

представлены приведенные (n^*/g^*) распадные заселенности уровней $7D_{3/2}$ (по интенсивности линии) и $7P_{1/2}$ (по температуре обращения); для этих кривых 1 и 3 справедлив абсолютный масштаб: правая ось ординат. Мы видим здесь появление заметной инверсии этих уровней. Все это дополнительно подтверждает уже отмеченное нами в [2, 3].

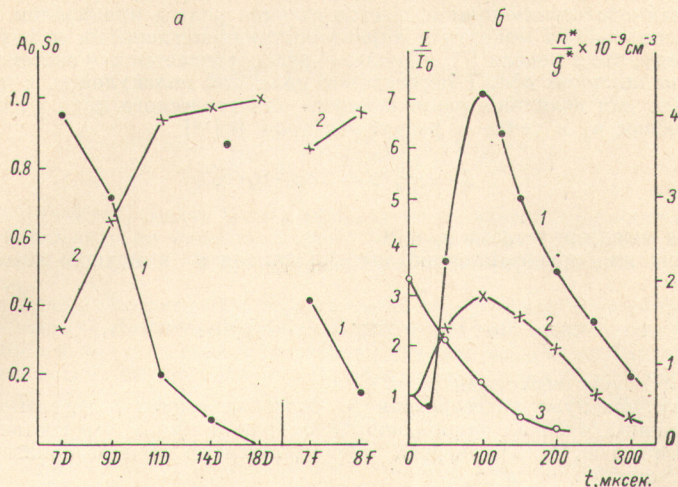


Рис. 2.

В заключение следует указать, что для сравнения с нашими данными (Cs—He-плазма) в работе [1] были почему-то использованы данные для чисто цезиевой плазмы, где вследствие более медленного охлаждения электронов распадный всплеск высвечивания бывает вообще заметно меньшим [2, 3]. Кроме того, в [3] режим отличен от нашего, поэтому подобное сравнение вообще не является показательным. Что же касается калиевой плазмы, то мы ею не занимались, а о процессах в ней упомянули [2] только предположительно («можно думать и т. д.»). Таким образом, мы видим, что приведенное здесь уточнение наших прежних данных [2, 3] не изменяет существенно как их смысла, так и сделанных нами выводов.

Литература

- [1] Д. Дудко, Ю. Корчевой, В. Лукашенко. Опт. и спектр., 34, 33, 1973. Тез. докл. на III Всес. конф. по физике низкотемпературной плазмы, 237, МГУ, 1971.
- [2] Н. Моргулис, И. Подушкин, А. Кравченко. Опт. и спектр., 30, 597, 1971.
- [3] Н. Моргулис, А. Кравченко. Опт. и спектр., 34, 650, 1973.
- [4] С. Фриш. Сб. «Спектроскопия газоразрядной плазмы». Изд. «Наука», 1970.
- [5] S. Penner, R. Kavanagh. J. Opt. Soc. Am., 43, 385, 1953.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1973 г.

УДК 539.196.3

К ВОПРОСУ О ВИДЕ ПОТЕНЦИАЛА ОРИЕНТАЦИОННЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ В ТЕОРИИ СОЛЬВАТОХРОМИИ

А. Н. Перов

В настоящее время интерес к различным проявлениям статистической природы межмолекулярных сил в сольвахроминых и сольвахрофлуорохромных эффектах неуклонно растет. Это выражается как в интенсивных поисках новых экспериментальных фактов, вскрывающих статистический характер спектроскопических явлений этого класса [1-8], так и в развитии различных методов их количественного описания [9-14], базирующихся на независимых системах исходных посылок.

Один из таких методов [12, 14], основанный на учете и суммировании потенциалов парных вандерваальсовских взаимодействий молекул, прежде применялся для опи-

сания сольватофлуорохромии растворов в индивидуальных растворителях. Стремление распространить область его применения на случай многокомпонентных растворов требует более детального учета распределения молекул разных сортов в сольватной оболочке [15] и в связи с этим побуждает заново рассмотреть механизм ориентационного взаимодействия полярных молекул. При этом мы руководствуемся тем положением, что на нынешнем этапе развития теории сольватофлуорохромии именно ориентационным взаимодействиям приписывается главная роль в проявлении анизотропии взаимного расположения молекул в характеристиках поглощения и флуоресценции.

