

УШИРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ
СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Ю. Т. Мазуренко

На основе модельных представлений рассмотрены статистические особенности диполь-дипольных взаимодействий в полярных жидкостях, приводящие к уширению электронных спектров сложных молекул. Определены величины уширения. Рассмотрены проявления неоднородного уширения спектров в виде своеобразных спектроскопических особенностей люминесценции вязких растворов.

1. Влияние межмолекулярных взаимодействий на положение электронных спектров растворов сложных молекул изучалось в большом числе работ теоретически и экспериментально [1-8]. Если отсутствуют или слабо проявляются взаимодействия квазихимического типа, то определяющую роль в смещении спектра играют диполь-дипольные межмолекулярные взаимодействия. Существующие теории позволяют в этом случае количественно описать наблюдаемые на опыте спектральные сдвиги. Однако при исследовании вязких растворов в условиях, когда время ориентационной релаксации молекул растворителя превышает длительность люминесценции, дополнительно к сдвигу спектров наблюдаются более тонкие спектроскопические проявления диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий. Сюда относится нарушение универсального соотношения [6-11] спектров поглощения и люминесценции [12-17], а также зависимость спектрального состава свечения от длины волны возбуждающего света [18]. Эти эффекты связываются в литературе с неравновесностью взаимодействия возбужденной молекулы растворенного вещества с окружением [14, 16-18]. Соображения о неравновесности ориентационного состояния окружения, как причине нарушения универсального соотношения, высказаны в работе [14]. Авторы [18] при объяснении обнаруженной ими зависимости спектра люминесценции от частоты возбуждения показали, кроме того, существенность учета статистических особенностей взаимодействия молекулы с окружением и возникающего при этом неоднородного уширения спектров, а также рассмотрели модель уширения, предполагающую существование центров двух типов в растворе.

В настоящей работе с помощью модельных представлений о взаимодействии в жидкости последовательно рассмотрены статистические явления при взаимодействии молекулы с полярным растворителем, возникающее при этом уширение спектров растворов, а также проявления уширения спектров в виде отмеченных выше особенностей люминесценции вязких растворов.

2. При «статистическом» подходе к проблеме уширения линий в газах (см. [19]) уширенная линия рассматривается, как набор различных образом смещенных узких линий, принадлежащих центрам с различным пространственным расположением окружающих их молекул. Непосредственное применение подобного метода к случаю жидкой фазы наталкивается на существенные трудности. Эти трудности, однако, можно обойти, описывая взаимодействие в жидкости с помощью модельных представлений.

Как известно, при объяснении спектральных сдвигов в растворах [1-8] успешно используется модель Онзагера, согласно которой диполь-ди-

польное взаимодействие в жидкости описывается как взаимодействие точечного диполя, расположенного в центре вакуумной «молекулярной» полости, с окружающим эту полость бесструктурным диэлектриком [20]. Электрическое поле окружения, действующее на молекулу (реактивное поле), при этом определяется в результате расчета чисто макроскопическим методом и поэтому имеет единственное точное значение.

Рассмотрим, каким образом следует углубить понимание этой «макроскопической» модели, чтобы иметь возможность учитывать в ее рамках также и статистические особенности взаимодействия. Как известно, «точные» значения макроскопических характеристик системы в более широком статистическом смысле следует понимать лишь как наиболее вероятные величины, окруженные набором величин, менее вероятных. Степень статистического разброса характеристик макроскопической системы при этом может быть определена с помощью теории термодинамических флуктуаций, которую, в частности, можно применить и к системе, являющейся моделью Онзагера. Такой подход позволяет определить статистические особенности молекулярных взаимодействий, не раскрывая явным образом молекулярной структуры окружения. При этом теория уширения спектров в растворе оказывается закономерным развитием существующих теорий влияния растворителя на положение спектров.¹

Возможные ограничения такого подхода связаны с тем, что теория флуктуаций, вообще говоря, применима к системам, имеющим не слишком малые размеры. Нетрудно заметить, однако, что это ограничение является еще более жестким при «обычном» применении модели Онзагера, когда вообще не учитываются статистические особенности. По этой причине можно считать, что успешность применения модели для описания сдвигов спектров в известном смысле гарантирует ее работоспособность и при определении уширений.

