

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ ОДНОРОДНОГО И НЕОДНОРОДНОГО ОРИЕНТАЦИОННОГО УШИРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО- КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

В. И. Томин

Предложен метод, позволяющий с помощью универсального соотношения Степанова и некоторых дополнительных условий определять параметры ориентационного уширения, характеризующие элементарную ячейку полярного раствора. Определены параметры ориентационного уширения для 3-амино-N-метилфталимида и 4-амино-N-метилфталимида в изобутаноле. Полученные параметры использованы при расчете на ЭВМ спектральных свойств раствора типичного фталимида, находящегося в условиях однородного и неоднородного спектрального ориентационного уширения. В условиях неоднородного уширения модель раствора обладает существенной зависимостью спектра люминесценции от частоты возбуждения. Рассчитанные характеристики люминесценции хорошо согласуются с регистрируемыми на эксперименте.

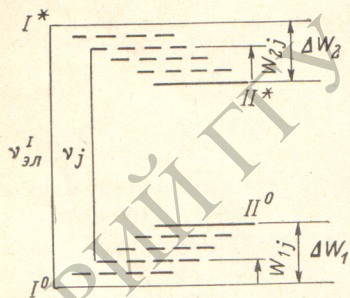


Рис. 1. Схема уровней электронной ячейки полярного раствора.

Как показано в работах [1-4], при рассмотрении спектральных свойств полярных растворов следует рассматривать элементарную ячейку раствора, состоящую из сложной молекулы и молекул растворителя, непосредственно взаимодействующих с ней (сольватная оболочка).

При ненулевых температурах в результате тепловых движений молекул раствора элементарные ячейки обладают различной полной энергией и, следовательно, имеют отличающиеся по энергии системы электронно-колебательных уровней. Для дипольных молекул в полярных растворителях наиболее сильное смещение электронно-колебательных уровней связано с энергией ориентационного взаимодействия молекул в ячейках раствора. Вследствие этого, электронно-колебательные уровни сложных молекул в полярном растворе являются ориентационно уширенными. На рис. 1 приведена схема уровней элементарной ячейки раствора. Как видно из этого рисунка, каждое электронное состояние является ориентационно уширенным. Величины ΔW_1 и ΔW_2 на рис. 1 определяют ориентационное уширение в основном и возбужденном состояниях и являются важными характеристиками полярного раствора.

В данной работе с помощью универсального соотношения Степанова и некоторых дополнительных предположений определены некоторые параметры ориентационного уширения электронных состояний, а затем с учетом найденных параметров рассчитаны на ЭВМ спектральные характеристики полярного раствора.

Так как спектры поглощения и испускания всего раствора представляют сумму переходов со всех ориентационно уширенных электронно-колебательных уровней исходного электронного состояния [1-4], то коэффициенты

Эйнштейна для поглощения $B_{12}(\nu)$ и испускания $B_{21}(\nu)$ раствора можно записать в виде

$$B_{12}(\nu) = \int_0^{\Delta W_1} B_{12}^j(\nu) \rho_1^j dW_{1j}, \quad (1)$$

$$B_{21}(\nu) = \int_0^{\Delta W_2} B_{21}^j(\nu) \rho_2^j dW_{2j}, \quad (2)$$

где ρ_1^j и ρ_2^j — функции распределения ячеек по ориентационным подуровням в основном и возбужденном электронных состояниях, $B_{12}^j(\nu)$ и $B_{21}^j(\nu)$ — коэффициенты Эйнштейна для поглощения и испускания для j -й франк-кондоновской пары ориентационных состояний с энергиями ориентационного уширения W_{1j} и W_{2j} . Каждое из этих ориентационных состояний характеризуется своим набором колебательных подуровней (на рис. 1 изображены для простоты лишь нулевые колебательные подуровни). В случае равновесного распределения молекул по колебательным степеням свободы и при одинаковых статистических весах электронных состояний спектральные коэффициенты Эйнштейна¹ для поглощения $B_{12}^j(\nu)$ и вынужденного испускания $B_{21}^j(\nu)$, как известно [6], связаны соотношением

$$\frac{B_{21}^j(\nu)}{B_{12}^j(\nu)} = \exp\left\{-\frac{h(\nu - \nu_j)}{kT}\right\}, \quad (3)$$

где ν_j — частота электронного перехода для рассматриваемой j -й пары франк-кондоновских ориентационных состояний.

