглощения и люминесценции систем Шпольского проявляется дискретная природа функции неоднородного распределения примесных молекул в кристаллах, и ширины компонентов мультиплетов при гелиевых температурах составляют от нескольких десятых до одного см^{-1} . В [4] для измерения упомянутой функции разработана методика двойного сканирования в системах с хорошо разрешенной вибронной структурой.

Одним из возможных способов исследования неоднородного уширения спектров является варьирование концентрации дефектов, вызывающих уширение [2]. При изменении числа примесных центров в системах Шпольского неоднородное уширение спектров действительно изменяется (см. обзор [15]). В [16] было показано, что при повышении концентрации молекул бенз(а)пирена в *n*-октане и *n*-гептане полосы в спектре флуоресценции при 77 К становятся шире.

В данной работе исследуется влияние концентрации примесных молекул на неоднородное уширение спектров возбуждения и флуоресцен-

ции систем Шпольского — антрацен в *n*-октане (С(8)—А) и антрацен в *n*-гексане (С(6)—А). *

Квазилинейчатые спектры антрацена в матрицах Шпольского изучались в [18–21]. Подробный анализ спектров поглощения и флуоресценции антрацена в *n*-парафинах при 4 К проведен в [19]. (0—0)-Мультиплет системы С(8)—А состоит из восьми линий, расположенных на участке шириной до 700 см^{-1} , а система С(6)—А имеет дублетную структуру с разностью частот компонентов дублета в $\Delta\nu = 163 \text{ см}^{-1}$ [19] (компоненты *a* и *c* в нашем обозначении (см. таблицу)).

Частоты ν компонентов (0—0)-мультиплета при 4,2 К, см^{-1}

C(6)—A		Линия	C(8)—A	
Линия	$\nu, \text{ см}^{-1}$		$\nu, \text{ см}^{-1}$	
			при $c = 10^{-6},$ моль/л	при $c = 10^{-2},$ моль/л
<i>a</i>	26493	<i>A</i>	26629	26629
<i>b</i> *	26450	<i>B</i>	26600	26600
<i>c</i>	26330	<i>C</i>	26580	26580
<i>d</i>	26163	<i>D</i>	26370 **	26337
<i>e</i>	26129	<i>E</i>	26163	26163
		<i>F</i>	—	26105
		<i>G</i>	—	26014
		<i>H</i>	—	25926

* Линия *b* проявляется только в спектре возбуждения; в спектре флуоресценции она скрыта фоновым крылом интенсивной бесфононной линии *a*.

** Полоса с полушириной $\sim 180 \text{ см}^{-1}$.

Методика измерений

Растворы антрацена в *n*-гексане и *n*-октане приготавливались с концентрацией c от 10^{-7} до 10^{-3} моль/л при комнатной температуре. Растворение антрацена в *n*-парафинах до $c = 10^{-2}$ моль/л проводилось при температуре 50 °С. Растворители марки «хч» были дополнительно очищены (пропущены через колонку с силикагелем и ректифицированы) **. Как известно [22], неоднородная ширина бесфононных линий в спектрах систем Шпольского зависит от условий замораживания. Нами применен следующий способ: кюветы с растворами (объемом 0,2 см^3 при толщине слоя 0,3—0,6 мм) погружались в жидкий азот, а после кристаллизации раствора быстро перемещались в гелиевый криостат и опускались в жидкий гелий (влияние концентрации примеси на условия замораживания не учитывалось). Все спектры измерены при температуре кипения жидкого гелия 4,2 К.

Спектры флуоресценции и возбуждения измерялись на автоматизированной спектроскопической системе в секторе спектроскопии кристаллов Института физики АН ЭССР [23]. Флуоресценция возбуждалась светом лампы ДКсШ-1000 через двойной монохроматор МДР-1 и регистрировалась с помощью охлаждаемого ФЭУ-106 в режиме счета фо-

* Известно, что при высоких концентрациях примесных молекул в процессе кристаллизации матрицы образуются молекулярные ассоциаты [17, 18], однако здесь эти вопросы не рассматриваются.

