

под действием света накачки короткоживущих продуктов,² поглощающих в спектральной области генерируемого излучения. О возрастании вредных потерь за время импульса накачки свидетельствует то, что во всех случаях $\Pi_2 > \Pi_1$, а также наблюдающаяся для многих красителей коротковолновое смещение развернутого во времени спектра генерации. При добавках же ДФБ пороги уменьшаются ($\Pi_{1\phi}^D/\Pi_{1\phi} < 1$, $\Pi_{2\phi}^D/\Pi_{2\phi} < 1$), а развернутый во времени спектр генерации «выпрямляется», как это уже отмечалось ранее [1], и обычно смещается в более длинноволновую область (см. таблицу).³

Таким образом, проведенное исследование показало, что улучшение генерационных свойств растворов красителей при добавлении в них ДФБ не является специфичным для исследованных ранее родаминов, а характерно (при накачке через фильтры, исключающие прямое возбуждение ДФБ) для соединений различного химического строения. Этот факт можно рассматривать как свидетельство в пользу высказывавшегося предположения, что добавки ДФБ уменьшают концентрацию триплетных молекул красителя в генерирующем активном растворе. С этой точки зрения может быть объяснено и отсутствие положительного эффекта от добавок ДФБ в случае крезолового фиолетового. Этот краситель имеет наиболее длинноволновые спектры поглощения и флуоресценции в ряду исследованных соединений и, по-видимому, его триплетный уровень расположен ниже триплетного уровня ДФБ, что исключает триплет-триплетный перенос с T -уровня этого красителя на T -уровень ДФБ.

При облучении активных растворов с добавками ДФБ нефилтрованным светом интерпретация влияния ДФБ на генерационные характеристики становится более сложной, так как существенно увеличивается число процессов, в которых он может принимать участие (поглощение света накачки, сенсбилизация флуоресценции красителя, образование стабильных и нестабильных фотопродуктов и др.).

На основании полученных нами данных можно лишь считать, что непосредственное возбуждение ДФБ не приводит к заметному образованию продуктов, губительно влияющих на генерацию вынужденного излучения исследованными красителями. Уменьшение энергии генерации при добавках ДФБ (E_n^D/E_n) в случае родаминов 6Ж и 3Б не превосходит уменьшения, которого можно ожидать из-за фильтрующего влияния ДФБ ($E_n^D/E_n \geq E_\phi/E_n$), а в случае незамещенного родамина и фталимидов $E_n^D/E_n \geq 1$, несмотря на то что суммарное поглощение света накачки красителем в присутствии ДФБ уменьшается.

Авторы благодарны Е. Н. Викторовой за предоставление ряда родаминовых соединений.

Литература

- [1] М. Б. Левин, А. С. Черкасов, В. И. Широков. *Опт. и спектр.*, 40, 724, 1976.
- [2] J. V. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Interscience Publishers, N. Y., 1970.
- [3] М. Б. Левин, А. С. Черкасов, В. И. Широков. *Опт. и спектр.*, 38, 150, 1975.
- [4] М. Б. Левин, А. С. Черкасов, В. И. Широков. *Опт. и спектр.*, 38, 595, 1975.

Поступило в Редакцию 28 мая 1975 г.

УДК 535.379

СМЕЩЕНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛСТИРИЛПИРАЗОЛИНА С АКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Л. М. Подгорная, В. П. Леонов и Р. Н. Нурмухаметов

В данной работе вместо обычно применяемых в электрохемилюминесцентных (ЭХЛ) системах нейтральных электролитов [1-4] был использован активный электролит тетрафенилборнатрий (ТФБН), который в полярных растворителях диссоциирует на ТФБ-

² При накачке фильтрованным светом генерационные свойства растворов при последовательном повторении импульсов облучения изменяются незначительно.

³ Ширина спектров генерации была наименьшей в случае сульфорозамина (2 нм) и наибольшей в случае 3-ацетиламино-6-амино-N-метилфталимида (14 нм). В таблице приведены значения длин волн, соответствующие срединам спектров, полученных при накачке через фильтр с добавками ДФБ ($\lambda_{r\phi}^D$) и без добавок ДФБ ($\lambda_{r\phi}$) в активные растворы.

и Na^+ . Переход к этому электролиту позволил получить ЭХЛ при возбуждении постоянным, однополярным импульсным или разнополярным напряжением в системах с активаторами: трифенилимидазол, 2-(0-оксифенил)-бензоксазол, 1,5-дифенил-3-(парахлорфенил)-пиразолин, 1,5-дифенил-3-стирилпиразолин (ДФСП). При этом интенсивность ЭХЛ превышала, а для ДФСР находилась на уровне интенсивности ЭХЛ этих активаторов в системах с нейтральным электролитом LiCl . В системах с электролитом ТФБН и активаторами антрацен, фенантрен, карбазол, стильбен, которые дают ЭХЛ при нейтральных электролитах [3], ЭХЛ не наблюдалась.