3. Согласно модели Онзагера, в результате поляризации окружения полем молекулы в центре сферической полости устанавливается реактивное поле $\bar{\mathbf{R}}$.

$$\bar{\mathbf{R}} = f(\epsilon_0) \boldsymbol{\mu}, \quad (1)$$

где

$$f(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{1}{a^3}, \quad (2)$$

ϵ — диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — статическое значение ϵ , α — поляризуемость молекулы (здесь и далее предполагается чисто электронной и изотропной), $\boldsymbol{\mu}$ — дипольный момент молекулы, равный с учетом ее поляризации

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}^0 + \alpha \bar{\mathbf{R}}, \quad (3)$$

$\boldsymbol{\mu}^0$ — собственный дипольный момент свободной молекулы. С учетом (3)

$$\bar{\mathbf{R}} = \frac{f(\epsilon_0) \boldsymbol{\mu}^0}{1 - f(\epsilon_0) \alpha} = K(\epsilon_0) \boldsymbol{\mu}^0. \quad (4)$$

Свободная энергия системы молекула—растворитель [6, 7, 20] может быть определена через работу, производимую в квазистатическом процессе изменения собственного дипольного момента молекулы от нуля до $\boldsymbol{\mu}^0$ [8]

$$\bar{W} = - \int_0^{\boldsymbol{\mu}^0} \bar{\mathbf{R}}(\boldsymbol{\mu}^0) d\boldsymbol{\mu}^0 = - \frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}^0 \bar{\mathbf{R}}. \quad (5)$$

В соответствии с вышеизложенным величины \bar{W} и \mathbf{R} являются статистическими средними. Вследствие ориентационного теплового движения диполей растворителя конфигурация окружения и, следовательно, поле \mathbf{R}

¹ Модель Онзагера при несколько отличающемся обосновании ранее была использована авторами [23] для описания уширения линий в растворах, вызванного флуктуациями плотности растворителя. Эта часть уширения здесь не рассматривается.

будут различными как во времени для единичного центра, так и в пределах ансамбля центров для одного и того же раствора. Ориентационное движение диполей растворителя в рамках применяемой модели представляется в виде флуктуирующих спонтанных поляризации диэлектрика. Из всех возможных спонтанных поляризаций окружения для нас существенны лишь те, которые приводят к изменению действующего на молекулу поля \mathbf{R} . По этой причине величину \mathbf{R} целесообразно выбрать в качестве параметра, характеризующего состояние флуктуирующей системы. Согласно классической теории флуктуаций, вероятность состояния, характеризованного параметром β , определяется выражением [21, 22]

$$\Phi(\beta) d\beta \sim \exp\left[-\frac{W(\beta)}{kT}\right] d\beta, \quad (6)$$

где $W(\beta)$ — минимальная работа, совершаемая в квазистатическом процессе при переходе из наиболее вероятного состояния в состояние β . Параметр β должен иметь смысл координаты. Этому требованию удовлетворяют компоненты R_x, R_y, R_z поля \mathbf{R} , пропорциональные поляризации диэлектрика.

Прежде чем производить вычисления по (6), заметим, что флуктуации \mathbf{R} , связанные с электронной поляризацией среды и молекулы должны быть исключены из рассмотрения, во-первых, как не принадлежащие к классическим и, во-вторых, как более «быстрые», чем частоты исследуемых электронных переходов в молекуле растворенного вещества.

С учетом этого замечания определим работу $W(\beta)$ следующим образом. Введем в центр полости вспомогательный фиктивный диполь \mathbf{m} , направленный по l -той оси, изменяя его величину от нуля до некоторого значения \mathbf{m}^* квазистатически. При этом будет совершена работа [ср. с (5)]

$$W^{(1)} = - \int_0^{\mathbf{m}^*} \mathbf{R} d\mathbf{m} = -\bar{R}_l \mathbf{m}^* - K(\epsilon_0) \frac{(\mathbf{m}^*)^2}{2}, \quad (7)$$

где \mathbf{m} — текущее значение фиктивного момента. Проведем обратное изменение \mathbf{m} от \mathbf{m}^* до нуля квазистатически по отношению к электронной поляризации, но достаточно быстро по отношению к ориентационной поляризации, чтобы последняя не могла измениться. При этом поле R_l должно изменяться по закону

$$R_l = [\bar{R}_l + K(\epsilon_0) \mathbf{m}^*] - (\mathbf{m} - \mathbf{m}^*) K(n^2). \quad (8)$$