Если раствор описывается схемой уровней элементарной ячейки (рис. 1), то электронные переходы сложной молекулы будут сопровождаться изменением ориентационной и колебательной энергий ячейки. Поэтому такие переходы и связанные с ними спектры следует рассматривать как электронно-колебательно-ориентационные.²

Когда время ориентационной релаксации молекул раствора τ_p значительно меньше времени жизни молекулы τ^* в данном электронном состоянии

$$\tau_p \ll \tau^*, \quad (4)$$

в растворе существует быстрое перемешивание молекул по ориентационным подуровням и за время жизни молекулы красителя успевают устанавливаться равновесное распределение по различным ориентационным состояниям

$$\rho_1^j = c_1 g_1(W_{1j}) \exp\left\{-\frac{W_{1j}}{kT}\right\}, \quad (5)$$

$$\rho_2^j = c_2 g_2(W_{2j}) \exp\left\{-\frac{W_{2j}}{kT}\right\}, \quad (6)$$

где $g_1(W_{1j})$ и $g_2(W_{2j})$ — степени вырождения одиночного интервала с энергией W_{1j} и W_{2j} в основном и возбужденном электронных состояниях, c_1 и c_2 — нормировочные постоянные. Отметим, что (5) имеет место, видимо, всегда, так как время жизни основного состояния равно бесконечности при слабых интенсивностях возбуждения. В возбужденном состоянии равновесие может устанавливаться или не устанавливаться в зависимости от выполнимости условия (4).

Если перейти от коэффициентов Эйнштейна для поглощения $B_{12}(\nu)$ и испускания $B_{21}(\nu)$ к коэффициенту поглощения $K(\nu)$ и мощности лю-

¹ Имеются в виду средние по частоте коэффициенты Эйнштейна, усредненные по всем колебательным энергиям j -й ячейки.

² Подробный квантовомеханический анализ элементарной ячейки раствора выполнен Степановым [5].

минисценции $W(\nu)$, то соотношение между ними выглядит следующим образом:

$$\frac{W(\nu)}{k(\nu)} = \frac{8\pi h\nu^3}{\nu^2} \frac{1}{\frac{n_1 B_{12}(\nu)}{n_2 B_{21}(\nu)} - 1}. \quad (7)$$

Анализ показывает, что только в том случае, когда одновременно имеет место равновесное распределение ячеек по ориентационным подуровням в основном и возбужденном состояниях, т. е. выполняется (5) и (6), это отношение имеет вид универсального соотношения Степанова

$$\frac{W(\nu)}{k(\nu)} = \frac{8\pi h\nu^3}{\nu^2} \frac{2}{\frac{n_1}{n_2} \exp\left\{-\frac{h(\nu^* - \nu)}{kT}\right\} - 1}, \quad (8)$$

где

$$h\nu^* = h\nu_{I^*} - \Delta W_2. \quad (9)$$

В выражении (8) частота ν^* для электронно-колебательно-ориентационных спектров играет такую же роль, как и частота чисто электронного перехода для электронно-колебательных спектров [6]. Поэтому, если дать более широкое определение частоте электронного перехода как частоте, соответствующей переходу между самыми нижними энергетическими подуровнями основного и возбужденного электронных состояний, то ν^* можно назвать частотой электронного перехода для рассматриваемых совокупностей электронно-колебательно-ориентационных уровней, т. е. частотой электронного перехода элементарной ячейки раствора (рис. 1).

