

микровольта. Кривая обнаружения при этом практически совпадает с теоретической (1).

Применение модулятора добротности позволило уменьшить период квантования больше чем на порядок (с величины $\sim 10^3$ до $40\div 60$ периодов субгармоники).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Комолов В. П., Трофименко И. Т. Квантование фазы при обнаружении радиосигналов. М.: Сов. радио, 1976.

Поступила в редакцию
15.07.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1984, т. 25, № 3

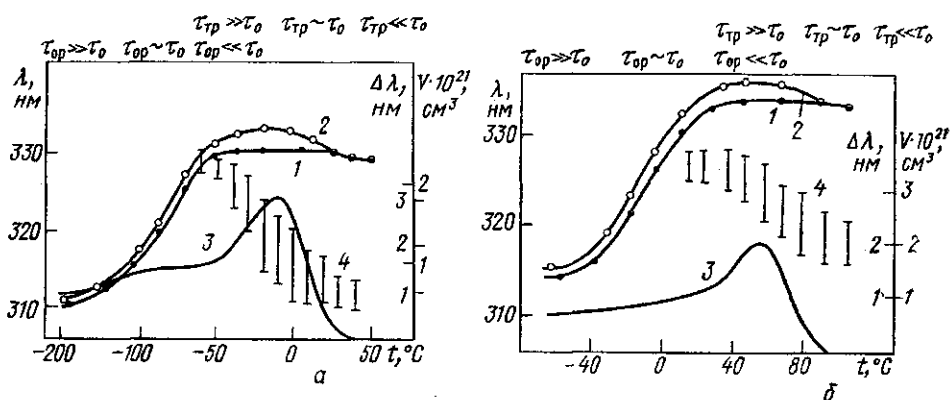
УДК 535.37:539.283

ЗАВИСИМОСТЬ ДЛИННОВОЛНОВОГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СМЕЩЕНИЯ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ОТ ПРИРОДЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕЛАКСАЦИЙ В РАСТВОРАХ

Б. Д. Рыжиков, Л. В. Левшин, Н. Р. Сенаторова, Ю. Р. Павленко

(кафедра общей физики для физического факультета)

Длинноволновое концентрационное смещение спектров люминесценции (ДКССЛ) [1, 2], возникающее (при отсутствии физико-химических превращений в растворах) в результате направленной миграции энергии электронного возбуждения по системе примесных центров, является одним из экспериментальных проявлений спектральной неоднородности среды относительно процесса стационарной люминесценции. Для жидких растворов органических соединений в индивидуальных растворителях механизм межмолекулярных релаксаций, способных вызвать ДКССЛ, до настоящего времени не определен, хотя это явление неоднократно наблюдалось в растворах красителей (см., например, [3]). В настоящей работе с целью выяснения природы таких релаксаций было проведено исследование зависимости ДКССЛ этанольных растворов бензокарболина (БК) от температуры.



Температурные зависимости положения максимумов спектров люминесценции разбавленного (1) и концентрированного (2) растворов БК, а также ДКССЛ (3) и объема молекул растворенного вещества с их сольватными оболочками V (4) в этаноле — а и глицерине — б; $\tau_{ор}$ — длительность ориентационных, $\tau_{тр}$ — длительность трансляционных релаксаций растворителя в сольватных оболочках молекул растворенного вещества, τ_0 — среднее время жизни возбужденного синглетного состояния молекул БК. Значения V приведены по работе [6]

На рисунке представлены зависимости положения максимумов спектра люминесценции БК в этаноле (а) и глицерине (б) для разбавленных (кривые 1) и концентрированных (кривые 2) растворов БК, а также зависимости величины ДКССЛ — $\Delta\lambda$ — (кривые 3) от температуры. Из кривых 1, 2 видно, что нагревание как разбавленных, так и концентрированных растворов приводит к сдвигу спектров люминесценции в длинноволновую область. Естественно связать наблюдаемые изменения спектров свечения с переходом от двухуровневой к четырехуровневой схеме люминесценции молекул растворенного вещества [4], т. е. от условия $\tau_{ор} \gg \tau_0$ к условию $\tau_{ор} \ll \tau_0$. Как следует из [5], середина интервала температурного смещения полосы люминесценции соответствует условию $\tau_{ор} \sim \tau_0$.

Вместе с тем из рассмотрения температурных зависимостей положения максимумов спектров люминесценции растворов разной концентрации следует, что в широком температурном диапазоне спектры свечения концентрированных растворов (кривые 2) несколько смещены в длинноволновую область по отношению к кривым 1. Это ДКССЛ и изображено кривыми 3. Из них видно, что величина ДКССЛ достигает наибольших значений в области температур от -40 до $+10^\circ\text{C}$ для спиртовых и от $+30$ до $+80^\circ\text{C}$ для глицериновых растворов соответственно. Только при нагревании примерно до $+40^\circ\text{C}$ спиртового и $+100^\circ\text{C}$ глицериновых растворов БК величина ДКССЛ уменьшается до нуля. Следует отметить, что это смещение не является следствием физико-химических превращений молекул растворенного вещества — их отсутствие контролировалось по спектрам ЭПР для радикальной (парамагнитной) и неизменностью спектров поглощения для люминесцирующей (диамагнитной) форм БК во всем диапазоне исследованных температур и концентраций. Влияние реабсорбции исключалось использованием тонких слоев растворов, оптическая плотность которых не превышала 0,02.

