

**Зависимость относительных размеров и концентрации
рассеивающих центров от напряжения на ЖК-ячейке**

Напряжение, В	n	Разность фаз (рис. 1 работы [7])	$2r/\lambda$ (при $m = 1.05$)	$N \cdot 10^{-3}$, см ⁻³
18	-2.36	6.25	19.9	2.23
20	-1.96	6.06	19.3	2.36
22	-1.80	5.78	18.4	2.65
26	-1.73	5.69	18.1	3.13
30	-1.66	5.62	17.9	3.62

преломления «частицы» и среды), а значит, и об уменьшении размеров рассеивающих центров при увеличении напряжения на ЖК-ячейке (см. таблицу). Такое заключение находится в соответствии с теорией и экспериментальными данными по ДР, согласно которым при повышении напряжения на ячейке происходит все большее дробление жидкости ЖК на более мелкие турбулентные вихри [1, 2], число которых возрастает.

В связи с тем что число рассеивающих центров N связано с их эффективным радиусом r и коэффициентом эффективности рассеяния частицей K (ρ),

$$N = \frac{\tau}{\pi r^2 K (\rho)}, \quad (3)$$

то оно также может быть оценено для различных напряжений на ЖК-ячейке. Как видно из таблицы, N возрастает с увеличением напряжения, подаваемого на ячейку, что также находится в согласии с данными [1, 2].

Литература

- [1] И. Д. Самодурова, А. С. Сонин, А. Б. Успенский. *Опт. и спектр.*, 36, 1165, 1974.
- [2] И. Д. Самодурова, А. С. Сонин. *ФТТ*, 16, 255, 1974.
- [3] В. И. Кленни, С. Ю. Щёголев, В. И. Лаврушин. *Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем*. Изд. Саратовского ГУ, 1977.
- [4] К. С. Шифрин. *Рассеяние света в мутной среде*. Гостехтеориздат, М.—Л., 1951.
- [5] Г. Ван де Хюлст. *Рассеяние света малыми частицами*. ИЛ, М., 1961.
- [6] Н. Г. Хлебцов, С. Ю. Щёголев. *Опт. и спектр.*, 42, 956, 1152; 43, 151, 292, 1977.
- [7] С. Ю. Щёголев, В. И. Кленни. *Высокомолекул. соед.*, 13, 2809, 1971.

Поступило в Редакцию 18 января 1978 г.