** Автор благодарен Л. Паальме за очистку растворителей.

тонов через двойной монохроматор ДФС-12 с накоплением в многоканальном анализаторе НТА-512В, соединенном с ЭВМ «Наирн-2». Для учета искажающего действия спектрального прибора при измерении ширины бесфононных линий предварительно измерялась аппаратная функция монохроматора ДФС-12, которая хорошо аппроксимируется гауссовой кривой. Бесфононные линии в спектрах люминесценции систем Шпольского при гелиевых температурах имеют, по данным [22, 24], форму, также близкую к гауссовой, так что ширина измеряемой линии Γ выражается как $\Gamma^2 = \delta_{\text{ап}}^2 + \delta^2$, где $\delta_{\text{ап}}$ — полуширина аппаратной функции, δ — полуширина бесфононной линии. Ошибка измерений ширины бесфононных линий $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$.

Результаты измерений и обсуждение

Методом селективного возбуждения отдельных компонентов мультиплета Шпольского [25, 26] измерены частоты (0—0)-линий, проявляющиеся в спектрах флуоресценции и возбуждения систем С(6)—А и С(8)—А (см. таблицу). Наши данные о мультиплетной структуре системы С(8)—А при высоких концентрациях примеси ($c \geq 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$), а также о наличии в системе С(6)—А двух интенсивных компонентов подтвердили результаты [19]. Однако, кроме этих компонентов, нами обнаружены и измерены еще три слабые (0—0)-линии b , d , e (с их колебательными повторениями), интенсивность кото-

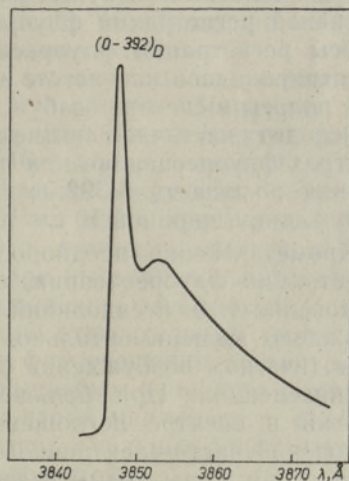
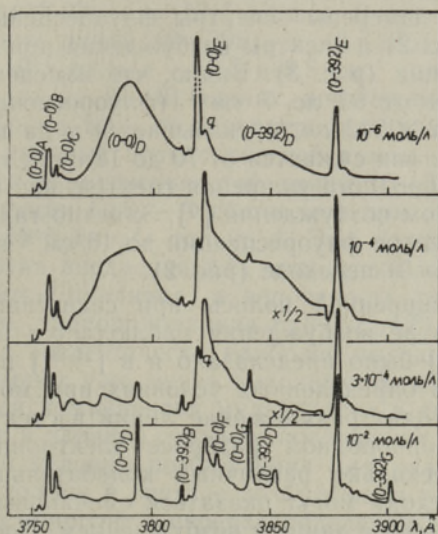


Рис. 1. Участок спектра флуоресценции системы С(8)—А при различных концентрациях молекул антрацена. $T = 4,2 \text{ К}$, длина волны возбуждающего света $\lambda_{\text{возб}} = 3560 \text{ Å}$, ширина возбуждения $\delta_{\text{возб}} = 160 \text{ см}^{-1}$. Обозначения: $A, B \dots$ — компоненты мультиплета; $(0-0)_B$ — (0—0)-линия компонента В; $(0-392)_B$ — колебательное повторение $\nu_{00} - 392 \text{ см}^{-1}$ компонента В; q — максимумы фоновых крыльев.