Условие (4) легко может быть нарушено, так как время установления равновесия по ориентационным степеням свободы зависит от вязкости среды [1] и может изменяться в широких пределах от 10^{-10} сек. до бесконечно больших значений путем охлаждения среды от 300 до 77° К. При выполнении условия (4) существует быстрое перераспределение ячеек по ориентационным подуровням, которое приводит к установлению равновесных распределений ячеек (5) и (6) в основном и возбужденном электронных состояниях. Следовательно [6], спектры поглощения $B_{12}(\nu)$ и испускания $B_{21}(\nu)$ полярного раствора в условии (4) можно считать однородно уширенными, так как их вид не зависит от условий возбуждения. Невыполнимость условия (4) приводит к неоднородному характеру ориентационного уширения спектра люминесценции [1-4]. Неоднородное ориентационное уширение является причиной нарушения [7, 8, 17] универсального соотношения Степанова (7) и выражается в появлении зависимости спектра люминесценции от частоты возбуждения. Нарушение однородности ориентационного уширения спектров наблюдается на эксперименте в спиртовых и глицериновых растворах красителей при низких температурах [1-3], когда (4) не выполняется из-за увеличения времени ориентационной релаксации среды и при тушении люминесценции посторонними примесями и в сильном поле световой волны, когда нарушение условия (4) связано с сокращением времени жизни возбужденного состояния [1, 4, 12, 19, 20].

Выражение (7) вместе с некоторыми дополнительными условиями, позволяет определить частоту электронного перехода ν_I и величины ориентационного уширения ΔW_1 и ΔW_2 основного и возбужденного электронных состояний, необходимые для расчета электронно-колебательно-ориентационных спектров поглощения и люминесценции полярных растворов. Покажем, что определение этих трех параметров возможно, если известны спектры $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$ данного красителя, снятые в условиях (4) и при его нарушении.

Абсолютное значение коэффициента $B_{12}(\nu)$ легко определяется, если измерено поглощение раствора заданной концентрации (при вычисле-

нии $B_{12}(\nu)$ следует учесть изотропное распределение молекул в растворе), а величина коэффициента $B_{21}(\nu)$ определяется с помощью нормировки

$$B_{21}(\nu) = \frac{W_{21}(\nu) \frac{\eta}{\tau}}{\frac{8\pi h \nu^4}{v^3} \int_0^{\infty} \frac{W_{21}(\nu)}{\nu} d\nu}, \quad (10)$$

если известны квантовый выход люминесценции η раствора, время жизни возбужденного состояния τ и спектр мощности люминесценции в относительных единицах $W_{21}(\nu)$.

На рисунках 2, а, б приведены построенные по данным работы [9] и нормированные в соответствии с выражением (10) спектры коэффициен-

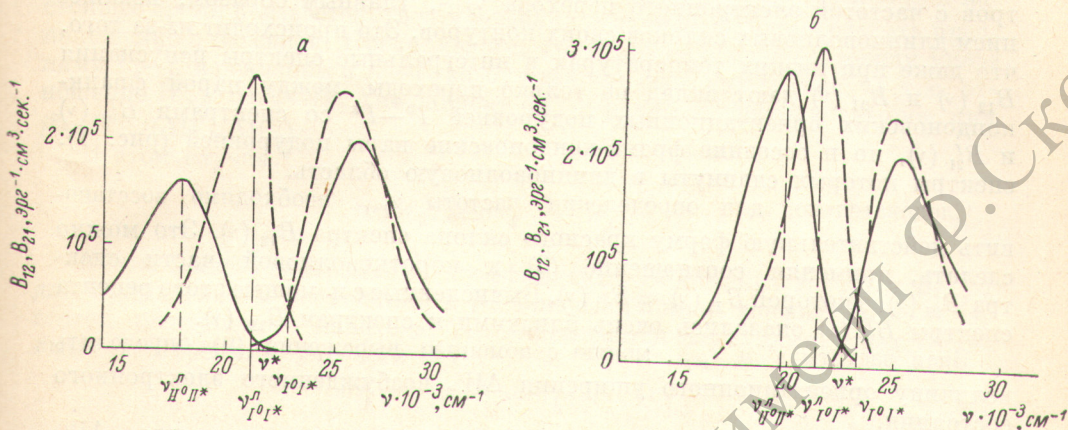


Рис. 2. Спектры коэффициентов Эйнштейна $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$, построенные по экспериментально измеренным спектрам поглощения и люминесценции 4-амино-N-метилфталимида (а) и 3-амино-N-метилфталимида (б) в изобутаноле при комнатной (сплошные кривые) и низкой (штрихи) температурах.