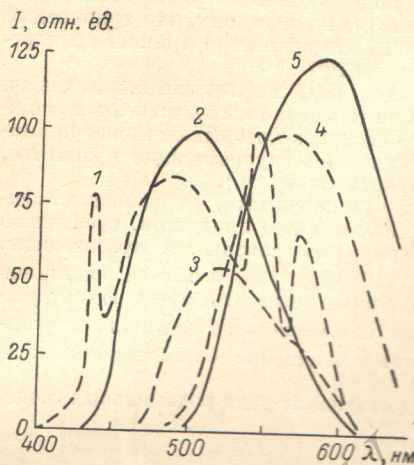
Более детально была исследована система с активатором ДФСР, в которой при изменении амплитуды возбуждающего напряжения или концентрации ТФБН наблюдалось значительное смещение спектров ЭХЛ. Исследование спектров ЭХЛ проводилось на системе, содержащей ДФСР сцинтилляционной чистоты $2 \cdot 10^{-1}$ М и ТФБН (ч. д. а.) $2 \cdot 10^{-1}$ М в очищенном фракционной перегонкой [5] диметилформамиде (ДМФ). Раствор заливался в ячейку с рабочим электродом из платиновой проволоки диаметром 0.8 мм и дополнительным электродом из платиновой пластинки.

После подключения к электродам постоянного напряжения плюсом на рабочий электрод на его поверхности появлялось яркое желто-зеленое свечение, которое медленно уменьшалось до определенного уровня с постепенным изменением цвета на оранжевый.

Вспышки ЭХЛ были стабильными, если возбуждение проводилось однополярными импульсами с амплитудой 2.5 В, частотой следования 10 Гц и длительностью 10 мс. Однако при увеличении длительности импульсов или частоты следования интенсивность вспышек уменьшалась. Более высокая интенсивность ЭХЛ достигается при возбуждении чередующимися положительными (1.5–5 В, 0.5 с) и отрицательными (1–3.5 В, 0.15 с) прямоугольными импульсами, при амплитуде отрицательного импульса, недостаточной для образования анион-радикала активатора.

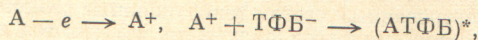
На рисунке приведены спектры ЭХЛ и флуоресценции ДФСР и ТФБН. Флуоресценция возбуждалась светом линии 366 нм ртутной лампы. При возбуждении разнополярными импульсами с указанными выше параметрами и амплитудой положительного импульса 2.2, 4 и 5 В максимумы спектров ЭХЛ расположены на 518, 564 и 590 нм соответственно. Спектр флуоресценции ТФБН при концентрации 10^{-3} М имеет четыре максимума на 437, 489, 544 и 572 нм. Повышение концентрации ТФБН до $2 \cdot 10^{-1}$ М ведет к возрастанию интенсивности флуоресценции в 86 раз. При этом спектр размывается и в нем остается только одна широкая полоса с максимумом на 489 нм. Спектр флуоресценции ДФСР при концентрации 10^{-3} М имеет максимум на 490 нм и существенно не меняется при повышении концентрации.

Спектры флуоресценции ТФБН (1), ДФСР (2) в диметилформамиде при концентрации 10^{-3} М. Спектры ЭХЛ ДФСР с электролитом ТФБН при их концентрациях по $2 \cdot 10^{-1}$ М и напряжении возбуждения: $V^- = 3.5$ В, $t^- = 0.15$ с, $t^+ = 0.5$ с, $V^+ = 2.2$ (3), 4 (4), 5 В (5).



Спектры ЭХЛ ДФСР зависят от концентрации ТФБН. При концентрации ТФБН $5 \cdot 10^{-1}$ М, ДФСР $2 \cdot 10^{-1}$ М и возбуждении ЭХЛ однополярными импульсами с амплитудой 2 и 5 В максимумы спектров ЭХЛ находятся на 592 и 616 нм. Снижение концентрации ТФБН до 10^{-1} М сопровождалось смещением максимумов спектров ЭХЛ на 518 и 538 нм при тех же возбуждающих напряжениях. Поскольку спектры ЭХЛ сдвинуты в красную область относительно основного максимума спектра флуоресценции ТФБН (489 нм) и спектра флуоресценции ДФСР, то можно предположить, что ответственными за появление ЭХЛ являются эксиплексы, образованные катион-радикалами ДФСР A^+ и ТФБ^- .

Электрохимическое поведение ДФСР и ТФБН $5 \cdot 10^{-3}$ М исследовалось на вращающемся дисковом платиновом электроде диаметром 1 мм с дополнительным электродом из платиновой пластинки площадью 1 см^2 в ДМФ на фоне 10^{-1} М LiClO_4 при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. На поляризационной кривой ДФСР имеется волна тока, соответствующая образованию A^+ при +0.65 В. Аналогичная волна тока, соответствующая реакции $\text{ТФБ}^- - e \rightarrow \text{ТФБ}$, наблюдается для ТФБН при +0.97 В. Появление ЭХЛ у поверхности положительного электрода можно объяснить следующей последовательностью реакции с образованием возбужденных эксиплексов:



В пользу образования эксиплексов свидетельствует то, что наиболее интенсивная ЭХЛ наблюдается при высоких концентрациях компонент, при которых обычно образуются димеры [6]. Энергия возбужденного димера всегда меньше энергии воз-

бужденных мономеров, из которых он состоит. Это условие выполняется в системах с активным электролитом.