Наблюдаемый ход зависимости ДКССЛ свидетельствует о том, что в жидких растворах органических соединений в индивидуальных растворителях спектральная неоднородность среды относительно процессов стационарной люминесценции и миграции энергии электронного возбуждения, приводящей к ДКССЛ, может существовать и при условии $\tau_{ор} \ll \tau_0$. В этом случае ДКССЛ не может быть обусловлено ориентационными релаксациями молекул растворителя и за его наличие должны быть ответственны межмолекулярные релаксации другого типа. Эту роль могут играть трансляционные релаксации молекул растворителя в сольватных оболочках молекул растворенного вещества.

В работе [6] для БК в этаноле нами было установлено, что объем молекул растворенного вещества с их сольватными оболочками с понижением температуры увеличивается, что показано на рисунке кривыми 4. При температурах ниже -60°C размер частиц от температуры практически не зависит, т. е. у молекул БК существует относительно стабильная сольватная оболочка и за время, сравнимое с длительностью возбужденного состояния БК, трансляционные переходы составляющих его молекул растворителя практически отсутствуют. При этом помимо релаксаций, присущих чистому спирту [7], в растворе могут происходить лишь переориентации молекул растворителя в поле молекул растворенного вещества.

При более высоких температурах (от -60 до $+40^\circ\text{C}$ для спиртового раствора) на протяжении времени, сравнимого со средним временем жизни возбужденного синглетного состояния, сольватная оболочка не является стабильной. Естественно предположить, что резкая

зависимость размера частиц от температуры обусловлена тем, что конфигурация и состав сольватных оболочек могут меняться за счет трансляционных переходов молекул растворителя. Поскольку при этих температурах $\tau_{op} \ll \tau_0$, то спектральная неоднородность среды в этом случае создается за счет трансляционных переходов молекул растворителя в сольватных оболочках молекул растворенного вещества и значение ДКССЛ определяется величиной смещения электронных уровней молекул БК, вызываемого изменением числа молекул растворителя в их сольватных оболочках. При температурах около $+40^\circ\text{C}$ объем частиц достигает минимального значения, равного собственному объему молекул БК. В этом случае их движение происходит независимо от окружающих молекул растворителя, т. е. энергия теплового движения молекул растворителя становится сравнимой с максимальным значением энергии связи молекул спирта и БК. При таких температурах люминесцирующие центры теряют отличия по составу их сольватных оболочек и система становится квазиоднородной относительно процесса стационарной люминесценции. Этим и объясняется исчезновение ДКССЛ спиртового раствора БК при $+40^\circ\text{C}$. В глицериновом растворе БК квазиоднородность спектра люминесценции достигается при $\sim +100^\circ\text{C}$, что подтверждается исчезновением ДКССЛ и достижением минимального значения объема молекул БК с их сольватными оболочками (см. рисунок, кривые 3 и 4).

Таким образом, на примере молекул БК показано, что в жидких растворах органических соединений в индивидуальных растворителях ДКССЛ может возникать за счет спектральной неоднородности среды, создаваемой трансляционными переходами в сольватных оболочках молекул растворенного вещества, что до последнего времени считалось возможным лишь в многокомпонентных системах. Сравнивая длительности этих трансляций со средним временем жизни возбужденного синглетного состояния люминесцирующих молекул, можно утверждать, что наиболее сильная зависимость сольватного объема от температуры достигается при условии $\tau_{tr} \sim \tau_0$, что иллюстрируется верхней частью рисунка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Рыжиков Б. Д., Левшин Л. В., Сенаторова Н. Р. Опт. и спектр., 1978, 45, с. 285. [2] Сенаторова Н. Р. и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, 42, с. 313. [3] Mataga N., Kaifu J., Koizumi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, p. 465. [4] Непорент Б. С. ЖЭТФ, 1951, 21, с. 172. [5] Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972, с. 200. [6] Левшин Л. В. и др. In: IV Conf. on Luminescence, Seged, Hungary, 1982, p. 45. [7] Gard S. K., Smyth C. P. J. Phys. Chem., 1965, 69, p. 1294.

Поступила в редакцию
16.09.83

УДК 532.517

ЭВОЛЮЦИЯ СПЕКТРОВ АВТОКОЛЕБАНИЙ В ЗОНЕ СТОХАСТИЧНОСТИ

П. С. Ланда, А. Ф. Ольховой, С. Н. Перминов

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Многие физические и технические задачи требуют генерации случайных колебаний с широким спектром. В качестве генераторов подобных колебаний могут использоваться стохастические автоколеба-