Переменный член в (8) содержит функцию $K(n^2)$ для диэлектрической проницаемости ($\epsilon_\infty = n^2$) в оптической области частот, что и означает учет изменения только электронной поляризации [8]. Работа, затраченная в обратном процессе, равна

$$W^{(2)} = - \int_{\mathbf{m}^*}^0 \mathbf{R} d\mathbf{m} = \bar{R}_l \mathbf{m}^* + K(\epsilon_0) (\mathbf{m}^*)^2 - K(n^2) \frac{(\mathbf{m}^*)^2}{2}. \quad (9)$$

В результате рассмотренных воздействий система приведена из наиболее вероятного состояния в состояние, характеризованное некоторым флуктуационным значением поля R_l . При этом была затрачена работа

$$W_l = W^{(1)} + W^{(2)} = \frac{(R_l - \bar{R}_l)^2}{2 [K(\epsilon_0) - K(n^2)]}. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (6), при $\beta = R_l$ получим вероятность флуктуации R_l . Учитывая, что в рамках модели три ортогональных направления флуктуационного поля независимы, можно провести рассмотренную процедуру

для всех трех осей. Перемножая далее выражения типа (6), нетрудно получить вероятность флуктуационного значения вектора \mathbf{R}

$$\Phi(\mathbf{R}) dV_R \sim \exp \left\{ -\frac{(\mathbf{R} - \bar{\mathbf{R}})^2}{2 [K(\epsilon_0) - K(n^2)] kT} \right\} dV_R, \quad (11)$$

где dV_R — элемент объема в пространстве вектора \mathbf{R} .

4. Как показано в [8], смещение электронного спектра раствора, соответствующего переходу $i \rightarrow k$, при котором дипольный момент изменяется от μ_i^0 до μ_k^0 , может быть определено из следующего выражения:

$$\xi - \xi_p = \pm \frac{1}{h} \left[\mathbf{R}_i (\mu_k^0 - \mu_i^0) + \frac{(\mu_k^0 - \mu_i^0)^2}{2} K(n^2) \right] + \Delta \xi_d, \quad (12)$$

где знак плюс относится к поглощению, минус — к излучению, ξ_p и ξ — положения спектров свободной молекулы и молекулы в растворе, ξ_d — сдвиг, обусловленный дисперсионными взаимодействиями, явное выражение для которого здесь не существенно.

В работе [8] под \mathbf{R}_i фактически понималось его среднее значение. Формула (12), однако, полностью сохраняет свой смысл, если под \mathbf{R}_i понимать флуктуирующую величину. Из (11) и (12) следует, что спектральный сдвиг распределен статистически, что и приводит к уширению спектра. Определим функцию уширения $\varphi(\xi)$ как величину, пропорциональную количеству центров раствора, спектр которых занимает положение в пределах от ξ до $\xi + d\xi$. Тогда из (11) и (12)

$$\varphi(\xi) d\xi \sim \exp \left\{ -\frac{h^2 (\xi - \bar{\xi})^2}{2 [K(\epsilon_0) - K(n^2)] (\mu_i^0 - \mu_k^0)^2 kT} \right\} d\xi, \quad (13)$$

где $\bar{\xi}$ — положение спектра, соответствующее среднему смещению, т. е. случаю $\mathbf{R}_i = \bar{\mathbf{R}}_i$ [8]. Выражение (13) справедливо в равной степени для поглощения и люминесценции при условии, что в исходных состояниях взаимодействие с растворителем является равновесным (ориентационная релаксация осуществляется полностью). Учитывая (12), $\varphi(\xi)$ можно переписать в виде, содержащем спектроскопически определяемые параметры

$$\varphi(\xi) \sim \exp \left\{ -\frac{h (\xi - \bar{\xi})^2}{2 \xi_{st} kT} \right\}, \quad (14)$$

где $\xi_{st} = (\bar{\xi}^a - \bar{\xi}^f) - (\xi_p^a - \xi_p^f)$ — увеличение стоксова сдвига при растворении (индексы a и f обозначают поглощение и люминесценцию). Из (14) следует простое соотношение для среднеквадратичного уширения $\delta^2 = (\xi - \bar{\xi})^2$.

$$\delta^2 = \frac{\xi_{st} kT}{h}. \quad (15)$$

Это соотношение позволяет непосредственно оценить типичные значения уширений. Выбирая типичное значение ξ_{st} для дипольных ароматических молекул в полярных растворителях равным 2000 см^{-1} , получим при комнатной температуре $\delta = 600 \text{ см}^{-1}$, или полуширину 1500 см^{-1} .

