

Третья степень времени испытания в вышеприведенной формуле соответствует трехмерному пространству, в котором вероятность состояния определяется произведением времени τ_i по каждому из направлений i осей координат.

При наличии нескольких j -энергетических уровней энтропия системы при низких температурах определяется суммой произведений вероятности реализации данного энергетического уровня на логарифм термодинамической вероятности W состояния, соответствующего данному уровню: $S = k \sum \ln W_j$. Термодинамическая вероятность состояний каждого уровня определяется плотностью реализации их во времени и временем испытаний.

Как следует из соотношений кинетической теории материи, изменения энтропии идеального газа в интервале температур от T_1 до T_2 при $V = \text{const}$ пропорционально логарифму обратного отношения соответствующих средних времен пробега молекул: $\Delta S_{T_1 T_2} = -2 \ln \frac{\tau_1}{\tau_2}$, находящийся в очевидной зависимости от импульсов молекул и интеграла «действия».

Приведенные примеры свидетельствуют о непосредственной связи термодинамики со временем и принципом наименьшего действия [10 – 13].

Проблема «термодинамика – время» приобретает особый интерес в связи с третьим законом термодинамики.

Список литературы

1. Сирота Н. Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1991. № 2. С. 6.
2. Клейн М. // Термодинамика необратимых процессов. М., 1962.
3. Семенов В. К. Избр. главы Теоретической физики. М., 1966. 2-е изд. С. 396.
4. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М., 1982.
5. Лоуносмаа О. В. Принципы и методы получения температур ниже 1 К. М., 1977.
6. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971.
7. Белов К. П. Магнитосиловые явления в редкоземельных магнетиках. М., 1990.
8. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., 1950.
9. Терлецкий Я. П. Статистическая физика. М., 1966.
10. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М., 1988.
11. Планк М. Единство физической картины мира. М., 1966.
12. Богуславский С. А. Избр. труды по физике. М., 1961.
13. Шапаронов М. И. // ЖФХ. 1979. Вып. 12. Т. 53. С. 3043; Термодинамика необратимых процессов. М., 1987. С. 87.
14. Гибс Д. В. Основные принципы статистической механики, излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики. М., 1946.

Поступила в редакцию 25.12.92.

УДК 621.377.8

В. В. ГРУЗИНСКИЙ, А. В. КУХТО, ХОН БЕН И (КНДР)

ГЕНЕРАЦИОННЫЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА

Absorption and luminescence spectra, quantum yields and fluorescence lifetimes and lasing characteristics of four new naphthalimide derivatives in solutions are investigated. It is found that lasing efficiency depends on wavelength of pumping radiation.

Исследование взаимосвязи между строением, спектрально-люминесцентными и генерационными свойствами сложных органических соединений позволяет осуществить целенаправленный синтез новых соедине-

ний с заранее предусмотренными свойствами и с более высокими параметрами генерации. На ряде производных нафталимида были созданы активные среды [1–4], отличающиеся низким порогом генерации, высокой фотостойкостью и эффективностью. Синтез новой группы нафталимидов стимулировал изучение их спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик. Нами изучены этанольные растворы 4-амино-N-(п-бутилфенилено)-1,8-нафталимида (I); 4-метиламино-N-(о-толил)-1,8-нафталимида (II); 4-морфолино-N-(о-толил)-1,8-нафталимида (III); 4-(п-бензинламино)-N-(п-нитрофенилено)-1,8-нафталимида (IV).

