

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

И. КЕЧКЕМЕТИ, Л. КОЗМА И Я. ХЕВЕШИ

Кафедра экспериментальной физики университета имени Аттилы Йожефа,
г. Сегед

(Поступило в редакцию 15-ого мая 1966 г.)

Справедливость соотношения Степанова о связи спектров поглощения и флуоресценции проверена многими авторами. Ряд опытов доказал необходимость ввода понятия эффективной температуры возбужденных молекул. Связь спектров лучше выражена модифицированной формулой, содержащей в себе и квантовый выход. Но и эта формула справедлива только при выполнении определенных условий. В настоящей работе приводим описание опытов проверки этой формулы и вместе с тем с помощью наглядных моделей выводим зависимость эффективной температуры молекул от различных факторов.

§ 1. Введение

При исследовании законов люминесценции большое внимание обращено на установление связи между законами неравновесного люминесцентного и равновесного температурного излучений прежде всего в целях выяснения связи между спектрами поглощения и излучения люминесцирующих систем. Первые исследования по этой теме имели главным образом феноменологический характер (Стокс [1], Ломмель [2], Вавилов [3], Левшин [4]), к ним же относятся квантовомеханические доводы Блохинцева [5], в которых он доказывал, что закон зеркальной симметрии Лёвшина требует модифицирования.

В настоящей работе приводим описание ряда исследований, проведенных в Институте экспериментальной физики сегедского Университета по вышеуказанным вопросам.

В описании используем „вероятностный метод“ Эйнштейна, который, — как показали Степанов и Грибковский [6], — может быть успешно применен для объяснения процессов люминесценции. При обсуждении наших экспериментальных результатов использовались модели, с помощью которых указываем связь установленных нами законов излучения с другими процессами, происходящими внутри исследованных систем.

§ 2. Исследования Степанова для связи спектров поглощения и флуоресценции

Степанов [7] предполагал, что а) за короткое время τ жизни возбужденного состояния происходит равновесное распределение возбужденных люминесцентных молекул по колебательным уровням, определяемое температурой системы, и б) вероятность оптических переходов между колеба-

тельными уровнями основного состояния пренебрегаема по сравнению с вероятностью переходов между колебательными уровнями возбуждённого и основного состояний. По Степанову, если выполняются эти условия, то $f_e(\nu)$ — распределение мощности люминесценции по частотам — можно представить равенством:

$$f_e(\nu) = C(T)k(\nu)\nu^3 \exp(-h\nu/kT), \quad [= C(T)W_e^T(\nu)] \quad (1)$$

где h и k — постоянные Планка и Больцмана, $C(T)$ — постоянная, зависящая от температуры, $k(\nu)$ — коэффициент поглощения исследованной системы. Из равенства (1) видно, что между спектром люминесценции ($f_e(\nu)$) и спектром теплового излучения ($W_e^T(\nu)$) существует пропорциональность.

Если выражение (1) справедливо, то оно имеет важное практическое значение, так как, зная один из спектров $f_e(\nu)$ или $k(\nu)$, определяется расчётом другой.

Степанов и другие авторы считают универсальным соотношение (1), и по их мнению, оно справедливо для каждой конденсированной системы, где устанавливаются условия а) и б). Приблизительное выполнение предположений а) и б) можно ожидать, например, у растворённых молекул и даже в газах сложных молекул.

§ 3. Экспериментальные исследования проверки соотношения Степанова

Соотношение Степанова (1) впервые проверил Аленцев [8] на флуоресцирующих растворах. Он доказал, что в большинстве случаев, зная спектры $f_e(\nu)$ и $k(\nu)$, можно определить — хотя бы приблизительно — температуру T системы из наклона по диаграмме функции $F(\nu)$:

$$F(\nu) \equiv 3 \ln \nu - \ln f_e(\nu) + \ln k(\nu) = \frac{h\nu}{kT} + \text{const}, \quad (2)$$

которая получена из (1), и линейна по частотам ν . Однако температура T^* , вычисленная по формуле, оказалась больше температуры раствора T . Например, в большинстве случаев Аленцев получил $T^* = 500 - 600$ °К для $T \approx 300$ °К. Он объяснял эти опыты ($T^* > T$) тем, что часть поглощаемой энергии, в противоречие вышеупомянутого условия а) Степанова, вызывает распределение молекул в возбужденном состоянии по температуре $T^*(> T)$, так как миграция этой энергии в среду не устанавливается полностью за время возбуждённого состояния.

Позже Аленцев и Пахомычева [9] на растворах флуоресцеина доказали, что учёт реабсорпции и вторичной флуоресценции оказывает большое влияние на наклон диаграммы функции $F(\nu)$. Из соотношения (2) с учётом влияния вторичного поглощения получилось $T^* \approx T$, и из этого опыта пришли к выводу, что в растворах флуоресцеина условие а) Степанова выполняется.

Аленцев и Пахомычева [10] в ряде дальнейших исследований доказали, что неравенство $T^* \neq T$ справедливо в том случае, если в растворе находятся разнообразные поглощающие — быть может и люминесцирующие — центры (например, ионы или димеры и мономеры). По их мнению причина экспери-

ментального результата $T^* > T$ связана с некоторыми „внешними” процессами, происходящими за пределами молекул, то есть процессами, не происходящими между люминесценцирующими молекулами и средой. Кравцов и Рубинов [11] на основании этого предположения попробовали создать связь между $\Delta T = (T^* - T)$, коэффициентом поглощения $k(\nu)$ и концентрацией постороннего вещества (c_M), присутствующего в растворе и определяемого из данной связи.

Справедливость соотношения (1) много раз исследовалась на флуоресценции газов. Непорент [12] ещё раньше доказывал, что в газовом состоянии возбужденные молекулы на колебательных уровнях, в зависимости от частоты возбуждающих квантов, распределяются по температуре, большей T . В то же время спектр флуоресценции, квантовый выход и длительность возбужденного состояния зависят от частоты возбуждающего света. По результатам Борисевича и Грузинского [13] ΔT , как функция частоты возбуждающего света, практически равна нулю при частоте ν_0 чисто электронного перехода; при больших частотах $\Delta T > 0$, а при меньших $\Delta T < 0$. Таким образом, определили частоту чисто электронного перехода. Толкачев и Борисевич [14] в парах 1-аминоантрахинона и трёх разных производных фталимида, а Грузинский и Борисевич [15] в парах нескольких ароматических соединений установили, что (1) справедливо, если температуру T заменить расчетной температурой T^* . Авторы двух последних работ указывают на то, что при определении температуры T_M , которая соответствует температуре возбужденных молекул системы с температурой T , правильно поступим, если полученную из (2) температуру T^* температурой „нулевого приближения” T_{M0} будем считать. Измеряя при этой T_{M0} температуре $k(\nu)$, из (2) получаем первую приближённую температуру T_{M1} . Продолжая этот метод до $T_{M,n-1} \approx T_{M,n}$, получаем действительную температуру T_M . Авторы работы [13] доказывают также и то, что на основе зависимости $\Delta T(\nu_{\text{возб}})$ может быть определена колебательная теплоёмкость ($c_{\text{кол}}$) молекул по формуле

$$c_{\text{кол}} = \frac{h(\nu_{\text{возд}} - \nu_0)}{\Delta T} \quad (3)$$

Полученные таким образом колебательные теплоёмкости дают хорошие совпадения с теплоёмкостями, полученными другими методами. Подобные исследования описывает и Борисевич [16]. (Борисевич в этой работе излагает своё мнение о том, что из хода функции $F(\nu)$ можно доказывать несправедливость закона Вавилова.) Выполнение соотношения Степанова в парах подтверждают дальнейшие исследования Борисевича и его сотрудников [17], на основании опытов на двух производных фталимидов; при этих измерениях исследовались и растворы. В работах [16], [17] изучались также проблемы причин отклонения от равенства (1) при антистоксовом возбуждении. Стивенс исследовал [18] способы передачи энергии $\Delta E = h(\nu_{\text{возб}} - \nu_0)$, соответствующей соотношению (3), возбужденных молекул β -нафталимина в газах парафинов.

