

где

$$G(V) = \int_0^{\infty} e^{2iVt} \overline{\delta\omega(t)} \delta\omega(0) dt. \quad (7)$$

Применяя формулу (1. 2) работы [1], получаем из (6), что спектр штарк-эффекта образован двумя симметричными, лоренновыми по форме компонентами, отстоящими друг от друга на величину $2V$ (здесь мы пренебрегли небольшим сдвигом за счет флуктуаций частоты). Ширина каждой из компонент

$$\gamma = \frac{\Gamma}{4} + \frac{G(V)}{4}. \quad (8)$$

Первое слагаемое обусловлено флуктуирующей поправкой к энергиям квази-уровней, а второе — неадиабатической флуктуирующей поправкой $r_{12}(t)$. Из формул (7) и (8) видно, что, измеряя ширину штарковской компоненты, как функцию $V \sim \sqrt{Y}$, где Y — интенсивность поля, мы получаем спектр корреляционной функции флуктуаций частоты.

В частном случае, когда корреляционная функция имеет вид $\overline{\delta\omega(t)} \delta\omega(0) = \Delta^2 e^{-t/\tau_0}$ мы из (7) и (8) получаем формулу (3. 20) работы [1].

В заключение отметим, что поскольку спектральный состав падающего излучения содержит информацию о τ_c в виде произведения $\Gamma \sim \Delta^2 \tau_c$, измерения типа штарк-эффекта представляются единственно возможным для прямого измерения τ_c , а также функции корреляции частоты.

Литература

- [1] Л. Д. Зусман, А. И. Бурштейн. ЖЭТФ, 61, 976, 1971.
[2] Н. Бломберген. Нелинейная оптика. Изд. «Мир», 1966.

Поступило в Редакцию 6 марта 1972 г.

УДК 535.376

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ ДИФЕНИЛПОЛИЕНОВ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В. И. Стеблин

Известна электролюминесценция (ЭЛ) растворов ароматических соединений в электрохимической ячейке, возникающая в результате взаимодействия продуктов, образованных при электролизе [1-4]. В настоящей работе сообщается об ЭЛ, характерной твердому состоянию вещества, возникающей при электрическом возбуждении растворов дифенилполиенов (ДФП) при температурах, близких к температуре затвердевания растворителя. Определены оптимальные условия проявления аномалии ЭЛ.

Обсуждаются причины резкого изменения электролюминесцентных свойств растворов. В опытах использованы растворыДФП в диметилформамиде (ДМФ) с добавкой тетраэтиламмонийбромиде (ТЭАБ). ДМФ очищен методом фракционной дистилляции, ТЭАБ — рекристаллизацией из бидистиллированной воды.ДФП с общей формулой $\text{Ph}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{Ph}$, где $n=2 \div 6$, очищались двукратной рекристаллизацией из предварительно очищенного ДМФ. Растворы заливались между двумя тонкопленочными платиновыми электродами, нанесенными на кварцевые подложки, и помещались в термостат, позволяющий охлаждать исследуемую ячейку до -65°C . При температурах, близких к температуре замерзания ДМФ, обнаружено аномальное увеличение удельного сопротивления раствора (ρ) при приложении электрического поля. Для удобства процесса увеличения ρ раствора мы будем называть формовкой, а сами растворы формованными. После того как ρ достигнет насыщения, необходимость в формовке отпадает. Наибольшая кратность изменения ρ получена при концентрацииДФП $8.2 \cdot 10^{-4}$ М/л и концентрации ТЭАБ $2 \cdot 10^{-4}$ М/л. До формовки ρ раствора

составляло около $3.6 \cdot 10^4$ ом см, после формовки $\rho = 1.5 \cdot 10^{10}, 3 \cdot 10^9, 6 \cdot 10^8, 1.2 \cdot 10^8, 2.5 \cdot 10^7$ ом см для растворов ДФП с $n=2, 3, 4, 5, 6$, соответственно. Чем больше длина цепи сопряжения ДФП, тем меньше ρ , достигаемое в процессе формовки. Наибольший эффект получен при расстояниях между электродами $d \leq 0.5$ мм. При увеличении d ρ уменьшается. Состояние с аномально высоким ρ существует в интервале температур $-61 \div -51^\circ \text{C}$. Качество формовки зависит от плотности формирующего тока, оптимальной является плотность тока $4 \div 5$ мка/см².

