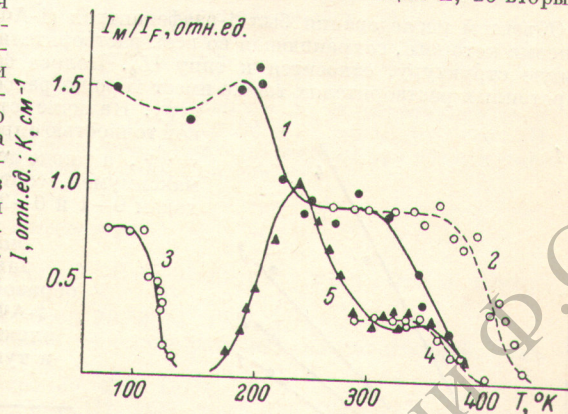


Исследование термолюминесценции этих кристаллов показало, что в этой области температур наблюдается максимум, соответствующий разрушению примесных центров захвата гомологических катионов. Возможно, что низкотемпературный механизм генерации F -центров связан с этими центрами захвата носителей тока.

Сопоставление кривых 1 и 2 показывает, что уменьшение скорости генерации F -центров начинается значительно при более низких температурах (310°K , кривая 1), чем это можно было бы ожидать, исходя из данных по температурной устойчивости центров (350°K , кривая 2). Значения энергии активации термического разрушения F -центров, полученные из кривых 1 и 2, также различны: 1.4 и ~ 0.8 эв соответственно. Такие результаты легко объяснить, предположив, что возможны по крайней мере два механизма разрушения F -центров: во-первых, термическая ионизация и, во-вторых, разрушение F -центров благодаря диффузионным процессам. При определении эффективности генерации F -центров время выдержки кристалла при высокой температуре определялось временем его облучения и было на два порядка больше, чем при определении температурной устойчивости центров (2—3 сек.). По-видимому, в первом случае существенную роль в разрушении F -центров могут играть оба механизма, а во втором лишь ионизационный.

Что касается M -центров, то следует отметить, что при понижении температуры от 300 до 230°K увеличивается не только их скорость генерации, но и вероятность образования по отношению к F -центрам (кривая 5). Такой характер зависимости скорости генерации M -центров указывает, что в этой области температур процесс агрегации F -центров, по-видимому, не является основным механизмом образования M -центров при β -облучении в бромиде цезия.

Полученные результаты позволили интерпретировать пики 127 , 384 и 415°K на кривой термовывесчивания в кристалле CsBr как область температурного разрушения соответственно F' -, M - и F -центров. Энергии активации термической ионизации, рассчитанные как из данных по температурной устойчивости центров, так и на основании кривой термолюминесценции, совпадают и равны для F' -центра 0.17 ± 0.03 , для M -центра 1.1 ± 0.2 и для F -центра 1.4 ± 0.2 эв.



Поглощение в F -полосе в зависимости от температуры облучения кристалла (1), относительная концентрация F -центров (2), F' -центров (3) и M -центров (4) (по люминесцентной методике) в зависимости от температуры частичного отжига и зависимость отношения интенсивностей люминесценции при подсветке в M - и F -полосах поглощения от температуры облучения кристалла (5).

Литература

- [1] P. Avakian, A. Smakula. Phys. Rev., 120, 2007, 1960.
- [2] D. W. Lynch. Phys. Rev., 127, 1537, 1962.
- [3] N. Vana. Acta Phys. Austriaca, 27, 161, 1968.
- [4] D. W. Lynch, D. A. Robinson. Phys. Rev., 174, 1050, 1968.

Поступило в Редакцию 18 апреля 1973 г.

УДК 539.194

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ОСНОВНОМ И ПЕРВОМ ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ ДЛЯ СИСТЕМЫ 1-АЗАФЕНАНТРЕН—ФЕНОЛ

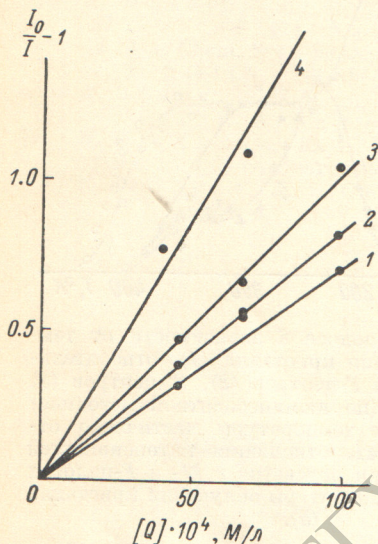
В. П. Клиндухов и Т. Г. Мейстер

Для определения энергии (энтальпии) межмолекулярной водородной связи (МВС) в первом электронно-возбужденном состоянии (W_e) можно воспользоваться, согласно [1], данными по сдвигу $\delta\nu_i$ частоты инверсии ν_i исследуемой молекулы при образовании МВС. Сдвиг отсчитывается от частоты ν_i^0 инверсии молекулы в отсутствие МВС и соот-