Соотношение Степанова в растворах и парах многократно изучалось, в твёрдых же системах, напротив, едва подвергалось исследованию. Причиной этого может быть то, что в большинстве случаев в твёрдых люминофорах (например, у тех, где излучение имеет рекомбинационный характер)

условия, необходимые для выполнения соотношения Степанова, по всей вероятности, являются не выполнимыми. По исследованиям Рязановой, Павлиной и Фадеевой [19], проведенным в кристаллических системах, $F(\nu)$ линейна и полученная $\Delta T \approx 50-80^\circ\text{C}$. Лендваи [20] попробовал использовать (1) для объяснения строения сложных эмиссионных спектров слоёных фосфоров $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, активированных флуоресцием. При этом предполагал, что спектр люминесценции является суперпозицией основных полос, отдельно определяемых соотношением (1). В таких системах на отдельных полосах температуры T_i^* могут отличаться друг от друга, поэтому расчеты не были однозначны.

Исследуя зависимость спектров поглощения и люминесценции от температуры, Пикулик и Гладченко [21] доказали выполнение соотношения (1). Использованием экспериментальных результатов, полученных при комнатной температуре, по формуле (1) были вычислены спектры, относящиеся к более высокому и более низкому температурам; последние значительно отличаются от измеренных спектров. Пикулик и Гладченко исследовали также зависимость спектра люминесценции от частоты возбуждающего света, но такая зависимость не имела места в исследуемых ими системах. Это противоречит тому предположению, что за время τ не устанавливается тепловое равновесие между молекулами и средой, которым объясняли существование ΔT .

По опытам Умрейко [22] у девяти из десяти исследуемых ураниловых соединений вычисленная температура T^* совпадает с температурой T системы. Из этого он сделал вывод о том, что распределение молекул на колебательных уровнях возбуждённого состояния соответствует температуре T систем. (Один отклоняющийся результат — полученный в ураниловом стекле — он объяснял экспериментальными ошибками.)

Непорент [23], критически изучая теорию Степанова, вместо соотношения (1) вывел новое уравнение, имеющее следующий вид:

$$\frac{f_q(\nu)}{\varepsilon(\nu)} = C \frac{\tau}{\eta_m} \nu^2 \exp[-h(\nu - \nu_0)/kT], \quad \left(C = \frac{8\pi \cdot 10^3 \ln 10}{L \cdot c^2} \right) \quad (4)$$

где $f_q(\nu)$ — нормированный квантовый спектр флуоресценции, η_m — максимальное значение квантового выхода, c — скорость распространения света, L — постоянная Люшмидта, $\varepsilon(\nu)$ коэффициент экстинкции.

Соотношение Степанова (1) проверялось экспериментально многими авторами, в то время, как более точная зависимость (4) Непорента, оставалась едва ли известной в литературе.

Вышеуказанные замечания по соотношениям (1) и (4) требуют критического разбора соображений Степанова и Непорента.

§ 4. Модификация соотношения Степанова

Легко понять, что в практике для большинства использованных люминесцирующих систем не справедливо соотношение Степанова (1) даже в том случае, если и выполняются указанные выше необходимые два условия соотношения. Выполнение этих условий не достаточно, например, в том случае, если сам растворитель сильно поглощает свет, или если раствор содержит

несколько растворенных веществ. Кечкемети, Домби и Хорваи [24] модифицировали соотношение Степанова некоторыми, частью новыми условиями точнее определяя свойство исследованных систем. Ниже приводим краткое описание этих исследований.

Допустим, что исследуемая изотропная система содержит однородные люминесцирующие молекулы и что её поглощение (согласно закону Бера—Ламберта) вызывают полностью люминесцирующие молекулы (например, растворитель не поглощает). Далее допустим, что для характеризования основного и возбуждённого энергетических соотношений применимы термы системы, предложенные Степановым; и переходы между уровнями этой системы выполняются по принципу микроскопической обратимости.

В случае выполнения этих условий оптические переходы с частотой ν , из интервала $E_1, E_1 + dE$ основного состояния в интервал $E_2, E_2 + dE$ возбуждённого состояния за время dt определяется следующим выражением:

$$g(E_1) \exp(-E_1/kT) B(E_1, E_2) \mu_\nu dE = g(E_2) \exp(-E_2/kT) A(E_2, E_1) dE. \quad (5)$$

В (5) μ_ν — спектральная плотность энергии чёрного излучения, $g(E_i)$ — статистический вес энергетического интервала $(E_i, E_i + dE)$; $B(E_1, E_2)$, $A(E_2, E_1)$ — постоянные Эйнштейна поглощающих и спонтанно излучающих переходов с уровней E_1 на E_2 и наоборот. В уравнении (5) пренебрегалась вероятность вынужденных переходов по сравнению с самопроизвольными переходами. Обычно это условие выполняется в случае молекулярной люминесценции.

Разложим функцию $g(E)$ на сумму $g'(E) + g''(E)$ так, что $g'(E)$ — статистический вес основного, а $g''(E)$ — возбуждённого состояний. Подобным же образом введём постоянные Эйнштейна $B'(E_1, E_2)$, $A'(E_2, E_1)$ переходов между колебательными уровнями основного, и $B''(E_1, E_2)$, $A''(E_2, E_1)$ — переходов между колебательными уровнями основного и возбуждённого состояний. Используя эти величины, выражение (5) можно написать в следующем виде:

$$g(E_1) \exp(-E_1/kT) B'(E_1, E_2) \mu_\nu dE = g'(E_2) \exp(-E_2/kT) A'(E_2, E_1) dE, \quad (6a-б)$$

$$g(E_1) \exp(-E_1/kT) B''(E_1, E_2) \mu_\nu dE = g''(E_2) \exp(-E_2/kT) A''(E_2, E_1) dE.$$

Умножая (5) и (6a-б) на N — концентрацию люминесцирующих центров — и интегрируя по энергии E , получим для числа переходов, происходящих в единице объёма, следующее уравнение:

$$\mu_\nu \overline{B(\nu)} = \overline{A(\nu)}, \quad \mu_\nu \overline{B''(\nu)} = \overline{A''(\nu)}, \quad \mu_\nu \overline{B''(\nu)} = \overline{A''(\nu)}, \quad (7a-в)$$