Имея в виду, что в модели [12, 14] сольват рассматривается как система концентрических координационных сфер с исследуемой полярной молекулой μ_n в центре, запишем выражение для величины напряженности электрического поля $\mathcal{E}$, создаваемого точечным диполем μ_n в точке с радиус-вектором R [16]

$$\mathcal{E} = \frac{\mu_n}{R^3} (1 + 3 \cos^2 \Theta_1)^{1/2}, \quad (1)$$

где Θ_1 — угол между векторами μ_n и R .

Выражение для ориентационной энергии диполя μ_v в поле $\mathcal{E}$ имеет известный вид [16]

$$\varepsilon = -(\mu_v \mathcal{E}) = -\frac{\mu_n \mu_v}{R^3} (1 + 3 \cos^2 \Theta_1)^{1/2} \cos \Theta_2, \quad (2)$$

где Θ_2 — угол между векторами μ_v и $\mathcal{E}$.

Поскольку молекула растворителя μ_v способна занимать всевозможные положения в различных ячейках данной координационной сферы (что соответствует различным значениям Θ_1 и Θ_2), энергия ε усредняется по всем возможным взаимным ориентациям молекул μ_n и μ_v

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int \varepsilon \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{kT} \right\} d\tau}{\int \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{kT} \right\} d\tau}. \quad (3)$$

Так как выражение (3) не поддается непосредственному интегрированию, обычно пользуются его приближенными аналогами. Наиболее распространенным является выражение [12, 17, 18], полученное с использованием двучленного разложения в ряд функции $\exp \{-\varepsilon/kT\}$

$$\langle \varepsilon \rangle \simeq -\frac{2}{3} \frac{1}{kT} \frac{\mu_n^2 \mu_v^2}{R^6}. \quad (4)$$

Однако погрешность этого приближения увеличивается с ростом величины $\mu_n \mu_v / kTR^3$, и в случае характерных для растворов (например, замещенных фталиминов [10]) значений межмолекулярных расстояний R и дипольных моментов μ_n и μ_v превышает 20% уже при комнатных T . Кроме того, вид выражения (4) скрадывает сам ориентационный характер взаимодействия двух диполей, приводящий к насыщению ориентации в «сильных полях» (при больших значениях параметра $\mu_n \mu_v / kTR^3$).¹ Тогда как уточнение (4) путем введения дополнительных членов разложения затрудняет использование его в вычислениях.

В связи с этим может быть предложен иной приближенный метод расчета $\langle \varepsilon \rangle$, основанный на предварительном усреднении значения напряженности поля $\mathcal{E}$ по поверхности координационной сферы. Среднее по поверхности сферы значение напряженности выражается следующей формулой:

$$\mathcal{E}' = \frac{\int_0^\pi \frac{\mu_n}{R^3} (1 + 3 \cos^2 \Theta_1)^{1/2} \sin \Theta_1 d\Theta_1}{\int_0^\pi \sin \Theta_1 d\Theta_1} = \frac{\mu_n}{R^3} \left[1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln(2 + \sqrt{3}) \right] = \frac{a\mu_n}{R^3}, \quad (5)$$

где

$$a = \left[1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln(2 + \sqrt{3}) \right] = 1.380.$$

Отметим, что подобное усреднение модуля не меняет «векторной конфигурации» поля диполя μ_n , т. е. направления вектора напряженности в каждой точке. По-прежнему, выражение для ориентационной энергии диполя μ_v в поле $\mathcal{E}'$ имеет вид

$$\varepsilon' = -(\mu_v \mathcal{E}') = -\frac{a\mu_n \mu_v}{R^3} \cos \Theta_2. \quad (6)$$

¹ Это обстоятельство отмечено Ю. Т. Мазуренко.