тов Эйнштейна $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$ для растворов 4-амино-N-метилфталимида и 3-амино-N-метилфталимида в изобутаноле при температурах $+20$ и -180°C . Значения квантовых выходов η и время жизни τ молекул, для которых построены на рис. 2, а, б спектры коэффициентов $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$, приведены в таблице.

Определение параметров ориентационного уширения 3-амино-N-метилфталимида и 4-амино-N-метилфталимида в изобутаноле

Название молекул	$\tau \cdot 10^8$ сек.		η		$\Delta W_1, \text{cm}^{-1}$	$\Delta W_2, \text{cm}^{-1}$	$h\nu_{I0I^*}, \text{cm}^{-1}$
	$T = +20^\circ\text{C}$	$T = -180^\circ\text{C}$	$T = +20^\circ\text{C}$	$T = -180^\circ\text{C}$			
3-Амино-N-метилфталимид	1.55	1.96	0.62	0.9	900	900	23500
4-Амино-N-метилфталимид	1.15	2.5	0.23	1	2100	1400	23100

Так как при комнатных температурах в спиртовых растворах красителей выполняется условие быстрой переориентации (4), то соответствующие спектры $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$ должны удовлетворять (8) и частота ν^* , соответствующая их точке пересечения, выражается, согласно (9), через два искомого параметра $h\nu_{I0I^*}$ и ΔW_2 .

Частота $h\nu_{I^0I^*}$ может быть определена следующим методом, который подобен описанному в [15]. Как видно из (3), частота $\nu_{I^0I^*}$ должна определяться точкой пересечения спектров $B_{12}^I(\nu)$ и $B_{21}^I(\nu)$ элементарных ячеек с франк-кондоновской парой ориентационных состояний I^0-I^* .

В спиртовых растворах красителей при низких температурах практически все молекулы раствора находятся, согласно (5), в основном электронном состоянии на ориентационном подуровне I^0 . В замороженном растворе за время жизни возбужденного состояния τ^* не успевает произойти перераспределение возбужденных молекул по различным ориентационным состояниям и поэтому спектры поглощения и люминесценции при достаточно коротковолновом возбуждении будут в основном определяться переходами между ориентационными состояниями I^0 и I^* .

В этом случае спектры $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$ отличаются от реальных спектров с частотой электронного перехода $\nu_{I^0I^*}$, главным образом, искажением длинноволновых склонов своих контуров. Это происходит из-за того, что даже при низких температурах в интегральные спектры испускания $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$ дают вклад не только переходы между парой франк-кондоновских ориентационных подуровней I^0-I^* со спектрами $B_{12}^I(\nu)$ и $B_{21}^I(\nu)$, но и соседние франк-кондоновские пары подуровней (рис. 1), спектры которых сдвинуты в длинноволновую область.

Следовательно, для определения частоты $\nu_{I^0I^*}$ необходимо восстановить действительную форму красного склона спектра $B_{12}(\nu)$. Это можно сделать, применяя соотношение (3) к коротковолновой части спектра $B_{21}(\nu)$, в которой $B_{21}(\nu) \approx B_{21}^I(\nu)$. Вычисленные с помощью этого рецепта спектры $B_{12}^I(\nu)$ оказались очень близкими к спектрам $B_{12}(\nu)$.

Зная частоты ν^* и $\nu_{I^0I^*}$, можно с помощью выражения (9) определить величину ориентационного уширения ΔW_2 возбужденного электронного состояния.