где, например $\overline{B(\nu)} = N \int_0^\infty g(E) \exp(-E/kT) B(E, E + h\nu) dE$, и $\overline{B(\nu)} = \overline{B'(\nu)} + \overline{B''(\nu)}$, $\overline{A(\nu)} = \overline{A'(\nu)} + \overline{A''(\nu)}$. С этими величинами эмиссионный и абсорбционный коэффициенты Планка, E_ν , α_ν связаны уравнением

$$E(\nu) = \frac{A(\nu) h\nu}{8\pi} \quad \text{и} \quad \alpha(\nu) = \frac{B(\nu) h\nu}{c}. \quad (8a-б)$$

Подобным образом определяются величины $\varepsilon' = A'(v)k\nu/8\pi$, ε'' , α' и α'' . На основе равенства (7а-в) закон Кирхгофа можно написать в следующем виде:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu} = \frac{\varepsilon'_\nu}{\alpha'_\nu} = \frac{\varepsilon''_\nu}{\alpha''_\nu}, \quad (9а-в)$$

где $\mathfrak{R}_\nu = (n^2/c^2) h\nu^3 \exp(-h\nu/kT)$ — специфическая интенсивность излучения чёрного тела (в пределах оптической области частот и при комнатной температуре). ($\alpha_\nu \equiv k(\nu)$), а ε_ν является пропорционален $W_e^T(\nu)$.

Далее предполагаем, что при возбуждении люминесценции переходы, происходящие между колебательными уровнями основного состояния, неактивные; к возбуждению приводят только переходы, происходящие между колебательными уровнями основного и возбужденного состояний. В этом случае, возбуждая частотой ν , относительный квантовый выход имеет следующий вид:

$$\eta^*(\nu) = \frac{\alpha''_\nu}{\alpha_\nu} = \frac{k_{\text{акт}}(\nu)}{k(\nu)}. \quad (10)$$

Спектр люминесценции $f_e(\nu)$ и спектр $\varepsilon''(\nu)$ пропорциональны друг другу при выполнении условия а) Степанова. Из (9в) $\mathfrak{R}_\nu = \text{const } f_e(\nu)/\alpha''_\nu(\nu)$. Из этого равенства и из (10) следует связь спектров люминесценции $f_e(\nu)$ и поглощения $k(\nu)$:

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = D(T)\eta^*(\nu)n^2(\nu)v^3 \exp(-h\nu/kT), \quad (11)$$

где $D(T)$ постоянная, независящая от частоты, $n(\nu)$ — показатель преломления исследованной системы. При $\eta(\nu) = \text{const}$ и $n(\nu) = \text{const}$, иначе говоря, в той области перекрытия спектров, где антистоксовое падение квантового выхода незначительное, соотношение (11) переходит в (1). Учитывая закон Кирхгофа и (10), соотношение (11) можно представить в виде:

$$\eta(\nu) = \text{const} \frac{f_e(\nu)}{W_e^T(\nu)}. \quad (12)$$

Из (12), используя измеряемые спектры, легко определить ход функции квантового выхода.

В работе [24] показано, что вместо уравнения Непорента (4) правильно соотношение

$$\frac{f_\nu(\nu)}{k(\nu)} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{\tau}{\eta_m^2} \frac{\eta(\nu)}{Lc_m} \nu^2 \exp[-h(\nu - \nu_0)/kT], \quad (13)$$

однако только в том случае, когда кроме вышеуказанных условий выполняется и закон зеркальной симметрии. Легко видеть, что выражения (13) и (11) дают одну и ту же связь спектров как (11), но в (13) не играет роль неизвестная постоянная.

§ 5. Новейшие экспериментальные исследования для проверки оригинальной и модифицированной формулы Степанова

В сегедском физическом институте проводился ряд экспериментальных исследований в жидких растворах органических красителей для проверки соотношений (1) и (11), дающих связь спектров, и получить справку о причинах отклонений от формул. Были использованы методы, разработанные в [25], [26]. Исследованные вещества были тщательно очищены. По измеряемым данным были определены действительные характеристики люминесценции, учитывая реабсорбцию и вторичную люминесценцию по [27] и [28].

а) Выполнение соотношения Степанова (1) в растворах флуоресцеина, триафлавина, родамина В и эозина исследовалось в [24]. Функция $F(\nu)$ оказалась линейной в той области спектра, где $\eta(\nu) = \text{const}$, а температура

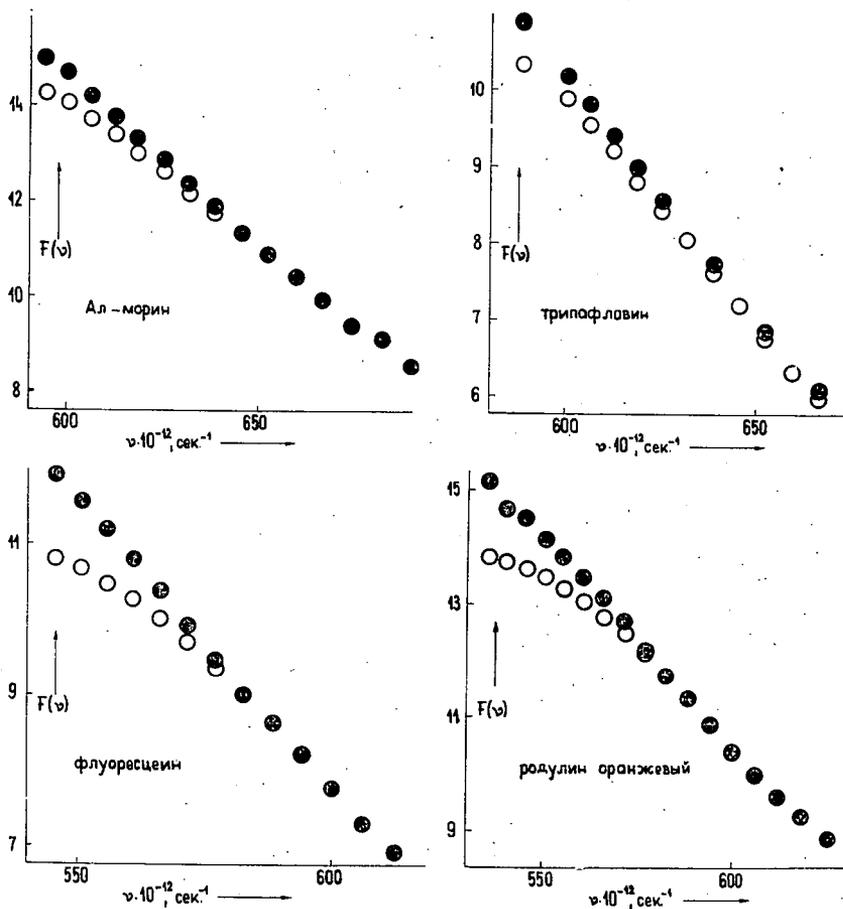


Рис. 1.