Рассмотрим кратко случай, когда неполярная молекула окружена полярной средой. Здесь становится существенным учет изменения полярности молекулы при квантовом переходе. Среднее значение поля \mathbf{R} для неполярной молекулы, согласно (4), равно нулю, поэтому с точки зрения обычной теории влияния растворителя [4-8] ориентационно-индукционные взаимодействия и соответствующие спектральные сдвиги отсутствуют. Флуктуационное поле, однако, продолжает существовать, причем, как видно из (11), его среднеквадратичное значение отличается от нуля. Это приводит к тому, что энергия взаимодействия, пропорциональная в данном случае R^2 , в среднем также отличается от нуля.

Расчет, основанный на использовании (11) и применении методов работы [6] для вычисления сдвигов при $\mu_e^0 = \mu_g^0 = 0$, $R \neq 0$, $\alpha_e \neq \alpha_g$, приводит к следующим функциям уширения:

$$\varphi^{a(f)}(\xi) \sim |\xi - \xi_0|^{1/2} \exp \left\{ - \frac{\hbar [1 - f(n^2) \alpha_{e(g)}] |1 - f(\varepsilon_0) \alpha_{g(e)}| |\xi - \xi_0|}{|\alpha_g - \alpha_e| [f(\varepsilon_0) - f(n^2)] kT} \right\}, \quad (16)$$

при $\frac{\xi - \xi_0}{\alpha_g - \alpha_e} > 0$; $\varphi^{a(f)}(\xi) = 0$ при $\frac{\xi - \xi_0}{\alpha_g - \alpha_e} < 0$, где α_g , α_e — поляризуемости в основном и возбужденном состояниях, ξ_0 — соответствует $R = \bar{R} = 0$, т. е. отсутствию ориентационно-индукционного сдвига. Формула (16) справедлива для поглощения и излучения (в последнем случае берутся индексы g, e , стоящие в скобках). Как видно из (16), уширение несимметрично, что приводит в среднем к небольшому сдвигу полос, разному для поглощения и излучения

$$\overline{(\xi^{a(f)} - \xi_0^{a(f)})} = \frac{3}{2} \frac{(\alpha_g - \alpha_e) [f(\varepsilon_0) - f(n^2)] kT}{\hbar [1 - f(n^2) \alpha_{e(g)}] [1 - f(\varepsilon_0) \alpha_{g(e)}]}. \quad (17)$$

Среднеквадратичное уширение равно

$$(\delta^{a(f)})^2 = \frac{3}{2} \frac{(\alpha_g - \alpha_e)^2 [f(\varepsilon_0) - f(n^2)]^2 kT^2}{\hbar^2 [1 - f(n^2) \alpha_{e(g)}]^2 [1 - f(\varepsilon_0) \alpha_{g(e)}]^2}. \quad (18)$$

Из (17) и (18) следует простое соотношение

$$\delta^{a(f)} = \frac{\xi_{st} kT}{\hbar}, \quad (19)$$

где ξ_{st} — увеличение стока сдвига в растворе.

5. Собственная ширина электронной полосы молекул сложных ароматических соединений по порядку величины сопоставима с приведенной выше оценкой уширения в растворе. Поэтому для определения контура полосы в растворе необходимо одновременно учитывать оба вида уширения — внутри- и межмолекулярное. Введем неуширенные спектры поглощения и люминесценции отдельных центров раствора g^a ($\nu - \xi^a$) и g^f ($\nu - \xi^f$), в которых ξ^a и ξ^f — положения частот чисто электронных переходов. Для одного и того же центра $\xi^a = \xi^f$. Будем считать, что взаимодействие в растворе проявляется спектроскопически в виде смещения частот ξ^a и ξ^f , отождествляя их с введенными выше частотами ξ . Чтобы исключить влияние частотных коэффициентов на форму спектров при их смещении, функции g^a и g^f для дипольно-разрешенных переходов должны быть спектральной плотностью дипольного момента перехода [24].