ветствует разности энергий МВС в основном (W_g) и возбужденном состояниях. Таким образом, по сдвигу $\delta\nu_i$ можно найти W_e , определив W_g каким-либо независимым способом. С другой стороны, W_e можно вычислить непосредственно из спектров флуоресценции в возбужденном состоянии. Если исследуются нефлуоресцирующие молекулы или образование МВС приводит к тушению флуоресценции, т. е. нельзя определить сдвиг $\delta\nu_i$, то по сдвигу $\delta\nu_e^a$ частоты ν_e^a чисто электронного перехода в спектре поглощения при образовании МВС можно оценить величину $\Delta W = W_g - W_e$ снизу с точностью до франк-кондоновского слагаемого ΔW_e [1, 2]

$$\delta\nu_i \equiv \nu_i - \nu_i^0 = \Delta W; \delta\nu_e^a \equiv \nu_e^a - \nu_{e0}^a = \Delta W + \Delta w_e.$$

Объектом исследования был 1-азафенантрен (1-АФ), длинноволновая полоса поглощения которого, сохраняющая во всех растворителях хорошо выраженную колебательную структуру, относится к типу 1L_b . Полоса флуоресценции растворов 1-АФ в апротонных растворителях также имеет хорошо разрешенную колебательную структуру. Наличие структуры позволяет с достаточной точностью определять положение частот $\nu_e^a, f = \nu_{e0}^a, f$, а также использовать данные по сдвигам максимумов, соответствующих вибронам переходам 0—1 и 0—2.



Зависимость тушения (I_0/I) — 1 от концентрации $[Q]$ фенола при температурах 11 (1), 30 (2), 39 (3) и 49° С (4).

Значения констант равновесия реакции образования МВС системы 1-АФ—Ф в основном электронном состоянии и тушения при разных температурах

T, °C	K _g , л/М	K _Q
2	240	—
11	125	170
19	100	—
30	90	100
39	60	85
49	70	70

(УМВ) [3], необходимо учитывать вклад УМВ в сдвиги, наблюдаемые в системах с МВС [1, 4]. Однако эксперимент показал, что для 1-АФ положение отдельных колебательных максимумов полосы поглощения практически не зависит от показателя преломления и диэлектрической проницаемости апротонных растворителей. Это позволяет считать, что при наличии МВС₂— в растворителях, являющихся донорами протона (Д), — весь сдвиг в спектре поглощения обусловлен образованием МВС, и работать с трехкомпонентными системами, не учитывая вклад УМВ в сдвиг, наблюдаемый при этом.

Исследовались растворы 1-АФ в гексане ($2 \cdot 10^{-4}$ М/л) с добавками фенола (Ф), параклорфенола (ПХФ) и этанола (Э). Концентрации добавок варьировались от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1.3 \cdot 10^{-2}$ М/л. Наиболее подробно изучена система 1-АФ—Ф.

При добавлении в гексановый раствор 1-АФ добавок Д в спектре поглощения появляются новые полосы, принадлежащие водородно-связанным комплексам 1-АФ с молекулами Д. Во всех случаях сдвиг, одинаковый для всех колебательных максимумов полосы поглощения комплекса, растет с увеличением концентрации Д. При добавке Э от $3 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ М/л $\delta\nu_{00}^a = 30$ см $^{-1}$ [5], в чистом Э $\delta\nu_{00}^a = 130$ см $^{-1}$; при увеличении концентрации Ф от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ М/л $\delta\nu_{00}^a$ возрастает от 200 до 250 см $^{-1}$; изменение концентрации ПХФ от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ М/л приводит к возрастанию $\delta\nu_{00}^a$ от 230 до 400 см $^{-1}$. При нагревании тройных растворов с большой концентрацией Д сдвиг уменьшается, колебательные полосы комплекса сужаются, а полосы свободных (не образовавших МВС) молекул уширяются. Концентрационные и температурные эффекты, вероятно, объясняются наличием комплексов различного состава при больших концентрациях Д и низких температурах.