T^* , вычисленная из наклона кривой, в случае флуоресценции $T^* \approx T$, а в случае остальных веществ заметно отличалась от температуры T раствора. Те же самые результаты повторились в исследованиях Козма [29]. Кроме исследованных красителей, в [24], у растворов эскулина, Al-морина, родулина оранжевого, эритрозина и розы бенгальской автор показал линейный ход функции $F(\nu)$ в области перекрытия спектров, однако при меньших частотах последняя отклоняется от линейного хода. Расчётные температуры T^* в каждом случае больше, чем T . Значения $\Delta T = T^* - T$ не оказались зависящими от спектрального расположения полос люминесценции. Измеряя квантовый выход $\eta(\nu)$ растворов триафлавина, родулина оранжевого, флуоресцеина и Al-морина Козма, Хевеши и Хорваи [30] исследовали выполнение (11). На рис. 1 изображены функции $F(\nu)$ (○○○) и $F_1(\nu) = F(\nu) - \ln \eta(\nu)$ (●●●) полученные из (11). На рисунке видно, что $F_1(\nu)$ линейна в антистоксовой области спектра, и при больших частотах обе кривые совпадают. Это значит, что (11) выполняется в более широком интервале частоты, чем (1), а значения вычисленной температуры T^* совпадают. С другой стороны, раньше полученный опыт $\Delta T > 0$ не объясняется тем, что в (1) не учитывали $\eta(\nu)$. Козма [31] использованием спектров поглощения и люминесценции и функции квантового выхода $\eta(\nu)$ уранилового стекла показывал такое же отклонение $F(\nu)$ от $F_1(\nu)$. Ход функции $F(\nu)$ для водного раствора уранилсульфата был линейным только в стоксовой области спектра. В случае уранилового стекла и уранилсульфата значения вычисленных температур T^* практически совпадают со значением

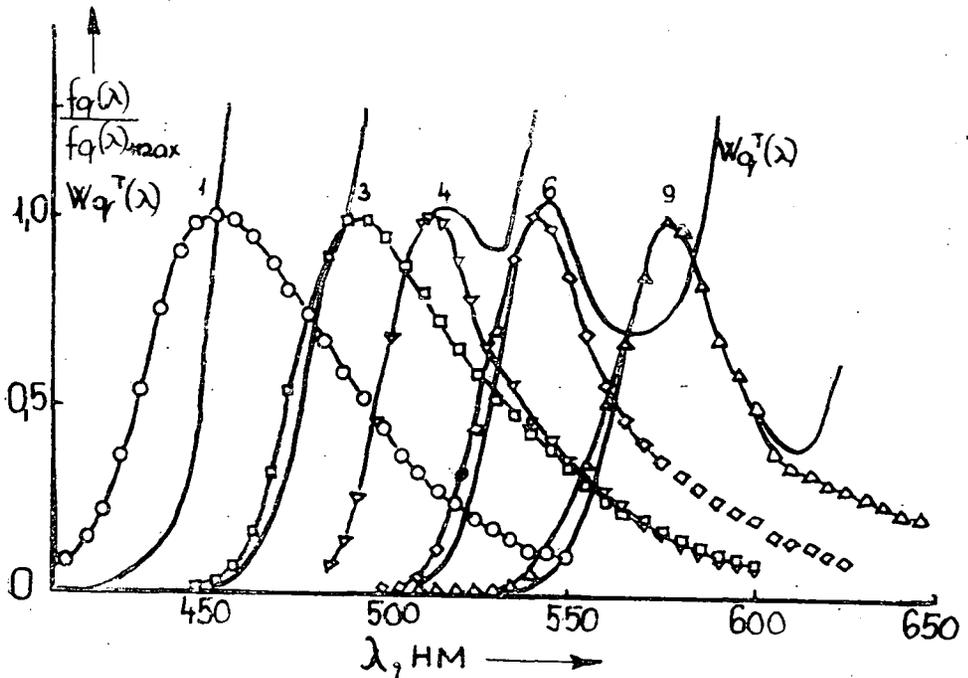


Рис. 2.

T , и отсюда в [31] сделан вывод, что за продолжительное время жизни возбуждённого состояния центров в ураниловом стекле ($\tau \approx 10^{-4}$ сек) распределение молекул на колебательных уровнях возбужденного электронного состояния соответствует температуре T .

б) Исследования связи между спектрами люминесценции и теплового излучения проводил Козма

[29]. Используя спектры девяти растворов, проводил выполнение соотношения (1); на рис. 2 приведены разными знаками спектры флуоресценции $f_q(\nu)$, полученные в [29], и сплошными и кривыми спектры $W_q^T(\nu)$ теплового излучения. (Эскулин (1), триафлавин (3), флуоресцеин (4), зозин (6), родамин В (9).) Из хода кривых видно, теч функции $f(\nu_q)$ и

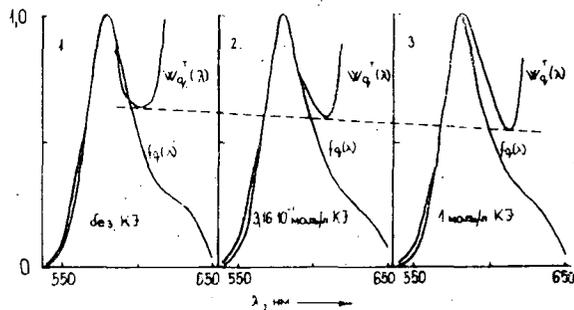


Рис. 3.

$W_q^T(\nu)$ лучше совпадают, если длина волн места максимума спектра люминесценции больше. Спектры Al — морина, родулина оранжевого, эритрозины бенгальской, не приведенные на рисунке, показывают точно такие же закономерности. Хевеши, исследуя потушенные растворы флуоресцеина (тушитель КJ), показал [32], что с увеличением меры тушения кривые $f_q(\nu)$ и $W_q^T(\nu)$ совпадают лучше в длинноволновой области спектра люминесценции (рис. 3.).

Как доказано выше, вместо соотношения (1) общепринятым считается уравнение (12). В работе Кечкемети [24] и его сотрудников получено, что функция выхода $\eta(\nu)$, вычисленная из (12) по измеренным спектрам, дает хорошие совпадения с экспериментальными результатами (рис. 4) Вавилова ($\triangle\triangle\triangle$) Яблонского ($\square\square\square$) и Тумермана ($\times\times\times$). Исследования Козма, Хевеши и Хорваи [30] показали, что экспериментальные и вычисленные по формуле (12) выходы $\eta(\lambda)$ хорошо совпадают друг с другом у растворов Al-морина, триафлавина, флуоресцеина, родулина оранжевого и у потушенных растворов флуоресцеина. (На рис. 5 показаны вычисленные данные — сплошными кривыми, и измеренные данные — кружками.) На рисунке изображены соответствующие кривые $\eta(\lambda)$ родамина В, которые значительно отличаются от других. Козма и Хевеши [33] наблюдали такое же отклонение у раствора розы бенгальской, а у растворов зозина и эритрозина получили только маленькие различия, имеющие подобный характер. Причиной этих отклонений может быть невыполнение условий указанных при выводе (12).