Рис. 2. Участок перехода $\nu_{00} - 392 \text{ см}^{-1}$ в спектре флуоресценции системы С(8)—А при концентрации антрацена 10^{-4} моль/л . $T = 4,2 \text{ К}$, возбуждение в области (0—0)-перехода, ширина возбуждения $\delta_{\text{возб}} = 10 \text{ см}^{-1}$. Ширина (0—392)-линии $\delta = 16 \text{ см}^{-1}$.

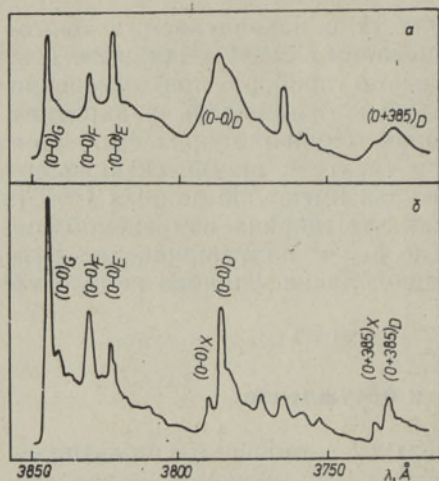


Рис. 3. Участок спектра возбуждения системы С(8)—А при концентрации антрацена 10^{-4} моль/л. $T = 4,2$ К, длина волны регистрации флуоресценции $\lambda_{\text{рег}} = 3902$ Å, ширина регистрации флуоресценции $\Delta\nu_{\text{рег}} 66$ (а) и 7 см $^{-1}$ (б). D, E, ... — компоненты мультиплета. Наблюдается возникновение псевдолиний $(0-0)_X$ и $(0+385)_X$.

рых оказалась на два порядка слабее интенсивности компонентов а и б.

Область чисто электронного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ и его колебательного повторения $\nu_{00} - 392$ см $^{-1}$ (частоты локальных колебаний молекулы антрацена, определенные по разным компонентам мультиплетов, различаются до 4 см $^{-1}$) в спектре флуоресценции С(8)—А при разных концентрациях примесных молекул изображена на рис. 1. При низких концентрациях примеси ($c \leq 10^{-4}$ моль/л) наряду с квазилиниями присутствует широкая полоса с полушириной ~ 180 см $^{-1}$ и максимумом при ~ 3790 Å. Эта полоса повторяется по всему спектру с частотами локальных колебаний молекулы антрацена. Для выяснения вопроса о происхождении широких полос (уширение однородное или неоднородное) были измерены спектры флуоресценции при узкополосном возбуждении (рис. 2) и спектры возбуждения при селективной регистрации флуоресценции (рис. 3). Видно, что изменение полосы регистрации флуоресценции от 66 до 7 см $^{-1}$ (флуоресценция регистрировалась на частоте $\nu_{00} - 2 \times 392$ см $^{-1}$) сказывается и на ширине полосы в спектре возбуждения: она сужается от 70 до 12 см $^{-1}$, т. е. происходит частичное снятие неоднородного уширения спектра, как и в спектрах флуоресценции при лазерном возбуждении [6]. Заметно также сужение полосы $\nu_{00} - 392$ см $^{-1}$ в спектре флуоресценции до 16 см $^{-1}$ при возбуждении шириной 10 см $^{-1}$ на $(0-0)$ -переходе (рис. 2).

Кроме сужения неоднородно уширенной полосы при селективной регистрации флуоресценции, в спектре возбуждения наблюдается возникновение т. н. псевдолиний. В [3] было предсказано и в [27–30] подтверждено экспериментально, что в определенных условиях при монохроматическом возбуждении происходит размножение линий в спектре люминесценции. При большом неоднородном разбросе электронных энергий в спектре поглощения несколько различных колебательных повторений чисто электронного перехода могут оказаться одинаковыми по энергиям и тем самым резонансными с данным возбуждением. После колебательной релаксации это приводит к возникновению в спектре нескольких различающихся по частоте $(0-0)$ -линий (и их повторений по локальным колебаниям), отстоящих от монохроматического возбуждения на величину частоты локальных колебаний примесной молекулы в возбужденном электронном состоянии.