В возбужденном состоянии тепловое равновесие колебательной системы молекулы в растворе устанавливается за время меньшее, чем длительность свечения, в основном состоянии такое равновесие также существует, поэтому форма спектров g^a и g^f при данной температуре не зависит от абсолютного значения ξ^a и ξ^f . Из тех же соображений следует, что при совпадающих частотах ξ^a и ξ^f (т. е. для одного и того же центра) должно выполняться универсальное соотношение

$$\frac{g^f(\nu - \xi^f)}{g^a(\nu - \xi^a)} \sim \exp \left[- \frac{\hbar(\nu - \xi^f, a)}{kT} \right]. \quad (20)$$

Наблюдаемые на опыте спектры раствора $G(\nu)$ теперь могут быть представлены в виде суперпозиции спектров $g(\nu - \xi)$, сдвиг и интенсивность которых определяются функцией уширения $\varphi(\xi)$

$$G^{a(f)}(\nu) = \int \varphi(\xi) g^{a(f)}(\nu - \xi) d\xi. \quad (21)$$

Нетрудно получить соотношение для средней частоты $\bar{\nu}$ спектра раствора

$$\bar{\nu}^{a(f)} = \int \nu G^{a(f)}(\nu) d\nu = \sqrt{\nu - \xi^{a(f)}} + \xi^{a(f)}. \quad (22)$$

Сдвиг спектра под влиянием растворителя целиком содержится во втором слагаемом (22), которое является средней частотой функции уширения $\varphi(\xi)$.

При дальнейшем рассмотрении выделим два предельных случая: случай, когда время ориентационной релаксации растворителя (точнее время релаксации реактивного поля τ_R [8]) существенно меньше длительности люминесценции τ_f , благодаря чему осуществляется полное равновесие во взаимодействии возбужденной молекулы со средой, и противоположный предельный случай жестких растворов, когда за время τ_f ориентационная релаксация не успевает произойти, и молекула излучает в неравновесных условиях ($\tau_R \gg \tau_f$).

При $\tau_R \ll \tau_f$ в (21), (22) входят функции уширения (13), либо (16), полученные для равновесных условий. Если $\alpha_e = \alpha_g$, то сдвиг средней частоты спектров, как это следует из (22) и (13), соответствует результату расчетов, не учитывающих уширение. При $\alpha_e \neq \alpha_g$ несимметричное уширение вносит дополнительный сдвиг средней частоты, не учитываемый обычной теорией.

При $\tau_R \ll \tau_f$ исходные условия поглощения и излучения равновесны, поэтому для спектров раствора $G^a(\nu)$ и $G^f(\nu)$ следует ожидать соблюдения универсального соотношения. Действительно, используя (20), (21) и (13) либо (16), можно получить

$$\frac{G^f(\nu)}{G^a(\nu)} \sim \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (23)$$

Перейдем к более сложному случаю $\tau_R \gg \tau_f$. Вследствие затрудненной ориентационной релаксации молекул растворителя равновесное состояние взаимодействия возбужденных молекул со средой не успевает установиться. В этих условиях сдвиг и уширение спектра люминесценции определяются набором ориентационных конфигураций растворителя, характерных для основного состояния. Поскольку распределение конфигураций для основного состояния $\Phi(R_g)$ проявляется в спектре поглощения в виде его неоднородного уширения, поглощение монохроматического света приведет, вообще говоря, к селективному переносу $\Phi(R_g)$ в возбужденное состояние, разному для разных частот возбуждения. Это означает, что спектр люминесценции должен зависеть от частоты возбуждающего света (ср. с [18]).