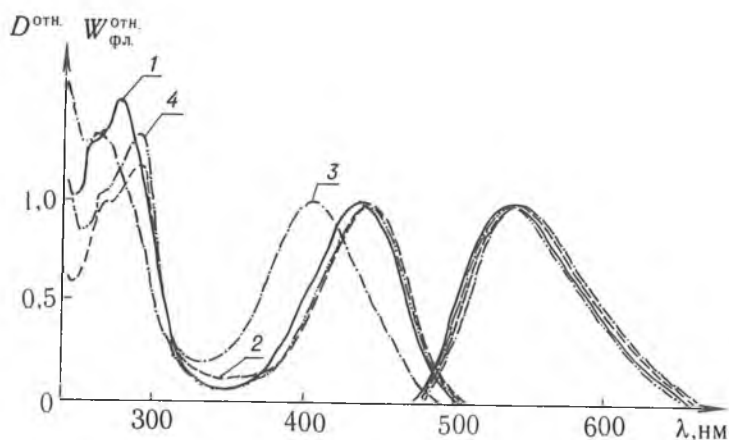


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции нафталимидов в этаноле: I(1), II(2), III(3), IV(4)

Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики нафталимидов в этаноле

Соединения	$\lambda_{\text{погл. макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл. макс}}$, нм	γ	$\lambda_{\text{ген. макс}}$, нм	$\Delta\lambda_{\text{ген}}$, нм	КПД, %
I	436	538	0,55	557	547—567	7,4
II	440	542	0,59	542	539—545	14,9
III	407	544	0,09	558	548—568	3,7
IV	442	530	0,63	559	554—564	26,3

Спектры флуоресценции измерены на спектрофлуориметре СДЛ-2, спектры поглощения – на спектрофотометре КСВУ-12. Квантовый выход флуоресценции γ измерен относительным методом путем сравнения с $\gamma = 0,62$ 3-аминофталимида, характеризующегося постоянным значением в различных работах и измеренным прямым методом [5]. Генерация осуществлялась в кварцевой плоскопараллельной кювете толщиной 2 мм. Резонатор был неоптимизированным и состоял из двух широкополосных диэлектрических зеркал. Использовались поперечная и продольная схемы накачки. Для увеличения плотности мощности накачки применялась кварцевая цилиндрическая линза.

Источником накачки служил лазер на АИГ: Nd^{3+} с приставкой на сапфире с титаном, вторая гармоника которого обеспечивала плавное перестраиваемое излучение в диапазоне 360... 490 нм с частотой повторения импульсов до 50 Гц, при максимальной мощности в импульсе ~100 кВт и длительности импульса до 15 нс.

Энергия генерации измерялась с помощью измерителя ИМО-2Н, спектр генерации – спектрографа ИСП-51 на фотопленку РФ-3 с последующим микрофотометрированием, длительность импульса – коаксиального фотоэлемента ФЭК-11СПУ и осциллографа С9-4А.

Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики изученных соединений приведены в таблице, а спектры поглощения и флуоресценции – на рис. 1. Видно, что исследованные соединения обладают широкой бесструктурной длинноволновой полосой поглощения. Можно полагать по аналогии с ранее исследованными производными нафталимида [6], что эта полоса связана с внутримолекулярным переносом заряда, обусловленным электронным взаимодействием заместителей в положении 4 нафталинового цикла с карбонильной группой. В более коротковолновой области спектра на λ -255 и 280 нм, как и у нафталина [7], имеется структурная полоса примерно такой же интенсивности, что благоприятно при накачке широкополосным излучением лампы и ультрафиолетовым излучением эксимерных лазеров. Естественно по аналогии с фталимидами предположить связь формирования этой полосы с нафталиновым ядром.