Окончательное выражение для средней энергии ориентационного взаимодействия полярных молекул μ_n и μ_r получаем путем усреднения ε' по всем возможным значениям Θ_2

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon' \rangle &= \frac{\int_0^\pi -\frac{a\mu_n\mu_r}{R^3} \cos \Theta_2 \exp \left\{ \frac{a\mu_n\mu_r}{kTR^3} \cos \Theta_2 \right\} \sin \Theta_2 d\Theta_2}{\int_0^\pi \exp \left\{ \frac{a\mu_n\mu_r}{kTR^3} \cos \Theta_2 \right\} \sin \Theta_2 d\Theta_2} = \\ &= -\frac{a\mu_n\mu_r}{R^3} \left[\operatorname{cth} \left(\frac{a\mu_n\mu_r}{kTR^3} \right) - kT \frac{R^3}{a\mu_n\mu_r} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Таким образом, (7) может быть использовано в качестве приближенного выражения для средней энергии ориентационного взаимодействия полярной молекулы растворителя μ_r , находящейся в ячейке координационной сферы радиуса R , с центральной молекулой μ_n .

Степень приближенности (7), определяемую усреднением ε по сфере, можно оценить, сопоставив его с выражением (3), в котором для этой цели функция $\exp \{-\varepsilon/kT\}$ раскладывается в ряд с количеством членов, обеспечивающим необходимую точность. Расчеты показывают, что погрешность (7) во всем интервале встречающихся на практике значений параметра $\mu_n\mu_r/kTR^3$ ($0.1 \leq \mu_n\mu_r/kTR^3 \leq 3$) не превышает 5%.

В заключение отметим, что появление в (7) выражения $[\operatorname{cth}(a\mu_n\mu_r/kTR^3) - kTR^3/a\mu_n\mu_r]$ — известной функции Ланжевена — не является неожиданным. Действительно, процесс ориентации полярных молекул растворителя μ_r вдоль силовых линий поля центрального диполя μ_n при формировании сольватной оболочки по своему характеру сходен с процессом поляризации диэлектрика (или намагничивания парамагнетика) во внешнем поле [16], причем функция Ланжевена описывает свойственное этим процессам насыщение ориентации.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность Н. Г. Бахшиеву за руководство работой и плодотворное обсуждение.

Литература

- [1] А. С. Черкасов. *Опт. и спектр.*, 12, 73, 1962.
- [2] Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, 21, 550, 1966.
- [3] Н. Г. Бахшиев, Ю. Е. Забиякин. *Опт. и спектр.*, 27, 607, 1969.
- [4] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, В. И. Студенов, А. В. Алтайская. *Опт. и спектр.*, 27, 349, 1969.
- [5] А. В. Алтайская, Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, 27, 1013, 1969.
- [6] Л. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикулик. *Ж. прикл. спектр.*, 12, 471, 1970.
- [7] А. Н. Рубинов, И. В. Томин. *Опт. и спектр.*, 29, 1082, 1970.
- [8] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, В. И. Студенов, С. Ф. Герасимов. *ДАН СССР*, 207, 1308, 1972.
- [9] Б. И. Степанов. *ДАН СССР*, 112, 839, 1957; *Ж. прикл. спектр.*, 17, 245, 1972.
- [10] Н. Г. Бахшиев. *Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий*. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [11] Ю. Т. Мазуренко. *Опт. и спектр.*, 33, 1060, 1972.
- [12] Т. Абе. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1314, 1965.
- [13] В. С. Павлович, Л. Г. Пикулик. *Ж. прикл. спектр.*, 16, 1017, 1972.
- [14] А. Н. Перов, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 34, 902, 1973.
- [15] Н. Г. Бахшиев, В. П. Волков, А. В. Алтайская. *Опт. и спектр.*, 28, 51, 1970.
- [16] И. Е. Тамм. *Основы теории электричества*. ГИТТЛ, М., 1956.
- [17] Н. Margenau. *Rev. Mod. Phys.*, 11, 1, 1939.
- [18] М. В. Волькенштейн. *Строение и физические свойства молекул*. Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.

Поступило в Редакцию 10 января 1974 г.