Как видно по вышеуказанным результатам, соотношение (11) более точно выражает связь спектров поглощения и люминесценции, чем уравнение (1), не содержащее квантовый выход $\eta(\nu)$ и функция $F_1(\nu)$ в антистоксовой области не уклонится от линейного хода. Используя спектры, измеренные нами, значения температуры T^* определяются с точностью 2—4 °С, и ΔT значительно превышает предел ошибки, и поэтому необходимо исследовать связь температуры T^* с другими физическими характеристиками люминес-

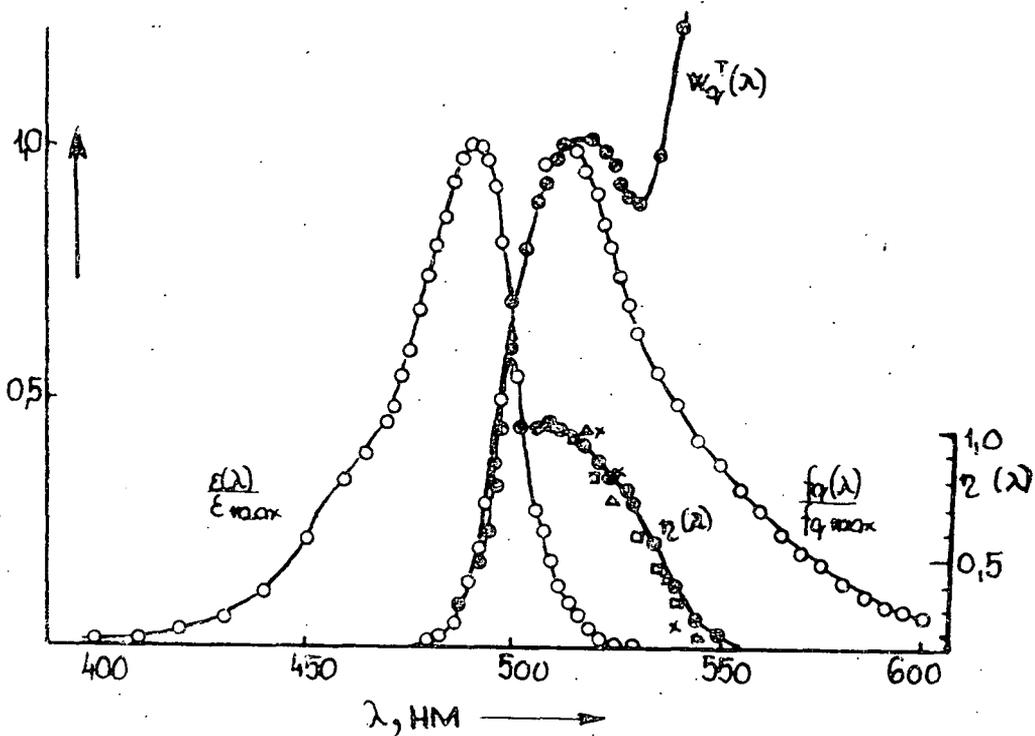


Рис. 4.

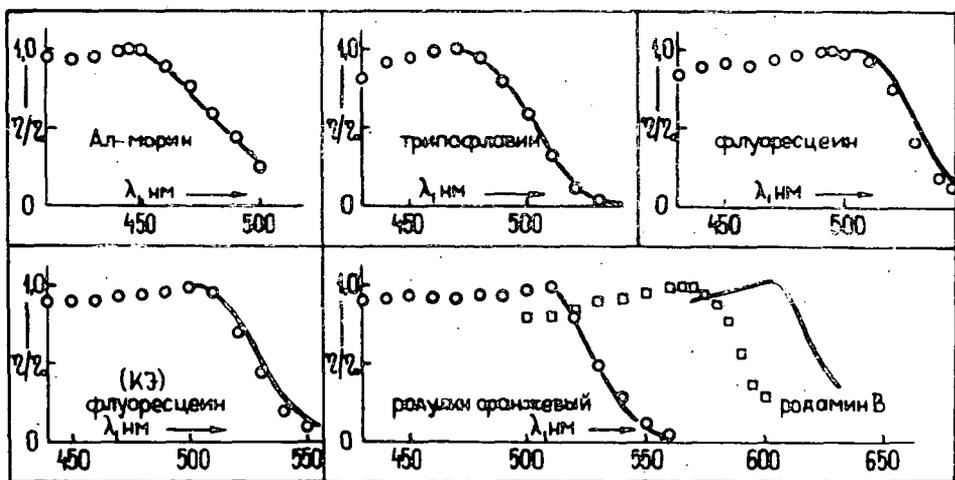


Рис. 5.

пенции например, частотой возбуждающего света, химическим составом молекул и т. д.

в) Зависимость ΔT от разных физических величин исследовалась авторами (24). При этом оказалось, что с изменением длины волн $\lambda_{\text{возб}}$ возбуждающего света и температура T^* значительно изменяется в случае измеренных двух материалов, в случае растворов флуоресцеина $T^* \approx T$, независимо от $\lambda_{\text{возб}}$. Козма, Салаи и Хевеши [34] более подробно исследовали этот вопрос. В таблице I представлены состав растворителей, длины волн возбуждающего

Таблица I

Растворитель	$\lambda_{\text{в}}, \text{нм}$								
	436	455	475	460	480	510	460	520	555
	$T^* (\text{°K})$								
	триафлавин			родулин оранжевый			эозин		
Этанол	326	319	314	340	319	302	340	326	314
Этанол+40% глиц.	331	326	319	344	322	310	345	331	322
Этанол+90% глиц.	361	347	336	366	357	333	364	347	334

света и значения T^* , полученные по формуле (2). Видно, что в каждом исследованном случае T^* уменьшается с уменьшением энергии возбуждающих фотонов, и таким образом, видно, что избыток возбуждающей энергии $E = h(\nu_{\text{возб}} - \bar{\nu})$ и ΔT являются пропорциональными друг другу. Здесь $\nu_{\text{возб}}$ — частота возбуждающего света, $\bar{\nu}$ — средняя частота флуоресценции. Надо отметить, что результаты работ [24], [34], дающие связь между ΔT и $\lambda_{\text{возб}}$, соответствуют результатам работы [13] в случае паров, и только из-за сильного взаимодействия между растворителем и растворенными молекулами ΔT значительно меньше.

Исходя из предположения Аленцева, по которому ΔT появляется в следствии неравновесного распределения люминесцирующих молекул на колебательных уровнях возбужденного состояния, связанного с теплопередачей растворителя, в работе [35] и [34] исследовалось, каким же образом изменяется T^* с изменением времени жизни возбужденного состояния τ .

Таблица II

$c_{\text{скл}}$ (моль/л)	η_0 (с Р)	T^* (°K)	η
0	28,016	336,11	0,94
$3 \cdot 10^{-2}$	28,542	336,98	0,93
$1 \cdot 10^{-1}$	28,690	340,40	0,90
$3 \cdot 10^{-1}$	29,226	347,30	0,78
$6 \cdot 10^{-1}$	30,351	353,18	0,39
1	32,532	361,68	0,22

Таблица III

$c_{\text{скл}}$ (моль/л)	T^* (°K)	η/η_0
0	332,6	1,000
$5,62 \cdot 10^{-2}$	334,3	0,949
$1 \cdot 10^{-1}$	336,1	0,896
$1,78 \cdot 10^{-1}$	338,0	0,804
$3,16 \cdot 10^{-1}$	339,8	0,693
$5,62 \cdot 10^{-1}$	341,6	0,584
1	343,5	0,473

Можно ожидать, что с уменьшением τ увеличивается T^* . В таблицах II и III приведены результаты работы [34] и [35], относящиеся к потушенным растворам флуоресцеина и родамина В (концентрация красителей была $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель состоял из смеси воды (40%) и глицерина (60%), тушитель КJ). Из таблиц видно, что по мере увеличения тушения, то есть по мере уменьшения относительного выхода η/η_0 (или пропорциональной им величины τ/τ_0), относящегося к непотушенным растворам, температура T^* увеличивается. Эти результаты подтверждают вышеуказанный гипотез авторов. В работе [35] исследовались растворы флуоресцеина ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), содержащие равное количество тушителя ($3 \cdot 10^{-1}$ моль/л КJ), а доля воды и глицерина изменялась (от 0% до 85%). В этом случае точно такая же связь получилась между мерой тушения и T^* . С полученными результатами тесно связаны вышеупомянутые измерения Козма [31] в случае уранилового стекла и раствора уранилсульфата. Эти результаты показывают, что при излучении ураниловых ионов, время жизни возбужденного состояния которых в 10^{-5} раз больше чем у органических красителей, ΔT практически равна к нулю.