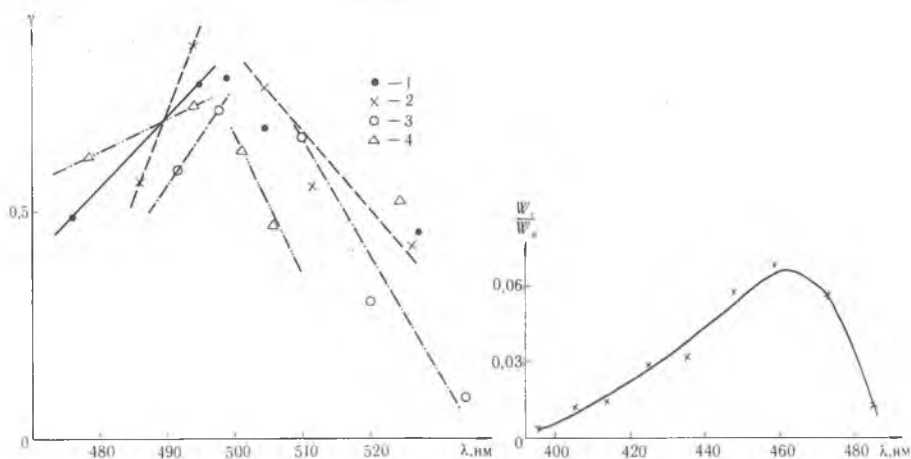


Рис. 2. Зависимость квантового выхода γ от положения максимума спектра флуоресценции исследуемых нафталимидов в различных растворителях: I(1), II(2), III(3), IV(4)

Рис. 3. Зависимость КПД генерации соединения I в этаноле от длины волны накачки.

Спектры флуоресценции этих соединений также бесструктурны и широки. Несмотря на используемый набор различных заместителей, спектры поглощения и флуоресценции расположены примерно в одном и том же спектральном диапазоне. Обращает на себя внимание большой стоксов сдвиг между спектрами поглощения и флуоресценции, достигающий у соединения III 137 нм. В связи с этим следует ожидать малой величины потерь на перепоглощение генерации в канале $S_0 \rightarrow S_1$, а также слабой зависимости положения полосы генерации от концентрации раствора.

Квантовый выход изученных нафталимидов достаточно высок, $\gamma = 0,55 \div 0,63$, кроме соединения III, когда $\gamma = 0,09$, что обусловлено, по-видимому, действием морфолинозаместителя.

Кроме этанольного, использовались также растворы исследуемых соединений в диэтиловом эфире, толуоле, циклогексаноне и 1,2-дихлорэтане. Оказалось, что для всех соединений выполняется обнаруженная для других производных нафталимида [4, 8]. характерная зависимость

квантового выхода флуоресценции от положения максимума спектра флуоресценции, изменяющихся в различных растворителях (рис. 2). Для нафталимида III γ изменяется от 0,09 в этаноле до 0,72 в диэтиловом эфире. Диапазон изменения квантового выхода остальных соединений несколько меньший.

Для исследованных нафталимидов наблюдается значительное влияние растворителя на положение спектров поглощения и флуоресценции, причем большее влияние оказывается на спектры флуоресценции, чем поглощения. Наиболее длинноволновое положение спектров имеет место в этаноле, меньший сдвиг вызывает циклогексанон, дихлорэтан, диэтиловый эфир и толуол (расположены по мере уменьшения сдвига). Наименьший сдвиг как спектров поглощения, так и спектров флуоресценции имеет место у соединения III.

Следует отметить значительное уширение спектров поглощения и флуоресценции всех соединений в этаноле и в меньшей степени в циклогексаноне, что связано, по-видимому, с наличием специфических взаимодействий.

При накачке указанным выше методом на длине волны $\lambda = 415$ нм, т. е. практически в максимуме длинноволновой полосы поглощения, получена генерация излучения растворов всех соединений в этаноле. Оптическая плотность на λ_n составила 1+1,3 на 1 мм длины. Видно (см. таблицу), что максимумы полос генерации близки и расположены в области 542–562 нм, т. е. на длинноволновом крыле спектров флуоресценции. КПД генерации достаточно высок, даже у соединения III с малым квантовым выходом. Не наблюдается корреляции между величиной квантового выхода флуоресценции исследуемых нафталимидов и КПД генерации, хотя для соединения III, имеющего наименьший квантовый выход, КПД генерации минимальный, а у соединения IV КПД генерации и квантовый выход наибольшие. Наиболее вероятно, что генерационная способность соединений I и II определяется, главным образом, не величиной квантового выхода, а наведенным перепоглощением излучения генерации в синглетном или триплетном канале. Это подтверждается также различным значением разности между длинами волн максимумов спектров флуоресценции и генерации, изменяющимися от 2 нм у соединения II до 29 нм у соединения IV.