Дублет в спектре возбуждения системы С(8)—А ($(0-0)_X$ и $(0-0)_D$ на рис. 3), возникающий при селективной регистрации, обусловлен наличием двух частот колебаний в основном электронном состоянии молекулы антрацена (760 и 2×392 см $^{-1}$) в пределах величины неоднородного уширения. Колебательные уровни с частотами 760 и 2×392 см $^{-1}$

оказываются в резонансе с частотой регистрации флуоресценции $\nu_{\text{рег}} = 25618 \text{ см}^{-1}$. Расстояние от частоты регистрации флуоресценции $\nu_{\text{рег}}$ до частот линий дублета ($\nu(0-0)_X = 26375 \text{ см}^{-1}$, $\nu(0-0)_D = 26405 \text{ см}^{-1}$) совпадает с частотами локального колебания 760 см^{-1} и второго обертона локального колебания 392 см^{-1} в основном электронном состоянии молекулы антрацена.

Рассмотрим зависимость спектров флуоресценции от концентрации примесных молекул в системе С(8)—А. При $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ и выше спектр флуоресценции существенно изменяется — широкая полоса с полушириной 180 см^{-1} и максимумом при 3791 Å переходит в квазилинию 3796 Å с полушириной $8,5 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1). Подобное сужение наблюдается и в спектре возбуждения. Таким образом, при повышении концентрации примесных молекул частично снимается неоднородное уширение спектров флуоресценции и возбуждения, т. е. существенно изменяется вид функции неоднородного распределения примесей. При $c \geq 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ число компонентов мультиплета увеличивается. При низких концентрациях часть (0—0)-линий системы С(8)—А, видимо, скрыта фоном повторения локального колебания $\nu_{00} = 392 \text{ см}^{-1}$ неоднородно уширенной полосы D.

Аналогичное превращение полосатых спектров флуоресценции в квазилинейчатые при повышении концентрации примесей наблюдалось ранее для некоторых ароматических молекул в поликристаллических матрицах при $T = 77 \text{ К}$ (см. обзор [15]). Однако в нашем случае весьма чувствителен к изменению концентрации лишь один тип центров. Например, неоднородная ширина линий (0—392)_E в спектре флуоресценции системы С(8)—А изменяется от $6,7 \text{ см}^{-1}$ при $c = 10^{-7} \text{ моль/л}$ до $8,2 \text{ см}^{-1}$ при $c = 10^{-2} \text{ моль/л}$. В системе С(6)—А при $c = 10^{-6} \text{ моль/л}$ ширина линий (0—395)_a и (0—395)_c составляет $5,9$ и $7,3 \text{ см}^{-1}$, а при $c = 10^{-2} \text{ моль/л}$ — $7,5$ и $8,5 \text{ см}^{-1}$ соответственно (возбуждение во всех случаях на (0—0)-линиях, ширина возбуждения $\sim 100 \text{ см}^{-1}$).

Кроме того, от концентрации примесных молекул зависит и отношение пиковых интенсивностей компонентов мультиплета. Например, отношение интенсивностей линий (0—392)_E и (0—392)_G в спектре флуоресценции С(8)—А составляет при $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ около 14, а при $c = 10^{-2} \text{ моль/л}$ только 4. Это можно объяснить следующим образом. Энергия внедрения ΔE_s примесных молекул в s места кристаллической решетки различна, а вероятность того, что примеси попадут в эти места, пропорциональна $\exp(-\Delta E_s/kT)$ ***. При высоких концентрациях, когда энергетически наиболее выгодные положения заселены, примеси занимают уже менее выгодные. К изменению относительных интенсивностей компонентов мультиплета в спектре флуоресценции может привести и влияние сильного поглощения. С повышением концентрации примесей условия возбуждения для разных центров меняются, т. е. слабые полосы в спектре возбуждения усиливаются, а сильные ослабляются, что и приводит к перераспределению интенсивностей.