Таблица IV

Вещества и растворитель	M	$\nu_0 \cdot 10^{-12}$ (сек ⁻¹)	T^* (°K)
Флуоресцеин	367,3	590,0	317
Эозин	691,9	565,5	350
Флохин	760,0	539,7	294
Эритрозин	879,9	568,0	403
Роза бенгальская	948,8	538,0	395

Для исследования зависимости T^* от строения молекул был изучен ряд красителей, имеющих подобное строение [36]. В таблице IV приведены молекулярные веса ксантовых красителей, состав растворителя исследованных систем M , частота чистоэлектронного перехода ν_0 и температура T^* , полученная по формуле (2). Из таблицы видно, что с изменением строения молекул изменяется и T^* , а именно с ростом молекулярного веса T^* увеличивается.

Таблица V

Растворитель	T^* (°K)	
	с учётом реабсорпции	с учётом вторичной флуоресцен- ции
Метиловый спирт	352,3	324,0
Этиловый спирт	356,8	326,6
1-пропиловый спирт	375,0	336,7
2-пропиловый спирт	380,1	338,1
1-бутиловый спирт	380,5	345,2
2-пятиловый спирт	445,9	373,9

Таблица VI

Сглин (%)	T^* (°K)	λ_{\max} (нм)
0	286,78	512
7,5	301,30	513
15	314,17	515
30	318,98	517
45	322,27	518
60	325,62	518
75	329,05	519
85	334,33	520

При увеличении молекулярного веса согласно соотношению (1) ход спектров $f_e(\nu)$ и $W_q^T(\nu)$ лучше совпадают (29) (см. к рис. 2 сказанное). Значения экспериментальных и вычисленных выходов $\eta(\nu)$ по формуле (12) хорошо совпадают при меньших молекулярных весах и отклоняются при больших.

Исследуя влияние растворителя на T^* , Кечкемети, Салаи и Варкони [38] провели измерения спектров растворов триафлавина ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л), используя в качестве растворителей спирты, приведенные в таблице V. На рис. 6 изображены полученные функции $F(\nu)$ в случае этилового спирта (○○○), 1-пропилового спирта (●●●) и 2-пятилового спирта (●●●). Наклон прямых уменьшается с ростом молекулярного веса растворителя, что соответствует росту T^* . При методе, использованном в [38], большую роль играла и вторичная люминесценция, поэтому её влияние на основе [28] тоже приняливо внимание.

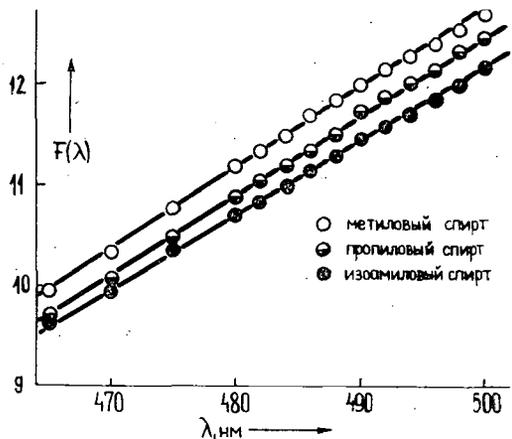


Рис. 6.

Проводились также исследования с целью установления влияния состава растворителя (смесь воды и глицерина) на T^* . В качестве люминофора был использован флуоресцеин ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Полученные результаты, которые приведены в табл. VI, показывают, что с ростом концентрации глицерина, спектры смещаются в сторону длинных волн, в то же время увеличивается значение T^* . Измерения, которые проводились в растворах уранилсульфата и в ураниловом стекле, привели к результатам, что изменение температуры T от 263°K до 358°K не вызывает изменения ΔT . Измеряя при четырёх или пяти разных температурах спектры поглощения, люминесценции и функцию квантового выхода $\eta(\nu)$ органических красителей, приведенных в табл. VII,

Таблица VII

№	Вещества	T ($^\circ\text{K}$)				
		262	298	318	338	358
		T^* ($^\circ\text{K}$)				
1.	Ауорофосфин	370	383	391	398	—
2.	Флавофосфин	334	347	356	363	—
3.	Эозин	325	363	378	403	—
4.	Эритрозин	357	403	440	456	—
5.	Роза бенгальская	351	378	388	412	—
6.	Триафлавин	342	361	384	403	437
7.	Флуоресцеин	322	334	347	361	368
8.	Родулин оранжевый	343	370	377	391	403
9.	Родамин В	317	332	351	374	379

Хевеши, Козма и Салаи [39] определили температуры T^* . Как видно из таблицы, в системах 1, 2, 5, 7, 8, 9 при повышении температуры ΔT уменьшается, а в системах 3, 4, 6 ΔT является практически постоянной.

Все указанные выше исследования показывают, что соотношение (11) и эквивалентное с ним (12), выполняются у большинства исследованных систем. Опыт показывает, что при сравнении экспериментальных и вычисленных результатов для выполнения соотношения (11) надо использовать в соотношении значение T^* , которое больше чем T . В то же время формула (12) правильно определяет связь спектров $f_e(v)$, $W_e^T(v)$ и квантового выхода, чем формула (2) для $F(v)$, и не обнаруживается никакого отклонения при низких частотах. В некоторых случаях и при $T^* > T$ формула (12) не справедлива.

Функции (11) и (12) справедливы только в таких случаях, когда выполняются условия, указанные при выводе формулы. Выполнение некоторых условий непосредственно можно доказать, однако справедливость нескольких условий выражается только отношением формул и экспериментальных данных, и другой непосредственный метод для проверки неизвестен. То же самое относится к распределению молекул на колебательных уровнях возбуждённого состояния, что может быть одной из причин неравенства T^* и T . Если примем во внимание эти предположения тогда с помощью упрощенной модели можно количественно выражать связь между T^* и разными физическими величинами.

Допустим, что после акта поглощения (при $t=0$) молекулы распределяются на колебательных уровнях возбуждённого состояния в зависимости от частоты возбуждающего света. Из этого распределения вследствие взаимодействия с растворителем молекулы перераспределяются соответственно температуре растворителя T , причём в среду передаётся тепло. В том случае, когда время полного перераспределения больше времени жизни возбуждённого состояния τ , полное перераспределение не устанавливается до акта испускания, а осуществляется распределение, соответствующее средней температуре молекул T_M . Из этого следует, что вычисленная температура T^* на спектрах $f_e(v)$ — связан с распределением на уровнях возбуждённого состояния по T^* , и $k(v)$ — связан с распределением основного состояния по T , находится между T и T_M , и связана с их разницей. Легко убедиться, что если выполняются условия, приведенные при выводе соотношения (11), а именно что $T_M = T$, тогда $T^* = T$.