Перестройка лазера накачки по длинам волн в пределах рабочего диапазона показала, что КПД генерации нафталимидов существенно зависит от длины волны накачки λ_n (рис. 3). Максимум этой зависимости находится на длинноволновом крыле спектра поглощения. Возможно, что различие $\lambda_{ген}^{max}$ и λ_n^{max} обусловлено наведенным перепоглощением излучения накачки в системе высоковозбужденных синглетных уровней.

В работе [9] было показано, что в условиях достаточно интенсивной накачки КПД генерации η определяется формулой

$$\eta = \frac{\nu_r}{\nu_n} \left[1 - \frac{k_{пот} \left(1 + \frac{k_{32}}{k_{23}} \right)}{N_0 \sigma_{13}(\nu_n)} \right], \quad (1)$$

где ν_r и ν_n – частоты генерации и накачки, $k_{пот}$ – коэффициент потерь, k_{32} и k_{23} – константа синглет-триплетной и триплет-синглетной конверсии, N_0 – концентрация невозбужденных молекул, $\sigma_{13}(\nu_n)$ – сечение поглощения из основного состояния. Подобная формула для вычисления КПД

генерации сложных молекул (более универсальная и громоздкая) была выведена и в работе [10].

Из формулы (1) следует, что зависимость от частоты накачки имеется в двух ее частях. Длинный хвост уменьшения КПД генерации с увеличением частоты накачки обусловлен в какой-то степени первым сомножителем, связанным с наличием стоксовых потерь. Контур спектра поглощения в знаменателе второго сомножителя обеспечивает быстрый рост КПД генерации на длинноволновом крыле. В результате наблюдаемая экспериментально зависимость КПД генерации от длины волны накачки обусловлена как универсальными (стоксовые потери, спектр поглощения накачки), так и специфическими (синглет-синглетное и (или) триплет-триплетное перепоглощение излучения накачки) причинами.

Таким образом, полученные новые лазерные активные среды на основе производных нафталимида оказались достаточно эффективными для данной области спектра. Авторы приносят благодарность Леониду Яковлевичу Малкесу за предоставление и очистку веществ.

Список литературы

1. Грузинский В. В., Давыдов С. В. // ЖПС. 1979. Т. 30. № 1. С. 156.
2. Крымова А. И., Петухов В. А., Попов М. Б. // Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 10. С. 2163.
3. Грузинский В. В., Ким У Хен, Кухто А. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1989. № 3. С. 67.
4. О н и ж е // Лазерная и оптико-электронная техника. Мн., 1990. С. 65.
5. Алленцев М. И. // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. № 2. С. 133.
6. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. М., 1984.
7. Карер. Полициклические углеводороды. М., 1971. Т. 1.
8. Викторова Е. Н., Переяслова Д. Г., Юшко Э. Г. // Журн. физ. хим. 1966. Т. 40. № 8. С. 1783.
9. Пржонская О. В., Тихонов Е. А., Шпак М. Т. Оптимизация активных сред на основе полиметиновых красителей для лазеров ближней ИК-области спектра. Киев, 1978. Препринт № 10 ИФ АН УССР.
10. Степанов Б. И. Методы расчета оптических квантовых генераторов на органических красителях при монохроматическом возбуждении. 4.1. Мн., 1968. Препринт ИФ АН БССР.

Поступила в редакцию 01.12.92.

УДК 535.37

*В. Н. БОЙКОВ, Ю. В. ЖУРАВЛЕВА, В. Т. КОЯВА,
А. Н. КРАСОВСКИЙ, Г. В. ШАЛАХОВСКАЯ, Д. С. УМРЕЙКО*

КОРРЕЛЯЦИИ В ПОЛОЖЕНИИ И ФОРМЕ ЛИНИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ УРАНИЛОВЫХ КРИСТАЛЛОВ С ОСТРОВНОЙ СТРУКТУРОЙ

The contours and bandwidths of luminescence and Raman spectra of uranyl crystals with an island structure at $T = 15$ K in the region of optical transitions on valency vibration levels of UO_2^{2+} — ions and vibration levels of ligands have been studied. It is concluded, that widening of luminescence bands in the null region and their shift relative to Raman frequencies are.