Механизмы превращения неоднородно уширенной полосы в квазилинию в спектрах флуоресценции и возбуждения системы С(8)—А при повышении концентрации примесных молекул нам представляются следующими. В системах с низкой концентрацией примеси часть молекул антрацена попадает в несколько различные условия в поликристаллической матрице n -октана, в результате чего вибронные уровни примесей сильно возмущаются со стороны матрицы, вызывая значительное

*** Имеется в виду равновесное распределение, которое в самом деле не достигается; энтропийный числитель здесь не учитывается.

неоднородное уширение ****. Возможны две причины уменьшения неоднородного уширения спектров при повышении концентрации.

1. При низких концентрациях имеется сильно неоднородный набор центров D , которые находятся в энергетически более выгодных позициях в матрице. С повышением концентрации примесей (антрацена) некоторые центры (обозначим их через D') из-за нехватки выгодных мест вынуждены занять места, энергетически менее выгодные, но обладающие меньшим неоднородным уширением. Таким D' -центрам в спектрах возбуждения и флуоресценции соответствует квазилиния при 3796 Å. В то же время относительная интенсивность полос в спектрах уменьшается. Ослабление неоднородно уширенной полосы может быть обусловлено образованием агрегатов антрацена, в которые объединяются центры D , ответственные за эту полосу [32]. В результате в спектрах появляется квазилиния, а широкая полоса сильно ослабляется, т. е. при высоких концентрациях доминируют существенно иные неоднородные центры D' .

2. Изучением колебательной структуры спектров (фоонные крылья) молекулярных кристаллов, а также исследованиями ядерного квадрупольного резонанса [33] установлено, что примеси, внедренные в кристаллическую решетку, приводят к ее искажению. Величина искажения зависит от размеров и концентрации примесных молекул, а также от условий кристаллизации. Повышенные концентрации примесных молекул вызывают локальное изменение структуры кристаллической матрицы [34, 15], в результате чего в спектрах возбуждения и флуоресценции изменяется неоднородное окружение центров D , и полосы, за которые они ответственны, сужаются. Однако вопрос — почему изменяется неоднородное окружение только у одного набора центров? — остается открытым.

Выводы

При исследовании концентрационной зависимости спектров люминесценции примесных центров кристаллов проявляются различные эффекты их неоднородного уширения.

Измерение концентрационного ряда спектров возбуждения и флуоресценции антрацена в n -гексане при $T = 4,2$ К показало, что в интервале концентраций от 10^{-6} до 10^{-2} моль/л линейчатая структура спектров полностью сохраняется. В системе антрацен в n -октане для одного типа центров (центров D) обнаружена сильная и на первый взгляд неожиданная зависимость неоднородного уширения спектров возбуждения и флуоресценции от концентрации примеси — с повышением ее широкая полоса превращается в квазилинию. Другие компоненты мультиплета системы антрацен в n -октане в интервале концентраций от 10^{-7} до 10^{-2} моль/л сохраняют квазилинейчатый характер.

Автор глубоко благодарен К. Ребане за руководство работой, а также Т. Тамму и П. Саари за ряд ценных замечаний.

**** В системах Шпольского некоторая доля молекул встраивается в матрицу хаотически, обуславливая квазинепрерывное неоднородное распределение и слабый фон в спектре люминесценции [31].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., 1968.
2. Stoneham, A. M. Shapes of inhomogeneously broadened resonance lines in solids. — Rev. Mod. Phys., 1969, v. 41, N 1, p. 82—108.