Величина ориентационного уширения основного состояния ΔW_1 может быть определена следующим образом. Обычно контуры спектров люминесценции при изменении температуры слабо изменяются, поэтому можно считать сумму величин ориентационного уширения основного (ΔW_1) и возбужденного (ΔW_2) состояний равной сдвигу максимумов спектров испускания $B_{21}(\nu)$, наблюдаемых при выполнении условия (4) и при его нарушении

$$\Delta W_1 + \Delta W_2 = h\nu_{I^0I^*}^j - h\nu_{I^0I^*}^i. \quad (11)$$

Зная величину ориентационного уширения возбужденного состояния ΔW_2 , можно с помощью (11) определить величину ΔW_1 . Таким образом, все три характеристики ориентационного уширения ($\nu_{I^0I^*}$, ΔW_1 и ΔW_2), определяющие схему уровней элементарной ячейки рассматриваемого полярного раствора, известны. В таблице они приведены для растворов 3-амино-N-метилфталимида и 4-амино-N-метилфталимида в изобутаноле. Спектры поглощения и люминесценции этих веществ были изображены на рис. 2, а и б. Как видно из таблицы, величины ориентационного уширения электронных состояний могут достигать величины 1000—2000 см^{-1} (например, для 4-амино-N-метилфталимида $\Delta W_1 = 1400 \text{ см}^{-1}$, $\Delta W_2 = 2100 \text{ см}^{-1}$).

В заключение приведем результаты расчета спектральных свойств полярного раствора типичного фталимида с использованием величин ориентационного уширения электронных состояний характерных для этих растворов.

Для расчетов спектров поглощения и испускания необходимо знать величины уширений ΔW_1 и ΔW_2 основного и возбужденного электронных состояний, частоту электронного перехода $\nu_{I^0I^*}$ и частоту электронного перехода ν_j для произвольной j -й франк-кондоновской пары ориентационных подуровней.

Первые три параметра (ΔW_1 , ΔW_2 и $\nu_{I^0I^*}$), характеризующие схему уровней элементарной ячейки, были найдены описанным выше методом.

Частота же электронного перехода ν_j определяется (рис. 1) по формуле

$$h\nu_j + W_{1j} - W_{2j} = h\nu_{j^0} - \Delta W_2. \quad (12)$$

Если известна энергия франк-кондоновского подуровня W_{2j} в возбужденном состоянии, соответствующая ориентационному подуровню W_{1j} в основном электронном состоянии. Из самых общих соображений следует, что каждому исходному ориентационному подуровню (кроме самых устойчивых равновесных) соответствует совокупность различных франк-кондоновских состояний. Наличие этой совокупности подуровней объясняется вырождением каждого исходного ориентационного подуровня W_{ij} по энергии взаимодействия молекулы красителя с окружением ΔE_{ij} и зависимостью частоты перехода ν_j от величины этой энергии (см., например, [1]). Так как действительный вид связи величин W_{1j} и W_{2j} в настоящее время неизвестен, то для решения задачи необходимо сделать предположение о их связи. Предположим, что отношение зазоров между уровнями $I^0 - j^0$ в основном и $I - j$ возбужденном состояниях (рис. 1) (т. е. отношение $W_{2j}/(\Delta W_2 - W_{2j})$) не зависит от j и равно отношению зазоров при $j^0 = I^0$: $(\Delta W_1/\Delta W_2) = c$.

В этом случае³

$$W_{2j} = \Delta W_2 - \frac{1}{c} W_{1j}. \quad (13)$$

Пусть также спектральные коэффициенты Эйнштейна $B_{12}^j(\nu)$ и $B_{21}^j(\nu)$ для поглощения и испускания в j -й ориентационной конфигурации с частотой электронного перехода $h\nu_j$ описываются формулами, предложенными венгерскими учеными [11]

$$B_{12}^j(\nu) = A_j e^{b\nu} \operatorname{sech} [a(\nu - \nu_j^j)], \quad (14)$$

$$B_{21}^j(\nu) = B_j e^{-b\nu} \operatorname{sech} [a(\nu - \nu_j^j)], \quad (15)$$

