

б) $\lambda\omega_{nn_1}, \lambda\omega_{n_1m} \gg 1$.

$$\gamma_{nm} = \frac{10}{3} \left(\frac{3\xi}{32}\right)^{3/4} \frac{\pi n_e e^4 m^{1/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) \hbar (eEe)^{3/2}} \sum_{n_1} [|\mathbf{r}_{nn_1}|^2 \omega_{nn_1} + |\mathbf{r}_{n_1m}|^2 \omega_{n_1m}]. \quad (9)$$

Используя правило сумм [4],

$$\sum_{n_1} f_{n_1n} = \frac{2m}{3\hbar} \sum_{n_1} |\mathbf{r}_{n_1n}|^2 \omega_{nn_1} = Z,$$

где Z — заряд ядра атома, f_{n_1n} — сила осциллятора, выражение (9) представляем в виде

$$\gamma_{nm} = 10 \left(\frac{3\xi}{32}\right)^{3/4} \frac{\pi n_e e^4 Z}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) (eEl)^{3/2} m^{1/2}}. \quad (10)$$

В работе [1] в этом случае мы имели

$$\gamma_{nm}^{[1]} = \frac{20}{3} \left(\frac{3\xi}{32}\right)^{3/4} \frac{\pi n_e e^4 m^{1/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) \hbar (eEl)^{3/2}} |\mathbf{r}_{nm}|^2 \omega_{nm}. \quad (11)$$

Таким образом, имеем

$$\frac{\gamma_{nm}}{\gamma_{nm}^{[1]}} = \frac{Z}{f_{nm}}, \quad (12)$$

что может быть существенно больше единицы.

Литература

- [1] Э. А. Асмарян, Ю. Л. Климонтович. Опт. и спектр., 31, 30, 1971.
 [2] Ю. Л. Климонтович. ЖЭТФ, 54, 136, 1968.
 [3] Ю. Л. Климонтович. ЖЭТФ, 52, 1233, 1967.
 [4] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. Фазматгиз, 1963.

Поступило в Редакцию 21 марта 1972 г.

УДК 535.34+535.372 : 547.672

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ АНТРАЦЕНА И ЕГО МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ В МАТРИЦЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Д. А. Сухов и Ф. И. Вилесов

Задачей данной работы было выяснение состояния молекул антрацена (А) и его 9-метил (9 МА)- и 9,10-диметил(9, 10 МА)-производных, внедренных в пленку полиметилметакрилата (ПММА). Внедрение молекул производилось совместным растворением обоих компонентов в 1,2-дихлорэтано с последующим образованием тонкой пленки толщиной $5 \cdot 10^{-5}$ — 10^{-3} см. Весовая концентрация (с) исследованных твердых растворов варьировалась в пределах $7 \cdot 10^{-2}$ —7%.

Спектры флуоресценции регистрировались на модернизированном спектрофотометре ДФС-12 в области 320—530 нм. Для возбуждения флуоресценции использовалась ртутная лампа типа ПРК с фильтром, пропускающим полосу около 365 нм. Пленки наносились на стеклянный алюминированный палец, помещенный в вакуумную кювету, конструкция которой позволяла регистрировать флуоресценцию пленок при температуре -185°C . Спектры поглощения измерялись при комнатной температуре с помощью спектрофотометра JOUAN в области 190—450 нм.

Использованный в работе ПММА¹ (атактический, молекулярный вес 350 000) является аморфным полимером, находящимся при $T < 100^\circ\text{C}$ в стеклообразном состоянии. Чистые пленки ПММА не флуоресцируют.

¹ Авторы выражают благодарность сотрудникам ИВС АН СССР Е. В. Ануфриевой и М. Г. Краковяк за любезное предоставление полимеров.

При введении молекул А в ПММА в спектрах флуоресценции и поглощения появлялись интенсивные полосы с хорошо разрешенной структурой полносимметричных колебаний с частотой 1410 см^{-1} [1, 2]. Положение полос А, внедренного в ПММА ($c=7 \cdot 10^{-2} \div 7 \cdot 10^{-1} \%$), приведено в табл. 1. При длительном освещении рассмотренных твердых растворов не было замечено каких-либо изменений в спектре, связанных с возможными фотохимическими реакциями А [2, 3]. Для сравнения в табл. 1 включены также спектральные данные для А, растворенного в аморфном полиэтилене (ПЭ, $c=10^{-4} \text{ М/л}$) [4] и в нафталине ($c=10^{-2} \%$) [5]. Из сопоставления этих данных можно заключить, что А в ПММА при $c \leq 7 \cdot 10^{-1} \%$ находится в состоянии молекулярно-дисперсного раствора.