3. Авармаз Р. Влияние монохроматического возбуждения на ширину и интенсивность неоднородно уширенных линий в спектре люминесценции. — Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 1974, т. 23, № 3, с. 238—247.
4. Тамм Т. Б., Кикас Я. В., Сирк А. Э. Измерение функции неоднородного распределения примесных центров методом двойного сканирования спектров. — ЖПС, 1976, т. 24, № 2, с. 315—321.
Tamm, T., Kikas, J. Double-scanning technique for measuring statistical distribution of impurity molecules. — Report at the 3rd Annual Meeting of Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies, 15—19 Nov. 1976, Philadelphia, USA.
5. Szabo, A. Laser-induced fluorescence-line narrowing in ruby. — Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, N 14, p. 924—926.
6. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А. Возникновение тонкой структуры в спектрах флуоресценции сложных молекул при лазерном возбуждении. — Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, № 10, с. 609—612.
Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Харламов Б. М. Тонкая структура спектров люминесценции органических молекул при лазерном возбуждении и природа широких спектральных полос твердых растворов. — ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 5, с. 1825—1836.
7. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. Выжигание провала в контуре чисто электронной линии в системах Шпольского. — Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 20, № 7, с. 474—479.
Gorokhovskii, A. A., Kaarli, R. K., Rebane, L. A. The homogeneous, pure electronic linewidth in the spectrum of a H_2 -phthalocyanine solution in *n*-octane at 5 K. — Optics Commun., 1976, v. 16, N 2, p. 282—284.
Gorokhovskii, A. A., Rebane, L. A. The temperature broadening of purely electronic lines by the hole burning technique. — Optics Commun., 1977, v. 20, N 1, p. 144—146.
8. Kharlamov, B. M., Personov, R. I., Bykovskaja, L. A. Stable «gap» in absorption spectra of solid solutions of organic molecules by laser irradiation. — Optics Commun., 1974, v. 12, N 2, p. 191—193.
9. De Vries, H., Wiersma, D. A. Homogeneous broadening of optical transitions in organic mixed crystals. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, N 2, p. 91—94.
10. Völker, S., van der Waals, I. H. Laser-induced photochemical isomerization of free base porphyrin in a *n*-octane crystal at 4,2 K. — Molec. Phys., 1976, v. 32, N 6, p. 1703—1718.
11. Aarisma, T. J., Wiersma, D. A. Photon-echo spectroscopy of organic mixed crystals. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, N 23, p. 1360—1362.
Photon-echo relaxation in molecular mixed crystals. — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 42, N 3, p. 520—524.
12. Genack, A. Z., Macfarlane, R. M., Brewer, R. G. Optical free-induction decay in $LaF_3:Pr^{3+}$. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, N 16, p. 1078—1080.
13. Erickson, L. E. Fluorescence line narrowing of trivalent praseodymium in lanthanum trifluoride — the resonant transitions. — Optics Commun., 1975, v. 15, N 2, p. 246—249.
14. Delsart, C., Pelletier — Allard, N., Pelletier, R. Hyperfine structure of the 6011 Å line of $Pr^{3+}:LaCl_3$ using the fluorescence line narrowing technique. — J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1975, v. 8, N 17, p. 2771—2778.
15. Shpol'skii, E. V., Bolotnikova, T. N. Modern trends in quasi-linear spectra studies. — Pure and Appl. Chem., 1974, v. 37, N 1—2, p. 183—195.
16. Пахачилль Ю. Квазилинейчатые спектры люминесценции пленок 3,4-бензипирена в *n*-парафинах при 77 К. — Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 1975, т. 24, № 3, с. 346—348.
17. Глядко́вский В. И., Климова Л. А., Нерсесова Г. Н. Спектроскопия смесей ароматических углеводородов в замороженных кристаллических растворах. II. Исследование характера агрегатов антрацена в *n*-парафинах. — Опт. и спектр., 1967, т. 23, № 3, с. 407—413.
Климова Л. А., Нерсесова Г. Н., Глядко́вский В. И. Проявление локальных состояний агрегатных образований примеси в поликристаллических растворах. — Опт. и спектр., 1976, т. 40, № 3, с. 500—504.
18. Болотникова Т. Н., Климова Л. А., Нерсесова Г. Н., Уткина Л. Ф. Исследование квазилинейчатых спектров флуоресценции и поглощения антрацена при 77,3 и 4,3 К. — Опт. и спектр., 1966, т. 21, № 4, с. 420—425.
19. Macnab, R. M., Sauer, K. Electronic absorption and fluorescence spectra of anthracene, [d_{10}]-anthracene, and acridine in *n*-alkane matrices at 4 K. — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, N 7, p. 2805—2817.
20. Richards, J. L., Rice, S. A. Study of impurity-host coupling in Shpol'skii matrices. — J. Chem. Phys., 1971, v. 54, N 5, p. 2014—2023.