Козма, Салаи и Хевеши [34] для изучения взаимодействия между молекулами и растворителем предлагали следующую упрощенную модель. Принимаем исследованный люминесцирующий раствор термодинамической системой, которая состоит из двух открытых подсистем, а именно: из совокупности возбужденных молекул с температурой T_M , и из молекул растворителя с температурой T , находящихся во взаимодействии. Последнюю систему можно считать тепловым резервуаром, с бесконечной теплоёмкостью и с температурой T . Изменение температуры первой системы — на основе соображения Де Гроta [40] — выражается равенством:

$$\frac{d(T_{M,t} - T)}{dt} = -\frac{1}{\tau'}(T_{M,t} - T), \quad (14)$$

которое сходно с законом охлаждения. Здесь τ' — время жизни взаимодействия, $T_{M,t}$ — температура, которой можно характеризовать распределение молекул на колебательных уровнях после акта поглощения в момент времени t . При $t=\tau$ получаем из (14) уравнение $T_{M,\tau} - T = (T_{M,0} - T) \exp(-\tau/\tau')$, где $T_{M,0}$ температура, которая характеризует распределение молекул во времени $t=0$. Можно предполагать, что вышеупомянутая средняя температура T_M практически совпадает с $T_{M,0}$ и так

$$T_M - T = (T_{M,0} - T) \exp(\tau/\tau'). \quad (15)$$

Это равенство хорошо согласуется с вышеуказанным экспериментальным результатом, по которому $T^* - T = \Delta T$, и так $T_M - T$ увеличивается с уменьшением времени жизни τ возбужденного состояния. Этим фактором объясняется изменение ΔT при тушении, и опыт $\Delta T=0$, в случае длительного свечения ураниловых соединений. По соотношению (15) увеличение τ' вызывает повышение ΔT . Это изменение доказано в растворах флуоресцеина при повышении вязкости растворителя смеси воды и глицерина (Табл. VI). Изображая величину $\ln \Delta T$, полученную в случае погашенных растворов флуоресцеина, как функцию длительности затухания τ , диаграмма оказывается линейной (Рис. 7). В работе Хевеши, Кечкемети и Козма [41] исследовался флуоресцеин в смеси воды (40%) и глицерина (60%), и изменялась концентрация тушителей KJ, KBr. Из экспериментальных данных, согласующих с (15), получим значения τ' , которые совпадают по порядку с результатами, полученными другими методами; $\tau' = 4,7 \cdot 10^{-9}$ (тушитель KJ), $1,5 \cdot 10^{-9}$ сек (тушитель KBr).

В существовании $T_M - T$, т. е. $T^* - T$, играет роль разница между энергией возбуждения $h\nu_{\text{возб}}$ и между средней энергией излучения $h\bar{\nu}$. Предполагая, что неизлучаемая энергия $h(\nu_{\text{возб}} - \bar{\nu}_e)$ полностью преобразуется в тепло, получаем для $T_{M,0} - T$, в момент возбуждения:

$$T_{M,0} - T = \frac{k'h(\nu_{\text{возб}} - \bar{\nu}_e)}{Mc_{\text{кол}}}, \quad (16)$$

($k' = 2,39 \cdot 10^{-8}$ сал/моль, M — молекулярный вес флуоресценцирующих молекул, $c_{\text{кол}}$ — колебательная теплоёмкость). Вычисленные значения $c_{\text{кол}}$ и τ' по формуле (16) по порядку хорошо совпадают с литературными данными [45]. Выражая время релаксации τ' в виде $\tau' = \tau'_0 \exp(U/RT)$, (16) переходит в равенство

$$\ln \ln \frac{(T_{M,0} - T)}{\Delta T} = \ln \frac{\tau}{\tau'_0} - \frac{U}{RT}, \quad (17)$$

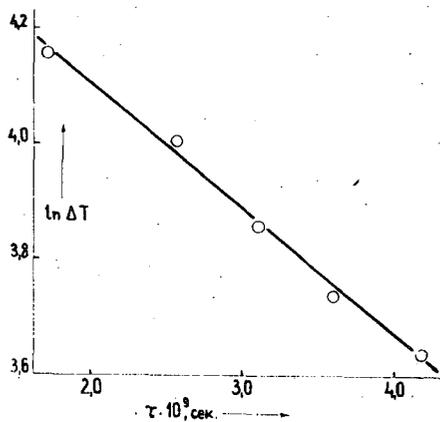


Рис. 7.

где U — энергия активации взаимодействующих процессов, R — газовая постоянная. Авторы работы [39] определили значение $T_{M0} - T$, и зная $c_{хол}$, $v_{возб}$ и $\bar{v}_л$, определили энергию U . На рис. 8 изображены диаграммы, полученные ими.

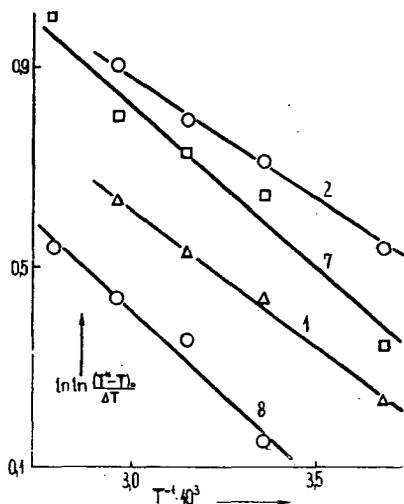


Рис. 8.

экспериментальных данных от этих формул является следствием влияния триплетного возбуждённого электронного состояния, которое имеет молекулы синглетным возбуждённым состоянием.

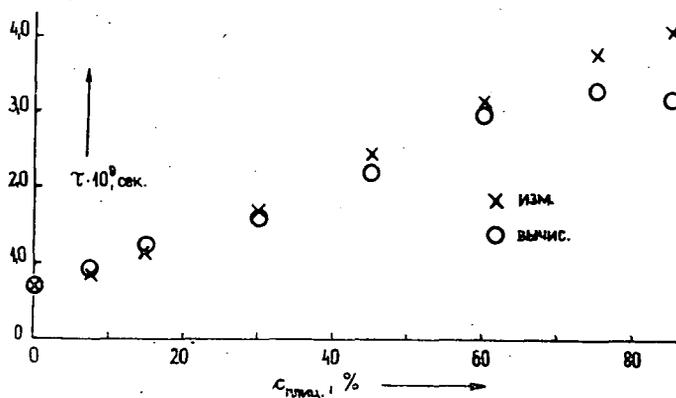


Рис. 9.

г) Вычисленные значения времени жизни по модифицированной формуле Непорента и экспериментальные данные хорошо согласуются друг с другом, и это подтверждает правильность соображений, сделанных при выводе соотношений (11), (12), (13). Хевеши и его сотрудники [41] по формуле (13)

вычислили значения времени жизни в случае потушенных растворов (с КЛ) флуоресцеина, результаты показывает рис. 9, там же видны экспериментальные данные. При слабом тушении эти значения τ хорошо совпадают, а при сильном тушении их разница не превышает предел ошибки экспериментов.