УДК 535.371

**КОРОТКОВОЛНОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
РАСТВОРОВ РОДАМИНОВ**

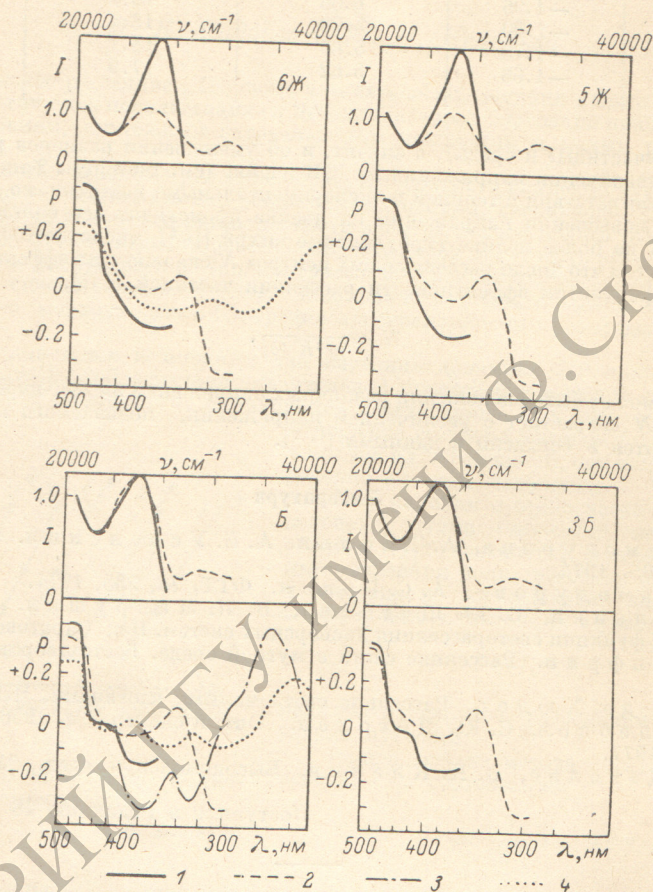
А. В. Аристов и В. С. Шевандин

В нашей предыдущей работе [1] сообщалось о коротковолновой люминесценции (КЛ) раствора родамина 6Ж в этаноле в спектральной области 300÷450 нм, возникающей при поглощении излучения с $\lambda_{\text{в}}=1060$ и 530 нм из первого синглет-возбужденного состояния (S_1) молекулы красителя. Было показано, что спектр и поляризация КЛ зависят от длины волны $\lambda_{\text{в}}$ возбуждающего ее излучения. В работе [2] исследована излучательная дезактивация высоких колебательных уровней состояния S_1 молекул родамина 6Ж. Так называемая горячая люминесценция в случае $\lambda_{\text{в}}=1060$ нм. В работе [3] сообщается о КЛ родаминов при двухступенчатом возбуждении квантами с $\lambda_{\text{в}}=450$ нм. Необходимость систематизации сведений по КЛ родаминов при двухступенчатом возбуждении послужила причиной более подробных исследований с привлечением большего числа красителей.

Нами исследована КЛ этанольных растворов родаминов 5Ж, 6Ж, Б и ЗБ концентрации $1.5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ при ее двухступенчатом возбуждении моноимпульсами излучения с $\lambda_{\text{в}}=1060$ и 530 нм по методике, описанной в работе [1]. Относительные квантовые выходы КЛ исследованных родаминов совпадают с точностью до 30%, а в абсолютной мере могут быть оценены в пределах $(1 \div 2) \cdot 10^{-5}$. Спектры квантовой интенсивности

(*I*) КЛ и степени ее поляризации (*P*) приведены на рисунке. Там же изображены поляризационные спектры родаминов [4]¹ и спектр поляризации КЛ родамина Б при возбуждении светом с $\lambda_b=450$ нм, приведенный в работе [3]. Авторы этой работы указывают, что спектр поляризации КЛ родамина 6Ж при $\lambda_b=450$ нм подобен одноименному спектру родамина Б.

Интерпретация результатов поляризационных исследований и сравнение их с данными работ [2-4] невозможны без знаний относительной ориентации дипольных моментов перехода, соответствующего поглощению излучения с длиной волны λ_b из



Спектры квантовой интенсивности (*I*) и степени поляризации (*P*) коротковолновой люминесценции родаминов 5Ж, 6Ж, Б и 3Б.

λ_b , нм: 1 — 1060, 2 — 530, 3 — 450, 4 — поляризационные спектры родаминов 6Ж и Б.

состояния S_1 ($S_1 \xrightarrow{\lambda_b} S_n$) и перехода $S_1 \rightarrow S_0$ (S_0 — основное, S_n — высокое возбужденное состояние молекулы). В случае $\lambda_b=1060$ нм применялся метод, указанный в работе [1], и установлено, что для исследованных родаминов дипольные моменты переходов $S_1 \xrightarrow{1060} S_n$ и $S_1 \rightarrow S_0$ параллельны. В случае $\lambda_b=450$ нм использовалась следующая схема. Известно [5], что в области $\lambda=450$ нм у родаминов существует полоса поглощения из состояния S_1 с сечением $\sim 10^{-16}$ см². Способом, указанным в работе [1], достигалась анизотропия в распределении дипольных моментов перехода $S_1 \rightarrow S_0$. Анизотропный ансамбль возбужденных молекул зондировался по схеме, приведенной в работе [5] линейно поляризованным светом как в области усиления (переход $S_1 \rightarrow S_0$), так в области наведенного поглощения (переход $S_1 \rightarrow S_n$). Оказалось, что отношение коэффициентов усиления для двух ортогональных направлений поляризации зондирующего луча равно 2, а отношение коэффициентов поглощения в области $\lambda_b=450$ нм составляет $1.6 \div 1.8$. Из этого следует, что дипольные моменты переходов $S_1 \xrightarrow{450} S_n$ и $S_1 \rightarrow S_0$ приблизительно совпадают по направлению.

¹ Поляризационные спектры родаминов в [4] измерялись по поперечной схеме наблюдения люминесценции при ее возбуждении неполяризованным светом.

Анализ сведений, приведенных на рисунке, показывает, что КЛ характеризуется следующими общими для всех родаминов свойствами.