Частотно-яркостные ($f-B$) и вольт-яркостные ($V-B$) характеристики ЭЛ растворов ДФП с $n=2$ приведены на рис. 1, 2. Аналогичные закономерности получены и в случае других ДФП. Из этих рисунков видно, что неформованный и формованный растворы по своим электролюминесцентным свойствам сильно различаются, причем в последнем случае $V-B$ характеристика хорошо спрямляется в координатах

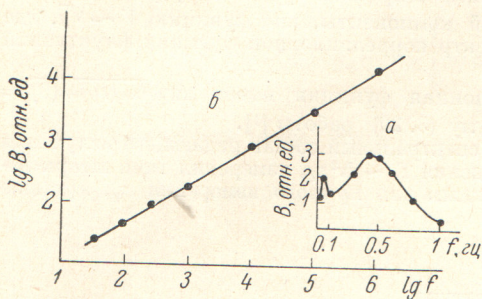


Рис. 1. Частотно-яркостная зависимость ЭЛ ячейки ($\alpha=0.5$ мм) с раствором ДФП с $n=2$ при $T=-45^\circ \text{C}$ (а) и $T=-55^\circ \text{C}$ (б, формованный раствор).

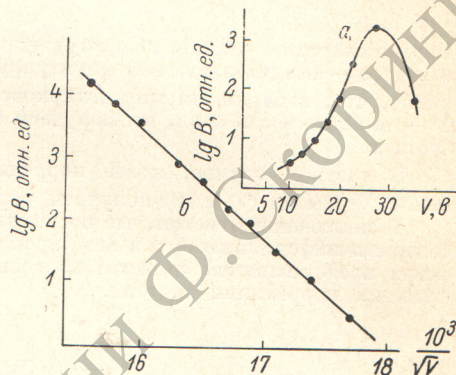


Рис. 2. Вольт-яркостная зависимость ЭЛ ячейки ($\alpha=0.5$ мм) с раствором ДФП с $n=2$ при $T=-45^\circ \text{C}$ (а) и $T=-55^\circ \text{C}$ (б, формованный раствор), снятая на частоте 0.5 гц.

$\lg B - V^{-1/2}$, что свойственно ЭЛ кристаллических образцов органических [5] и неорганических [6] веществ. Такое же положение и с $f-B$ зависимостями. Формованные растворы люминесцируют и при возбуждении постоянным электрическим полем.

При наблюдениях в люминесцентный микроскоп за состоянием растворов ДФП в процессе формовки зарегистрирован рост нитевидных кристаллов, начинающийся на электродах. Рост нитей продолжался до тех пор, пока они не достигали противоположного электрода. Толщина нитей зависела от плотности формирующего тока; при плотности тока < 30 мка/см² она составляла < 1 мкм. Увеличение плотности тока сопровождалось утолщением нитей, при высоких плотностях (> 1 ма/см²) наблюдался рост дендритов. При электрическом возбуждении ячейки с формованным раствором свечение исходило из нитевидных кристаллов. При $T=-51^\circ \text{C}$ вещество нитей претерпевает фазовый переход от труднорастворимого состояния при $T < -51^\circ \text{C}$ к сравнительно быстрорастворимому при $T > -51^\circ \text{C}$. Таким образом, оптимальный режим формовки заключается в образовании сверхтонких (< 1 мкм) нитевидных кристаллов в процессе электролиза, а твердотельная ЭЛ формованных растворов определяется возбуждением этих кристаллов.

Литература

- [1] K. S. V. Santhanam, A. I. Bard. J. Am. Chem. Soc., 87, 133, 1965.
- [2] D. M. Hercules, R. C. Lansbury, D. K. Roe. J. Am. Chem. Soc., 88, 4578, 1966.
- [3] D. L. Maricle, A. Maurer. J. Am. Chem. Soc., 89, 188, 1967.
- [4] R. E. Visco, E. A. Chandross. Electrochim. Acta, 13, 1187, 1968.
- [5] А. М. Звягинцев, В. И. Стеблин, Г. С. Чилая. Ж. прикл. спектр., 13, 165, 1970.
- [6] А. Н. Георгобини, В. И. Стеблин. Тр. ФИАН, 50, 27, 1970.

Поступило в Редакцию 14 апреля 1972 г.