где $\nu_1^j = \nu_j + \Delta$, $\nu_2^j = \nu_j - \Delta$, $\nu_j = \nu_I - \delta W_{1j}$, $\delta = (1+c)/c$, A_j и B_j — постоянные, определяемые из условия нормировки спектров $B_{12}^j(\nu)$ и $B_{21}^j(\nu)$ в максимумах на постоянную величину, Δ — постоянная. Формулами (14) и (15) может быть описан практически любой бесструктурный спектр при соответствующем подборе параметров a , b и ν_j . В качестве спектров $B_{12}^j(\nu)$ и $B_{21}^j(\nu)$ естественно выбрать спектры красителя, для которого производится расчет, в нейтральных растворителях, так как в них отсутствует ориентационное уширение уровней ΔW_1 и ΔW_2 . Спектры типичного фталамида в нейтральных растворителях можно описывать формулами (14) и (15) при значениях $a = 1.3 \cdot 10^{-3}$ и $b = 0.9 \cdot 10^{-3}$. Как уже упоминалось, электронно-колебательно-ориентационные спектры следует описывать интегралами (1) и (2), которые при выполнении (4) и $g_1(W_{1j}) = 1$ и $g_2(W_{2j}) = 1$ выглядят следующим образом:

$$B_{12}(\nu) = c_1 \int_0^{\Delta W_1} B_{12}^j(\nu) \exp \left\{ -\frac{W_{1j}}{kT} \right\} dW_{1j}, \quad (16)$$

$$B_{21}(\nu) = c_2 \int_0^{\Delta W_2} B_{21}^j(\nu) \exp \left\{ -\frac{W_{2j}}{kT} \right\} dW_{2j}. \quad (17)$$

³ Можно показать, что (13) строго выполняется для раствора, в котором все элементарные ячейки обладают одинаковым взаимодействием молекул растворителя (полимерные растворы). Спектрально-люминесцентные свойства полимерных и замороженных спиртовых растворов с ориентационным уширением уровней имеют ряд общих закономерностей [2, 17]. Это позволяет предположить подобие структуры уровней энергии в этих растворах. В свою очередь можно допустить, что эта же структура сохраняется при переходе раствора от твердого к жидкому состоянию (4), так как для большинства молекул такой переход не вызывает сильного изменения структуры уровней (если, конечно, сохраняется пространственная конфигурация ядер).

В формулах (16) и (17) интегрирование производится по ориентационным энергиям W_{1j} и W_{2j} элементарной ячейки раствора.

На рис. 3, а, приведены спектры коэффициентов $B_{12}(\nu)$ (кривая 1) и $B_{21}(\nu)$ (кривая 2), рассчитанные на ЭВМ по формулам (16) и (17) при значениях ориентационных параметров $\Delta W_1 = 2000 \text{ см}^{-1}$, $\Delta W_2 = 2000 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_I = 23 \ 300 \text{ см}^{-1}$. Как видно из рисунка 3, а, рассчитанные спектры близки к регистрируемым на опыте (рис. 2).

При низких температурах в замороженных растворах красителей условие (3) не выполняется, так как τ_p сильно возрастает. Тогда в этих растворах реализуется характерное состояние спектральной ориентационной неоднородности, возникающее из-за неравновесного распределения ячеек по ориентационным подуровням. Можно показать, что вид этого

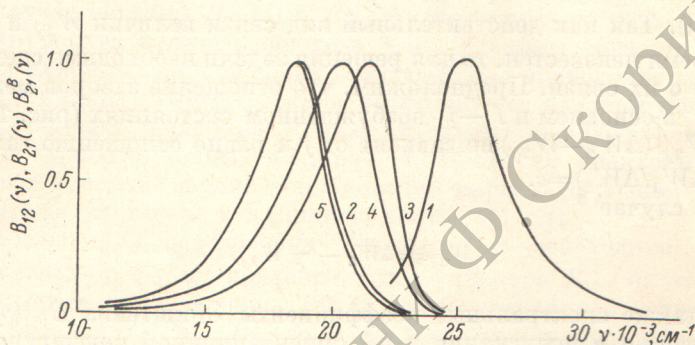


Рис. 3. Спектры коэффициентов Эйнштейна $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$, рассчитанные для типичного фталимида в условиях однородного уширения электронных уровней (кривые 1 и 2) и спектры коэффициента $B_{21}(\nu)$ при неоднородном уширении уровней и различных частотах возбуждения: 3 — $\nu_b = 27 \ 000 \text{ см}^{-1}$, 4 — $\nu_b = 23 \ 000 \text{ см}^{-1}$, 5 — $\nu_b = 19 \ 000 \text{ см}^{-1}$.