1. При поглощении излучения с $\lambda_b=1060$ и 530 нм молекулами в состоянии S_1 спектры КЛ в диапазоне $450\div 480$ нм не зависят от значения λ_b . Обнаружено также, что интенсивность КЛ в области $\lambda=480$ нм пропорциональна произведению интенсивности возбуждающего ее потока на сечение поглощения из состояния S_1 . Это послужило основанием для нормировки всех спектров КЛ к интенсивности свечения с $\lambda=480$ нм. Степень поляризации КЛ в указанном диапазоне практически совпадает с одноименной величиной в поляризационных спектрах. Авторы работы [2] интерпретировали длинноволновую область КЛ при поглощении молекулами в состоянии S_1 излучения с $\lambda_b=1060$ нм как горячую люминесценцию с верхних колебательных уровней состояния S_1 . Установленная нами параллельность дипольных моментов переходов $S_1 \xrightarrow{1060} S_n$ и $S_1 \rightarrow S_0$ подтверждает такую интерпретацию. Практическое совпадение степени поляризации КЛ в диапазоне $\lambda=450\div 480$ нм при ее возбуждении излучением с $\lambda_b=1060$ и 530 нм свидетельствует о параллельности дипольных моментов переходов $S_1 \xrightarrow{1060} S_n$ и $S_1 \xrightarrow{530} S_n$, что корректирует сделанное нами ранее [1] предположение об их непараллельности.

2. Спектр поляризации КЛ при $\lambda_b=1060$ и 450 нм совпадает по форме с поляризационным спектром, смещенным влево по шкале частот на величину стокового сдвига (~ 2000 см⁻¹). Учитывая также параллельность дипольных моментов переходов $S_1 \xrightarrow{1060} S_n$, $S_1 \xrightarrow{450} S_n$ и $S_1 \rightarrow S_0$, можно сделать вывод, что наблюдаемая в этих случаях КЛ обусловлена переходами из тех высоких синглетных возбужденных состояний молекул родаминов, которые проявляются в обычном спектре поглощения из состояния S_0 .

Спектр поляризации КЛ при $\lambda_b=530$ нм заметно отличается от поляризационного спектра на всем его протяжении, кроме диапазона $450\div 480$ нм. Такое различие могло бы послужить основанием для предположения о люминесценции ассоциатов молекул и фотопродуктов. Для проверки этого предположения сравнивалась КЛ родамина 6Ж в этаноле, ацетоне и водно-мицеллярном растворе, а также при варьировании концентрации красителя от 1.5 до $6 \cdot 10^{16}$ см⁻³ в этаноле. Оказалось, что поляризационные характеристики КЛ не зависят от изменения условий опыта, а спектральный ход интенсивности претерпевает лишь небольшие изменения. В частности, в водно-мицеллярном растворе несколько возрастает максимум излучения в области $\lambda=310$ нм. Следовательно, КЛ при возбуждении светом с $\lambda_b=530$ нм, так же как и при других значениях λ_b , обусловлена переходами с высоких синглетных возбужденных уровней молекул родаминов.

3. Нетрудно видеть, что форма спектров интенсивности КЛ в гораздо меньшей степени зависит от значения λ_b (особенно у родаминов Б и 3Б), чем форма спектров поляризации. Следовательно, в общем случае КЛ в каждой сравнительно узкой спектральной области необходимо рассматривать как суперпозицию свечений в результате дезактивации нескольких близких по энергии состояний с существенно разными направлениями дипольных моментов переходов в основное состояние. Степень поляризации КЛ соответственно определяется соотношением интенсивностей этих свечений. Так, например, в области $\lambda=380$ нм степень поляризации КЛ изменяется от -0.33 до -0.15 и далее до 0 при изменении значения λ_b , соответственно от 450 до 1060 нм и далее до 530 нм. Аналогичный случай наблюдается в области $\lambda=300$ нм при переходе от $\lambda_b=530$ нм ($P=-0.33$) к $\lambda_b=450$ нм ($P \sim 0$). Это явление можно объяснить тем, что в зависимости от значения λ_b меняется заселенность высоких возбужденных состояний, регулируемая правилами отбора для переходов из состояния S_1 и для безызлучательных переходов в процессе внутренней конверсии. Если степень поляризации принимает предельное значение $P=-0.33$, то КЛ представлена излучательной дезактивацией только одного возбужденного состояния.

Литература

- [1] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. Опт. и спектр., 44, 473, 1978.
- [2] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 43, 1184, 1977.
- [3] H.-B. Lin, M. R. Torp. Chem. Phys. Lett., 47, 442, 1977.
- [4] П. П. Феofilов. Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 317, 1945.
- [5] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. Опт. и спектр., 43, 228, 1977.

Поступило в Редакцию 18 января 1978 г.