Таблица 1
Антрацен

Положение полос поглощения ν , см^{-1}		Положение полос флуоресценции ν , см^{-1}			
А в ПЭ _{аморфн.} , $T = -195^\circ \text{С}$ [4]	А в ПММА, $T_{\text{комп.}}$	А в нафтали- не, $T_{\text{комп.}}$ [5]	А в ПЭ _{аморфн.} , $T = -195^\circ \text{С}$ [4]	А в ПММА, $T_{\text{комп.}}$	А в ПММА, $T = -185^\circ \text{С}$
26350	26300 ± 100	25860	26250	26200 ± 100	26200 ± 100
27770	27700 ± 100	—	25850	25900 ± 100	25800 ± 100
29190	29100 ± 100	24410	24800	24860 ± 80	24780 ± 80
	39200 ± 200	23000	23400	23480 ± 60	23420 ± 60
				22060 ± 40	22020 ± 40

Характер спектра и положение полос не зависят от условий образования пленки (воздух, вакуум) и от метода внедрения молекул в ПММА. Внедренный в полимерную пленку А из насыщенных паров (при $T=40^\circ \text{С}$, $p=3 \cdot 10^{-5}$ тор [6] в течение 50 час.) имеет спектр, аналогичный описанному выше.

Дополнительно были получены спектры флуоресценции молекул А, адсорбированных на поверхности пленок ПММА. Адсорбция производится из разбавленных растворов А в гептане. Из-за малоразвитой поверхности ПММА при адсорбции из растворов концентраций выше чем $2 \cdot 10^{-4} \text{ М/л}$ происходит образование агрегатов А с характерным спектром флуоресценции [5, 7, 8]. При адсорбции из более разбавленных растворов и из насыщенных паров (в течение 6 час., $T=40^\circ \text{С}$) адсорбированные молекулы А находились в изолированном друг от друга состоянии, и их спектры флуоресценции совпадали со спектрами молекул, внедренных в полимер. Адсорбированные молекулы легко удалялись при обработке поверхности пленки гептаном.

При увеличении концентрации внедренных молекул до 7% в спектрах поглощения появлялась полоса 397 нм, соответствующая образованию агрегатов А [8]. В спектрах флуоресценции происходило уширение полос, а при понижении температуры до -185°С появлялись полосы, подобные полосам тонких пленок А [5, 7].

Таблица 2
9-Метилантрацен

Положение полос поглощения ν , см^{-1}		Положение полос флуоресценции ν , см^{-1}	
9 МА в ПММА, $T_{\text{комп.}}$	$A_{\text{бок. гр. ПММА}}$, $T_{\text{комп.}}$	9 МА в ПММА, $T_{\text{комп.}}$	$A_{\text{бок. гр. ПММА}}$, $T_{\text{комп.}}$
25400 ± 100	25300 ± 100	25400 ± 100	25400 ± 100
26800 ± 100	26700 ± 100	24080 ± 80	24180 ± 80
28200 ± 100	28000 ± 100	22740 ± 50	22820 ± 50
38900 ± 200	38900 ± 200	21380 ± 40	21420 ± 40

Положение полос в спектрах 9 МА, внедренного в ПММА ($c=7 \cdot 10^{-2} \div 7 \cdot 10^{-1} \%$), приведено в табл. 2. Как и в случае молекул А, из сравнения со спектрами разбавленных растворов 9 МА [2, 9, 10], можно считать, что в этой системе низкомолекулярный компонент представляет молекулярно-дисперсный раствор. Это подтверждается приведенными в табл. 2 данными по спектрам молекул А, химически присоединенных (в мезоположении) к боковым группам полимерной молекулы. В последнем случае ввиду пространственного разделения молекул А (одна присоединенная молекула на 270 мономерных звеньев, $c=7 \cdot 10^{-1} \%$) эти молекулы не взаимодействуют между собой. Подобный характер спектра и близкое положение полос позволяет проводить определенную аналогию между этими системами. Увеличение концентрации до 7%

приводило к появлению длинноволновой интенсивной полосы в спектре флуоресценции при комнатной температуре. Спектры поглощения при этом не изменялись, кроме того, что возрастало поглощение молекул 9 МА. Эти изменения в спектре напоминают эксимерную флуоресценцию растворов 9 МА в бензоле [2]. Вероятно, в нашем случае при понижении температуры и увеличении концентрации также возможно образование неустойчивых фотодимеров.