Из данных по сдвигу полосы поглощения 1-АФ в трехкомпонентных системах найдено $|\Delta W|$ для комплексов: 1-АФ—Э ≤ 0.1 ккал/М, 1-АФ—Ф ≤ 0.6 ккал/М, 1-АФ—ПХФ ≤ 0.7 ккал/М. Во всех случаях $\Delta W < 0$, т. е. $W_g < W_e$.

При добавлении к раствору 1-АФ в гексане Ф или ПХФ наблюдается тушение флуоресценции без видоизменения или сдвига спектра. Поэтому для этих систем нельзя

использовать данные по сдвигу частоты инверсии. Тушение флуоресценции 1-АФ в присутствии Ф и ПХФ, по-видимому, объясняется образованием азафенантреном с этими добавками нефлуоресцирующего комплекса, в котором π -электронные системы партнеров сопряжены с соответствующими функциональными группами, образующими МВС. Таким образом, константу тушения в данном случае можно [6-8] получить из наклона прямой, связывающей тушение $(I_0/I) - 1$ (где I_0 — интенсивность флуоресценции в отсутствие, I — при добавлении тушителя) с концентрацией тушителя $[Q]$. Зависимость $(I_0/I) - 1$ от $[Q]$ в нашем случае в пределах погрешности действительно является линейной (см. рисунок), что свидетельствует о преобладании тушения одного типа. Из температурной зависимости константы K_Q (см. таблицу) получается величина W_g .

Для определения энергии W_g использовались полученные нами данные по температурной зависимости константы равновесия K_g реакции образования МВС в основном электронном состоянии (по электронному спектру поглощения). Эти результаты также приведены в таблице. Следует отметить хорошее совпадение полученных нами значений K_g при комнатной температуре с результатами работы [5].

Значения энтальпии комплекса 1-АФ—Ф, вычисленные по температурной зависимости констант равновесия, равны $W_g = (4.4 \pm 0.5)$ ккал./М и $W_e \geq (5.0 \pm 0.6)$ ккал./М, что согласуется с выводом о малом изменении энтальпии этой системы при возбуждении в полосе 1L_b , сделанном выше на основании данных по сдвигу.

Литература

- [1] Т. Г. Мейстер, Г. Я. Зеликина, В. П. Клиндухов. Опт. и спектр., 36, 668, 1974.
- [2] J. Pimentel. J. Am. Chem. Soc., 79, 3323, 1957.
- [3] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [4] Т. Г. Мейстер. Опт. и спектр., 30, 220, 1974.
- [5] M. Nakamizo. Spectrochim. Acta, 22, 2039, 1966.
- [6] N. Mataga, T. Kubota. Molecular Interactions and Electronic Spectra. M. Dekker, N. Y., 1970.
- [7] В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. Опт. и спектр., 32, 831, 1974.
- [8] А. А. Крашенинников. Опт. и спектр., 33, 791, 1972.

Поступило в Редакцию 4 мая 1973 г.

УДК 539.196.01

УЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ РЕШЕНИИ ПРЯМОЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ХЛОРОФОРМА

Н. В. Богачев

Как показано в работе [1], рассеивающая способность (РС) молекулы в конденсированной фазе выражается через след и анизотропию тензора производной «эффективной» поляризуемости — $b'^{\text{эфф}}$ и $g'^{\text{эфф}}$. Выражения для $b'^{\text{эфф}}$ и $g'^{\text{эфф}}$ легко построить с помощью формулы, полученной в [2]. Согласно этой формуле, любой элемент тензора производной «эффективной» поляризуемости связан с соответствующим элементом тензора производной поляризуемости соотношением

$$L_{ij} = \frac{gk(r, T, \alpha)}{\left(1 - \frac{\rho k(r, T, \alpha)}{a^3} a_{ii}\right) \left(1 - \frac{\rho k(r, T, \alpha)}{a^3} a_{ij}\right)}, \quad (1)$$

где

$$\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_e}\right)^{\text{эфф}} = L_{ij} \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_l}\right).$$

Здесь $g = 3n^2/(2n^2 + 1)$, $\rho = 2(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ (n — показатель преломления), $k(r, T, \alpha)$ — некоторая функция, ответственная за дисперсионные и индукционные силы в жидкости, α — средняя поляризуемость, a_i и a_j — компоненты тензора поляризуемости молекулы, a — онзагеровский радиус.

Рассмотрим молекулу хлороформа; эта молекула принадлежит к группе симметрии C_{3v} и имеет колебания типов симметрии A_1 и E .