распределения для накачек, удовлетворяющих условию $\tau B_{12}(\nu) U_n \ll 1$, зависит от частоты монохроматического возбуждения следующим образом:

$$\rho_2(W_{1j}, \nu_b) = \tau_j B_{12}^j(\nu_b) U_n \rho_1(W_{1j}) \frac{n_1}{n_2}, \quad (18)$$

где τ_j — время жизни, которое для простоты мы будем считать одинаковым и равным для каждого j -го ориентационного состояния возбужденного электронного состояния, U_n — плотность радиации накачки на частоте возбуждения ν_b . С учетом неравновесного распределения (18) коэффициент Эйнштейна для испускания определяется следующим выражением:

$$B_{21}^B(\nu) = \int_0^{\Delta W_2} B_{21}^j(\nu) \rho_2(W_{1j}, \nu_b) dW_{2j}, \quad (19)$$

при интегрировании которого по W_{2j} следует учитывать связь величин W_{1j} и W_{2j} , согласно (13).

Как видно из выражения (19), спектр испускания замороженного раствора красителя зависит от частоты возбуждения ν_b . На рис. 4 приведена рассчитанная по формуле (19) на ЭВМ зависимость частоты максимума ν^m спектра коэффициента $B_{21}^B(\nu)$ от частоты возбуждения ν_b .

Из этого рисунка видно, что при уменьшении частоты возбуждения ν_b от $27 \ 000$ до $19 \ 000 \text{ см}^{-1}$ частота максимума спектра плавно уменьшается от $21 \ 500$ до $18 \ 500 \text{ см}^{-1}$, а для частот возбуждения больших $27 \ 000 \text{ см}^{-1}$ и меньших $19 \ 000 \text{ см}^{-1}$ частота максимума не зависит от ν_b и равна соответственно $21 \ 500$ и $18 \ 500 \text{ см}^{-1}$. Красная граница $\nu = 18 \ 500 \text{ см}^{-1}$ для смещения частоты максимума спектра $B_{21}^B(\nu)$ соответствует положению максимума

люминесценции $18\ 600\text{ см}^{-1}$ при условии однородного спектрального уширения (4).

Характер расчетного смещения максимума спектра испускания от частоты возбуждения хорошо совпадает с экспериментальными зависимостями, наблюдавшимися в работах [1-3, 13], и расчетом из [14].⁴ На опыте также смещение максимума люминесценции в случае нарушения условия (4) имеет место только в области между максимумами спектров люминесценции в случаях выполнимости и невыполнимости условия (4).

На рис. 3 приведены рассчитанные по формуле (19) спектры коэффициента $B_{21}^B(\nu)$ при частотах возбуждения $\nu_B = 27\ 000\text{ см}^{-1}$ (кривая 3), $\nu_B = 23\ 000\text{ см}^{-1}$ (кривая 4) и $\nu_B = 19\ 000\text{ см}^{-1}$ (кривая 5). Из этого рисунка видно, что с уменьшением частоты возбуждения происходит не только смещение максимума спектра испускания, но также и его трансформация. Спектр испускания при достаточно длинноволновом возбуждении $\nu_B = 19\ 000\text{ см}^{-1}$

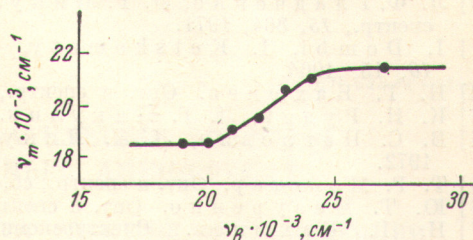


Рис. 4. Зависимость максимума спектра коэффициента Эйнштейна $B_{21}^B(\nu)$ раствора типичного фталимида от частоты возбуждения ν_B в условиях неоднородного спектрального уширения электронных уровней.