Т а б л и ц а 3
9,10-Диметилантрацен

Положение полос поглощения ν , см^{-1}		Положение полос флуоресценции ν , см^{-1}	
9, 10 МА в ПММА, $T_{\text{комн.}}$	Хим. цепь ПММА, Аосн. цепь ПММА, $T_{\text{комн.}}$	9, 10 МА в ПММА, $T_{\text{комн.}}$	Хим. цепь ПММА, Аосн. цепь ПММА, $T_{\text{комн.}}$
24720 \pm 80	24720 \pm 80	24660 \pm 80	24450 \pm 80
26100 \pm 100	26000 \pm 100	23220 \pm 80	23220 \pm 60
27600 \pm 100	—	21980 \pm 40	21960 \pm 40
38100 \pm 200	38100 \pm 200	20550 \pm 30	

Спектральные данные молекул 9, 10 МА, внедренных в полимерную пленку ($c=7 \cdot 10^{-2} \div 7 \cdot 10^{-1} \%$), приведены в табл. 3. Сравнение их со спектрами 9, 10 МА в разбавленных растворах [2, 9, 11] и спектрами рассмотренных выше систем позволяет установить, что внедренные молекулы представляют молекулярно-дисперсный раствор. Это подтверждается спектрами А, химически присоединенного (в мезо-положении) между мономерными звеньями в основной цепи полимера (одно присоединение на 100 звеньев). Увеличение концентрации растворенных молекул до 7% приводило к появлению интенсивной длинноволновой флуоресценции при комнатной температуре, при этом заметно уменьшалась интенсивность полос, принадлежащих изолированным молекулам 9, 10 МА. В спектрах поглощения при этом не наблюдалось изменений, кроме увеличения интенсивности полос первоначального спектра. Сравнение наблюдаемых концентрационных эффектов с аналогичными изменениями в спектрах молекул 9, 10 МА в толуоле [12] позволяет предположить, что при увеличении концентрации низкомолекулярного компонента до 7% при освещении внедренные молекулы образуют эксимеры. Полученные в этой работе данные показывают, что А, 9 МА, 9, 10 МА в матрице ПММА при весовой концентрации ниже $7 \cdot 10^{-1} \%$ не образуют агрегатов, не взаимодействуют с полимерными цепями и представляют молекулярно-дисперсные растворы.

Литература

- [1] G. Herzberg, E. Teller. *Z. für physik. Chem.*, **B21**, 410, 1933.
- [2] J. V. Birks. *Photophysics of aromatic molecules*. Wiley Interscience, London—N. Y.—Sydney—Toronto, 1970.
- [3] Г. А. Тищенко, Б. Я. Свешников, А. С. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **4**, 631, 1958.
- [4] Л. С. Богдан, А. С. Виноградова, Е. Г. Мойся, А. Н. Файдыш. *Высокомолек. соед.*, **A12**, 895, 1970.
- [5] А. Н. Файдыш. *Опт. и спектр.*, **2**, 844, 1957.
- [6] В. П. Клочков. *Ж. физ. химии*, **32**, 1177, 1958.
- [7] Н. Н. Реркampus, L. Pohl. *Z. für physik. Chem.*, **40**, 162, 1964.
- [8] E. A. Chandross, J. Ferguson, E. B. McRae. *J. Chem. Phys.*, **45**, 3546, 1966.
- [9] А. С. Черкасов. *Ж. физ. химии*, **29**, 2209, 1955.
- [10] J. Menter, Th. Förster. *Photochem. and Photobiology*, **15**, 289, 1972.
- [11] Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, В. В. Базелевич. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **12**, 519, 1948.
- [12] Н. С. Базилевская, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. *Опт. и спектр.*, **18**, 354, 1965.

Поступило в Редакцию 21 апреля 1972 г.