21. Ferguson, J., Mau, A. W.-H. Phosphorescence of anthracene. — *Molec. Phys.*, 1974, v. 28, N 2, p. 469—477.
22. Персонов Р. И., Годяев Э. Д., Коротаев О. Н. О форме линий в квазилинейчатых спектрах люминесценции органических молекул при 4,2 К. — *ФТТ*, 1971, т. 13, № 1, с. 111—116.
23. Саари П. М., Кони Ю. Я., Пентярв Э. А., Сирк А. Э. Использование «Наири-2» как он-лайн машины в экспериментальной установке. — Тезисы докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. пользователей семейства ЭВМ типа «Наири», Харьков, 1975, с. 223—227.
24. Альшиц Е. И., Годяев Э. Д., Персонов Р. И. Уширение, форма и сдвиг бесфононных линий в спектрах примесных кристаллов *n*-парафинов в области температур 4,2—77 К. — *ФТТ*, 1972, т. 14, № 6, с. 1605—1612.
25. Свищев Г. М. К вопросу о природе тонкой структуры квазилинейчатых спектров ароматических углеводородов в замороженных парафиновых растворах. — *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, 1963, т. 27, № 5, с. 696—699.
26. Ребане К., Саари П., Тамм Т. Природа «мультиплетов» и фононное крыло в спектрах некоторых систем Шпольского. — *Изв. АН ЭССР, Физ. Матем.*, 1970, т. 19, № 2, с. 251—254.
27. Ребане К. К., Авармаа Р. А., Гороховский А. А. Структура бесфононных линий в неоднородно уширенных спектрах люминесценции при монохроматическом возбуждении. — *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, 1975, т. 39, № 9, с. 1793—1800.
Авармаа Р. А., Гороховский А. А. Возникновение двойной структуры в неоднородно уширенных спектрах люминесценции. Молекула тетрацена в *n*-парафинах. — *Опт. и спектр.*, 1975, т. 39, № 2, с. 266—273.
28. Альшиц Е. И., Персонов Р. И., Стогов В. И. Зависимость спектров флуоресценции органических молекул в твердых растворах от длины волны лазерного излучения. — *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, 1975, т. 39, № 9, с. 1918—1921.
Альшиц Е. И., Персонов Р. И., Пындик А. М., Стогов В. И. Зависимость спектров флуоресценции органических молекул в твердых растворах от длины волны лазерного возбуждения. — *Опт. и спектр.*, 1975, т. 39, № 2, с. 274—280.
29. Eberly, J. H., McColgin, W. C., Kawaoka, K., Marchetti, A. P. Probing broad lines in molecular spectra by optical site selection spectroscopy. — *Nature*, 1974, v. 251, N 5472, p. 215—217.
30. Abram, I. I., Auerbach, R. A., Birge, R. R., Kohler, B. E., Stevenson, J. M. Narrow-line fluorescence spectra of perylene as a function of excitation wavelength. — *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, N 6, p. 2473—2478.
31. Ребане К. К., Тамм Т. Б. Вторичное свечение молекул перилена в матрице нормального гексана. — Тезисы докл. XI Европ. конгресса по молекулярной спектроскопии, Таллин, № 172(B5), 1973.
Тамм, Т. On the drastic effects of inhomogeneity in Shpolsky system spectra. — *ENSV TA Toim., Füüs. Matem.*, 1977, v. 26, N 1, p. 72—78.
32. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Нерсесова Г. Н., Глядко-ский В. И. Концентрационная зависимость спектров флуоресценции и поглощения замороженных парафиновых растворов нафталина. — *Опт. и спектр.*, 1968, т. 24, № 1, с. 52—59.
33. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., 1971, с. 141—149.
34. Климова Л. А., Оглоблина А. И., Шпольский Э. В. К вопросу о природе зависимости резкости спектров от концентрации. — *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, 1970, т. 34, № 6, с. 1361—1364.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/VI 1977