Рассмотрим вначале сдвиг спектра люминесценции для отдельного центра, характеризуемого полем R_g в основном состоянии. В возбужденном состоянии при $\tau_R \gg \tau_f$ и $\alpha_e = \alpha_g$ поле R_e равно [8]

$$R_e = R_g + K(n^2)(\mu_e^0 - \mu_g^0) \quad (24)$$

(т. е. изменилась только электронная составляющая поляризации среды). Подставляя R_e и R_g в (12) с учетом (24), получим для поглощения и люминесценции любого центра одинаковый сдвиг, т. е.

$$\xi^a = \xi^f \quad \text{при} \quad \tau_R \gg \tau_f. \quad (25)$$

То же самое можно получить и для случая $\alpha_e \neq \alpha_g$. В более общем смысле (25) является следствием отсутствия тепловых потерь для окружения (релаксации) в цикле поглощение—излучение (ср. с [4-8]).

Выделим для основного состояния все те центры, которым соответствует положение полосы поглощения в пределах от ξ до $\xi + d\xi$. По смыслу функции уширения их количество пропорционально $\varphi^a(\xi) d\xi$. При поглощении монохроматического света с частотой ν_{ex} из количества центров $\varphi^a(\xi) d\xi$ в процесс возбуждения будет вовлечено количество центров, пропорциональное $\varphi^a(\xi) g^a(\nu_{ex} - \xi) d\xi$. Поскольку для любого центра $\xi^a = \xi^f$, эта последняя функция и является функцией уширения для излучения

$$\varphi^f(\xi) \sim \varphi^a(\xi) g^a(\nu_{ex} - \xi) \quad \text{при} \quad \tau_R \gg \tau_f. \quad (26)$$

Пусть возбуждение осуществляется светом с равномерным спектральным распределением в пределах полосы поглощения («белый свет»). Тогда из (26) следует

$$\varphi^f(\xi) = \varphi^a(\xi). \quad (27)$$

Спектр $G^f(\nu)$ и его средняя частота $\bar{\nu}^f$ теперь могут быть определены из (26) и (27) с помощью (21), (22). При возбуждении «белым светом» сдвиги спектров поглощения и люминесценции (их средних частот) равны. То же самое приближенно верно и при возбуждении монохроматическим светом в области максимума полосы поглощения. Эти результаты соответствуют выводу теорий, не учитывающих уширения, уточняя их применимость в смысле условий возбуждения. В общем случае, согласно (26), $\varphi^f(\xi)$ может быть сильно деформировано по сравнению с $\varphi^a(\xi)$, что приведет к изменению формы и сдвигу полосы люминесценции.

Чтобы получить более подробные выводы о спектроскопических особенностях люминесценции при $\tau_R \gg \tau_f$, необходимо знать функции $g^a(\nu - \xi)$ и $g^f(\nu - \xi)$, конкретный вид которых, вообще говоря, зависит от типа исследуемых объектов. Мы рассмотрим приближенно наиболее характерные закономерности для большого класса сложных молекул, обладающих широкими бесструктурными полосами поглощения и излучения. Представим в этом случае $g^a(\nu - \xi)$ и $g^f(\nu - \xi)$ гауссовыми кривыми

$$g^a(\nu - \xi) \sim \exp\left[-\frac{(\nu - \xi - h\Delta^2/kT)^2}{2\Delta^2}\right], \quad (28)$$

$$g^f(\nu - \xi) \sim \exp\left[-\frac{(\nu - \xi + h\Delta^2/kT)^2}{2\Delta^2}\right], \quad (29)$$

где Δ — ширина полос (Δ^2 — дисперсия функций g). Функции (28) и (29) выбраны так, чтобы удовлетворить универсальному соотношению (20).

Расчеты, проведенные для случая $\alpha = \alpha_e$ с помощью (13) (21), (22), (26), показывают, что спектры раствора $G^a(\nu)$ и $G^f(\nu)$ также имеют гауссову форму, причем ширина спектра поглощения и спектра люминесценции при возбуждении «белым светом» равна $\sqrt{\Delta^2 + \delta^2}$. При возбуждении монохроматическим светом любой частоты ширина спектра люминесценции равна $\Delta \sqrt{(2\delta^2 + \Delta^2)/(\Delta^2 + \delta^2)}$. В этом случае при возрастании δ спектр уширяется не более чем в $\sqrt{2}$ раз.