Влияние амплитуды положительного импульса на спектры ЭХЛ ДФСР в системе с электролитом ТФБН обусловлено зависимостью приэлектродной концентрации и скорости миграции ТФБ⁻ к электроду от его потенциала. Вследствие этого может меняться вязкость раствора у поверхности электрода. На вискозиметре ВПЖ-4 при 20° С была измерена кинематическая вязкость растворов ТФБН 10⁻¹ и 5·10⁻¹ М в ДМФ. При этом вязкость составила соответственно 0.95 и 1.65 сантистокса. Как известно [7], повышение вязкости растворителя ведет к смещению спектров флуоресценции в синюю область. Это связано с зависимостью времени релаксации сольватных оболочек от вязкости растворителя. При повышении вязкости раствора неустойчивая сольватация за время пребывания эксиплекса в возбужденном состоянии не успевает перейти в устойчивую. Так как излучение эксиплекса происходит из промежуточных состояний между устойчивой и неустойчивой сольватацией, то разность энергий 0—0-переходов меняется.

Литература

- [1] D. L. Maricle, A. Maurer. J. Am. Chem. Soc., 89, 188, 1967.
- [2] A. I. Bard, K. S. V. Sathnam, S. B. Gruser, L. R. Faulkner. In «Fluorescence», G. G. Gnilbant, Ed. M. Dekker, New York, 1967.
- [3] T. M. Siegel, H. B. Mark. J. Am. Chem. Soc., 93, 6281, 1971.
- [4] И. Ф. Огороднейчук, В. П. Леонов, А. И. Бых. Сб. «Проблемы бионики». Изд. Харьковского ун-в., № 13, 82, 1974.
- [5] Общий практикум по органической химии под ред. А. Н. Коста. Изд. «Мир», М., 1965.
- [6] С. Паркер. Фотолуминесценция растворов. Изд. «Мир», М., 1972.
- [7] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.

Поступило в Редакцию 2 июня 1975 г.

УДК 539.194.01+621.373 : 535.06

ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ПОЛЕ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ

В. Л. Бахрах

Воздействие сильного ИК излучения ($\omega \approx \omega_{\text{vib}}$) на молекулы главным образом проявляется в различных многоквантовых процессах, связанных с колебательным возбуждением молекулы. При теоретическом изучении взаимодействия колебаний с полем явлением вращения пренебрегалось [1-5], потому что $\omega \gg \omega_{\text{rot}}$. При этом, как было показано в [6], учет влияния поля на вращение можно произвести путем введения некоторого эффективного потенциала, независимого от времени, что дает малые поправки к рассматриваемым процессам колебательного возбуждения. Однако этим методом нельзя пользоваться при $\omega \sim \omega_{\text{rot}} = \omega_0$.

Представляет интерес попытаться учесть воздействие поля на вращение молекулы в более широкой области частот ω . Очевидно, что излучение слабо влияет на вращательные состояния в тех случаях, когда частота поля ω сильно отличается от энергии рассматриваемых состояний: для нижних вращательных состояний $n \sim 1$ $\omega \gg \omega_0$; для высоковозбужденных уровней $n \gg 1$ $\omega \sim \omega_0$ (но $\omega \ll \omega_{\text{rot}}$).

В данной работе рассмотрена модельная задача о вращении жесткого двумерного ротатора радиуса r в циркулярно-поляризованном переменном поле. Такой задаче соответствует, например, воздействие электромагнитного излучения на свободно вращающуюся дипольную группу в сложной молекуле (например, группа CH_3 в молекуле $\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_3$).

Уравнение Шредингера для такой системы имеет вид

$$\left\{ -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + F \cos(\varphi - \omega t) \right\} \Psi = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi, \quad (1)$$

здесь и в дальнейшем $\hbar = m = 1$, $F = eEr$ (E — напряженность поля, er — дипольный момент ротатора, плоскости вращения E и ротатора совпадают). Функция $\Psi(\varphi, t)$ удовлетворяет условию периодичности $\Psi(\varphi + 2\pi, t) = \Psi(\varphi, t)$.

Делая подстановку

$$\Psi(\varphi, t) = f(\varphi, t) e^{i\omega r^2 \varphi - i\omega t} \quad (2)$$

и производя замену переменных

$$\varphi - \omega t = 2x, \quad \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{4} \frac{d^2}{dx^2}, \quad \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\omega}{2} \frac{d}{dx}, \quad f(\varphi, t) = f(x),$$