J. PAHAPILL

LUMINESTSENTSISPEKTRITE MITTEHOMOGEESE LAIENEMISE SÖLTUVUS ANTRATSEENI MOLEKULIDE KONTSENTRATSIOONIST *n*-PARAFIINIDE MAATRIKSITES

Artiklis on esitatud Spolski süsteemide antratseen—*n*-heksaan (C(6)—A) ja antratseen—*n*-oktaan (C(8)—A) ergastus- ja fluorestsentsispektrite mõõtmise tulemused temperatuuril 4,2 K lisandimolekulide kontsentratsiooni vahemikus 10^{-7} — 10^{-2} mooli/l. Süsteemis C(8)—A ilmneb nimetatud spektrite mittehomoogeense laienemise omapärane

sõltuvus kontsentratsioonist. Kui lisandi kontsentratsioon on madal ($c \leq 10^{-4}$ mooli/l), koosnevad (0—0)-multiplett ja tema võnkekordused kvaasijoonest ning mittehomogeenselt laienenud ribast (poollaius ~ 180 cm $^{-1}$). Kontsentratsiooni tõustes ($c \geq 3 \cdot 10^{-4}$ mooli/l) ilmub mittehomogeenselt laienenud riba asemele kvaasijoon poollaiusega 8,5 cm $^{-1}$. Süsteemi C(8)—A multipleti teiste komponentide ja süsteemi C(6)—A foononivabade joonte mittehomogeenne laius sõltub lisandimolekulide kontsentratsioonist tunduvalt vähem. Kontsentratsiooni tõustes 10^{-7} kuni 10^{-2} mooli/l laienevad foononivabad (0—392)-jooned 2 cm $^{-1}$ võrra.

J. PAHAPILL

DEPENDENCE OF INHOMOGENEOUS BROADENING OF THE LUMINESCENCE SPECTRA OF ANTHRACENE MOLECULE CONCENTRATIONS IN *n*-PARAFFIN MATRICES

In this paper the results of measuring the excitation and fluorescence spectra at different concentrations of impurity molecules between 10^{-7} and 10^{-2} mole/l in Shpol'sky systems anthracene in *n*-hexane (C(6)—A) and *n*-octane (C(8)—A) at temperature 4.2 K are reported. There appears a strong and peculiar concentration dependence of the inhomogeneous broadening of the excitation and fluorescence spectra in system C(8)—A. At low impurity concentration ($c \leq 10^{-4}$ mole/l), besides quasilines, there is an inhomogeneously broadened band (bandwidth ~ 180 cm $^{-1}$) in (0—0) and vibronic multiplets of the spectra. As the concentration increases ($c \geq 3 \cdot 10^{-4}$ mole/l), the broad band turns into a quasiline with a halfwidth of 8.5 cm $^{-1}$. The inhomogeneous line-widths of other multiplet components of the system C(8)—A and the no-phonon lines in spectra of the system C(6)—A are less sensitive to the variation of concentration. As the concentration of anthracene molecules in hosts increases from 10^{-7} to 10^{-2} mole/l, the halfwidth of the no-phonon (0—392)-lines increases by ~ 2 cm $^{-1}$.