Зависимость средней частоты спектра люминесценции $\bar{\nu}^f$ от частоты возбуждения подчиняется соотношению

$$\bar{\nu}_0^f - \bar{\nu}^f = \frac{\delta^2}{\delta^2 + \Delta^2} (\bar{\nu}^a - \nu_{ex}), \quad (30)$$

где $\bar{\nu}_0^f$ — средняя частота при возбуждении «белым светом» либо в максимуме полосы поглощения $\bar{\nu}^a$. Тожественная запись (30) через более удобные для сопоставления с опытом величины имеет вид

$$\frac{\bar{\nu}_0^f - \bar{\nu}^f}{\bar{\nu}_0^f - \bar{\nu}_\infty^f} = \frac{\bar{\nu}^a - \nu_{ex}}{\bar{\nu}^a - \bar{\nu}_\infty^f}, \quad (31)$$

где $\bar{\nu}_\infty^f$ — положение, которое занимал бы спектр люминесценции в случае полной релаксации окружения (может быть определено из температурной зависимости $\bar{\nu}^f$ [8]).

Сопоставим выражение (31) с экспериментальными данными работы [18] для охлажденных ($\tau_R \gg \tau_f$) растворов производных фталимида в глицерине. При обработке этих результатов ($\bar{\nu}_\infty^f$ оценивалось по спектру при комнатной температуре) получены следующие значения соответственно левых и правых частей (31): 3-аминофталимид — ≈ 0.7 и 0.67 ; 3,6-диаминофталимид — ≈ 0.5 и 0.67 ; 4-моно-метиламино-*N*-метилфталимид — 0.70 и 0.73 .

Хотя из (31) следует линейная зависимость $\bar{\nu}^f$ от ν_{ex} для всей полосы поглощения, в работе [18] отмечаются сдвиги полосы люминесценции лишь для случая возбуждения на длинноволновом крыле спектра поглощения. Это несоответствие связано с несовершенством гауссовой аппроксимации, которая не учитывает асимметрию реальных полос. Если предположить,

что $\delta^2 < \Delta^2$, то $g^a(\nu_{\text{ex}} - \xi)$ вблизи $\xi = \nu_{\text{ex}}$ может быть аппроксимировано экспонентой. При этом из (26), (21), (22) следует для полос любой формы

$$\bar{\nu}_0^f - \bar{\nu}^f \approx \frac{kT}{h} (\bar{\nu}_0^f - \bar{\nu}_\infty^f) (d \ln G^a(\nu)/d\nu)_{\nu=\nu_{\text{ex}}} \quad (32)$$

Это выражение показывает, что сдвиг $\bar{\nu}^f$ тем значительней, чем резче спектральная зависимость поглощения вблизи ν_{ex} . Существенные сдвиги $\bar{\nu}^f$ должны, следовательно, наблюдаться именно при возбуждении на длинноволновом, более крутом [25] крыле низкочастотной полосы поглощения, что соответствует данным работы [18]. Вместе с тем (32) не исключает более слабый «синий» сдвиг полосы люминесценции при возбуждении на коротковолновом крыле, равно как и сдвиги при возбуждении в высокочастотных полосах.

Перейдем к вопросу о применении универсального соотношения к случаю вязких растворов. При $\tau_R \gg \tau_f$ исходные условия излучения являются существенно неравновесными. Используя (11) и (24), можно убедиться, что при $\mu_g^0 \neq \mu_g^0$ распределение конфигураций окружения для возбужденного состояния $\Phi(R)$ не соответствует ни температуре опыта, ни любой другой температуре. Распределение возбужденных молекул по их колебательным уровням при быстрой колебательной релаксации соответствует температуре опыта. Поскольку на форму спектра влияют оба указанных распределения, нет оснований характеризовать спектр люминесценции или излучающие молекулы ни температурой опыта, ни эффективной температурой.