близок к спектру испускания, который получается при расчете по формуле (17). Слабое изменение формы спектров люминесценции происходит не только при уменьшении частоты возбуждения в условиях неоднородного уширения энергетических уровней, но и при изменении состояния спектральной однородности раствора (переход от условия (4) к обратному неравенству или наоборот). Как видно из рис. 3, при нарушении (4) спектр люминесценции становится более асимметричным, причем длинноволновой склон становится более пологим, а коротковолновой более крутым. Точно такое же изменение формы спектров люминесценции наблюдается в растворах красителей и на опыте для спектров, снятых в условиях (4) и при его нарушении (рис. 2).

Таким образом, результаты расчета спектров испускания и поглощения рассмотренной модели с использованием параметров ориентационного уширения, определенных в данной работе для реальных растворов, хорошо подтверждают спектральные характеристики люминесценции поллярных растворов, которые наблюдаются в эксперименте.

Автор признателен Б. И. Степанову и А. Н. Рубинову за обсуждение работы, Л. И. Молотовой за оформление рисунков и В. Д. Асимовой за расчеты на ЭВМ.

Литература

- [1] А. Н. Рубинов, В. И. Томин. Опт. и спектр., 29, 1082, 1970; 30, 878, 1971. Молекулярная спектроскопия. Тез. докл. XVII всесоюз. съезда по спектроскопии, 207, Минск, 1971; Международная конф. по люминесценции, Тез. докл., 256, Ленинград, 1972.
- [2] В. И. Томин, А. Н. Рубинов. Опт. и спектр., 32, 424, 1972.
- [3] В. И. Томин. Тр. I республик. конф. молодых ученых, Минск, 77, 1970.
- [4] В. И. Томин, А. Н. Рубинов, В. Ф. Воронин. Опт. и спектр., 33, 1108, 1973; Acta Physica et Chem., 18, 115, 1972.
- [5] Б. И. Степанов. Изв. АН БССР, сер. физ.-матем., № 3, 63, 1971; Ж. прикл. спектр., 17, 92, 1972.

⁴ Расчет авторов [14] обладает недостатком, который заключается в неверном задании функции распределения ячеек по ориентационным подуровням в возбужденном электронном состоянии $\rho_2(W_{2j})$. Из-за этого подход, изложенный в [14], дает лишь приблизительные формы спектров люминесценции, в то время как излагаемый здесь расчет позволяет получать абсолютные значения коэффициентов Эйнштейна $B_{21}^B(\nu)$ при различных частотах возбуждения. Кроме того, в работе [14] не рассчитаны контура спектров люминесценции.

- [6] Методы расчета оптических квантовых генераторов, т. 1, под ред. Б. И. Степанова, изд. «Наука и техника», Минск, 1966; Б. И. Степанов. Люминесценция сложных молекул. Изд. АН БССР, Минск, 1956.
- [7] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, В. И. Студенов, А. В. Алтайская. Опт. и спектр., 27, 349, 1969.
- [8] Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко. Сб. «Взаимодействие неравновесного излучения с веществом», 142, Минск, 1965.
- [9] М. Я. Костко, Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко. Ж. прикл. спектр., 15, 864, 1971.
- [10] Л. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко. Ж. прикл. спектр., 15, 864, 1971.
- [11] I. Dombi, I. Ketskemetu, L. Kozma. Acta Physica et Chem., 10, 15, 1964.
- [12] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 32, 979, 1972.
- [13] К. Н. Рудик, Л. Г. Пикулик. Опт. и спектр., 30, 275, 1971.
- [14] В. С. Павлович, Л. Г. Пикулик. Журн. прикл. спектр., 16, 1017, 1972.
- [15] Т. Г. Мейстер. Опт. и спектр., сб. «Молекулярная спектроскопия», 9, 1967.
- [16] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 33, 42, 1972.
- [17] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [18] А. В. Аристов, Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 30, 143, 1971.
- [19] В. И. Томин. Матер. II республик. конф. молодых ученых, 49, Минск, 1972.
- [20] В. И. Томин, В. А. Живнов. Матер. II республик. конф. молодых ученых, 51, Минск, 1972.

Поступило в Редакцию 21 сентября 1972 г.