В эксперименте универсальное соотношение для вязких растворов не соблюдается, однако выполняется следующее соотношение [14, 16, 17]:

$$\frac{G^f(\nu)}{G^a(\nu)} \sim \exp\left(-\frac{h\nu}{kT_1}\right), \quad (33)$$

где T_1 — величина, значительно превышающая температуру опыта T . Из приведенных выше соображений вытекает, что экспериментальный результат (33) не следует переоценивать, придавая величине T_1 смысл температуры. Из (26), (21), (13) при произвольных функциях g^a и g^f не могут быть получены (23) и (33). Выражение вида (33), однако, можно вывести в частном случае гауссовой аппроксимации спектров [экспериментальный результат (33) также относится к полосам, имеющим колоколообразный вид]. При этом T_1 можно ввести как формальный параметр, определяемый для случая возбуждения белым светом соотношением

$$\frac{T_1}{T} = \frac{\delta^2 + \Delta^2}{\Delta^2} = \frac{\bar{\nu}^a - \bar{\nu}_\infty^f}{\bar{\nu}^a - \bar{\nu}_0^f}. \quad (34)$$

Это соотношение можно сопоставить с экспериментальными данными работ [14, 17] для растворов в пропаноле 3-аминофталимида ($T=413^\circ \text{K}$) и 4-амино-N-метилфталимида ($T=143^\circ \text{K}$). При сопоставлении были использованы только спектроскопические результаты, причем значения $\bar{\nu}_\infty^f$ и $\bar{\nu}_0^f$ определялись из температурной зависимости спектров [14, 26]. Экспериментальные значения T_1/T для указанных двух растворов составляют 3.3 и 2.5. Из (34) (правая часть) вытекают значения 1.8 и 2.2 соответственно. При сравнении этих величин следует учитывать, что представление спектров в виде гауссовых кривых (в особенности для случая сопоставления с (33), когда важна форма полос на их спадах) является оценочным.

Литература

- [1] Y. Ooshika. J. Phys. Soc. Japan, 9, 594, 1954.
- [2] E. G. McRae. J. Phys. Chem., 61, 562, 1957.
- [3] F. Lippert. Ber. Bunsenges Physik. Chem., 61, 962, 1957.
- [4] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 10, 717, 1961; 16, 821, 1964.
- [5] Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах», 80, Л., 1966.

- [6] W. Liptay. *Zs. Naturforsch.*, 20a, 1441, 1965.
[7] В. Липтей. Сб. «Современная квантовая химия», 2, 179, М., 1968.
[8] Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 28, 905, 1970.
[9] Б. И. Степанов. *ДАН СССР*, 112, 839, 1957.
[10] Б. С. Непорент. *ДАН СССР*, 119, 682, 1958; *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 22, 1372, 1958.
[11] Б. И. Степанов, В. П. Грибковский. *Введение в теорию люминесценции*. Минск, 1963.
[12] L. Kozma, L. Szalay, J. Hevesi. *Acta Phys. Chem. Szeged.*, 10, 67, 1964.
[13] В. П. Ключков, С. М. Коротков. *Опт. и спектр.*, 22, 345, 1967.
[14] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, В. И. Студенов, А. В. Алтайская. *Опт. и спектр.*, 27, 349, 1969.
[15] Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко. Сб. «Взаимодействие неравновесного излучения с веществом», 142. Изд. «Наука и техника», Минск.
[16] Л. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикулик. *Ж. прикл. спектр.*, 12, 471, 1970.
[17] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, А. В. Алтайская. *Опт. и спектр.*, 28, 897, 1970.
[18] А. Н. Рубинов, В. И. Томин. *Опт. и спектр.*, 29, 1082, 1970.
[19] R. G. Weene, Jr. *Rev. Modern Phys.*, 29, 94, 1954.
[20] Ch. Wöttcher. *Theory of Electric Polarisation*, Amsterdam, 1952; Фрелих. *Теория диэлектриков*, ИЛ, М., 1960.
[21] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Статистическая физика*, М., 1964.
[22] Р. Кубо. *Статистическая механика*, ИЛ, М., 1967.
[23] Н. Г. Бахшиев, Ю. Е. Забиякин. *Опт. и спектр.*, 26, 75, 1969; Н. Г. Бахшиев, О. В. Свердлов. *Опт. и спектр.*, 28, 177, 1970.
[24] Д. И. Блохинцев. *ЖЭТФ*, 9, 459, 1939; Л. П. Казаченко, Б. И. Степанов. *Опт. и спектр.*, 2, 339, 1957.
[25] Ю. Т. Мазуренко, Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 12, 571, 1962; Ю. Т. Мазуренко. *Опт. и спектр.*, 13, 854, 1962.
[26] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, 20, 783, 1966.

Поступило в Редакцию 19 мая 1971 г.