§ 6. Несколько последствий соотношения Степанова

а) Аналитическое выражение для контура спектров поглощения и люминесценции. Домби и его сотрудники [42] показали, что в тех случаях, когда справедливо соотношение (11) и выполняется закон зеркальной симметрии Блохинцева, контур спектров растворов люминесценцирующих красителей выражается равенствами:

$$\eta(\nu)k(\nu) = k_{\text{акт}}(\nu) = \quad (18)$$

$$= A \nu \exp(b\nu) \varphi(\nu - \nu_0),$$

$$f_q(\nu) = B \nu^3 \exp(-b\nu) \varphi(\nu - \nu_0). \quad (19)$$

Здесь A и B — постоянные нормирования, $b = h/2kT$, φ — симметричная функция величины $(\nu - \nu_0)$. На рис. 10 изображена функция с учётом выхода $\eta(\nu)$ (чёрные кружки) и без учёта $\eta(\nu)$ (белые кружки). При меньших частотах ход кривых значительно отличается вследствие антистоксового падения выхода. Так как экстремальные значения функции $\varphi(\nu)$ находятся при $\nu = \nu_0$, из спектров может быть определена частота ν_0 . Метод определения частоты ν_0 имеет практическое значение потому, что надо определять только один из спектров (например, спектр поглощения). Функция $\varphi(\nu)$ хорошо приближается функцией $\varphi = \text{sech}[a(\nu - \nu_0)]$, где a — эмпирическая постоянная.

Исследуя применимость выражений (18) и (19) к описанию контуров спектров органических красителей, Хёвеси и Козма [43] получили равенства следующего вида:

$$\frac{k(\nu, T)}{k(\nu_{\text{макс}}, T_0)} = \frac{1 - d_1 \exp(-\Delta E_1/kT)}{1 - d_1 \exp(-\Delta E_1/kT_0)} \frac{\nu \exp(b\nu) \text{sech}[a_1(\nu_{0,1} - \nu)]}{\text{макс}\{\nu \exp(b\nu) \text{sech}[a_1(\nu_{0,1} - \nu)]\}}, \quad (20)$$

$$\frac{f_q(\nu, T)}{f_q(\nu_{\text{макс}}, T_0)} = \frac{1 - d_2 \exp(-\Delta E_2/kT)}{1 - d_2 \exp(-\Delta E_2/kT_0)} \frac{\nu^3 \exp(-b\nu) \text{sech}[a_2(\nu_{0,2} - \nu)]}{\text{макс}\{\nu^3 \exp(-b\nu) \text{sech}[a_2(\nu_{0,2} - \nu)]\}}, \quad (21)$$

где d_1, d_2 — эмпирические постоянные, $\Delta E_1, \Delta E_2$, — постоянные, получаемые из

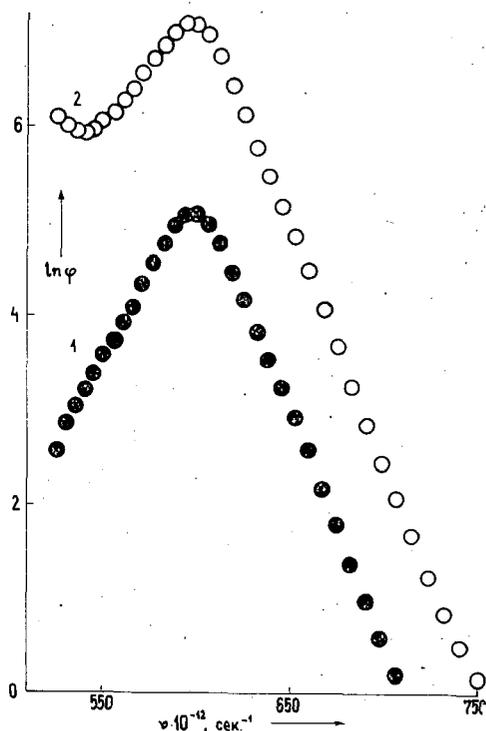


Рис. 10.

зависимости спектров от температуры. Эти выражения имеют практическое значение, так как постоянные a_1 и a_2 обратно пропорциональны температуре T . Если эти постоянные определяются при данной температуре T_0 , они и следовательно, спектры поглощения и люминесценции могут быть вычислены для любых

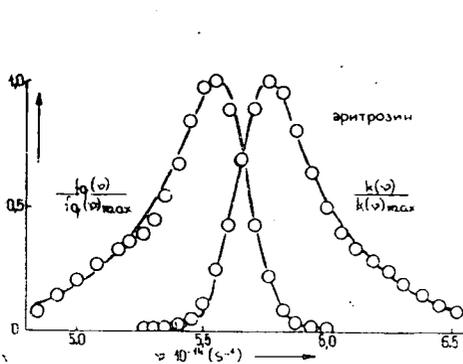


Рис. 11.

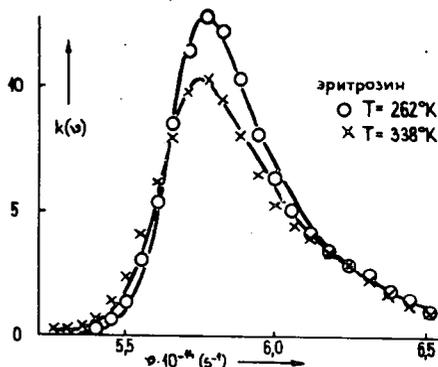


Рис. 12.

температур. Получилось, что значения ΔE практически совпадают с энергией диэлектрической релаксации. На рис. 11 изображены экспериментальные данные ($\circ \circ \circ$) и спектры, вычисленные по (20) и (21) (сплошные кривые), в случае растворов эритроцина при температуре $T = 263$ °К. На рис. 12 показываем изменение спектров поглощения с изменением температуры той же системы. Видно, что данные вычисленные по формуле, и экспериментальные значения хорошо согласуются друг с другом. (Такое же совпадение наблюдалось в случае пяти других систем при четырёх разных температурах.) Эти результаты — хотя и посредственным путём — подтверждают справедливость соотношения Степанова.

б) *Объяснение явления миграции энергии в люминесцирующих растворах* раньше проводилось по тому предположению, что колебательная энергия возбуждённых молекул соответствует температуре T . Вышеприведенные результаты показывает, что это предположение не выполняется в каждом случае, и следовательно, соотношения, описывающие миграцию энергии, надо модифицировать. Салаи и Козма [44] на основе формулы (11) модифицировали формулу Фёрстера, которая относится к расстоянию R_0 , характеризующему безизлучательную передачу энергии. Учитывая, что распределение молекул на колебательных уровнях возбуждённого электронного состояния соответствует температуре T^* , получили следующее уравнение:

$$R_{0,T^*} = \{5,07 \cdot 10^{-23} \frac{\tau}{n^2 \eta_{Q, \text{макс}}} \int_0^{\infty} \left[\frac{\eta_Q(\nu) \varepsilon(\nu)}{\nu} \right]^2 \exp[-h(\nu - \nu_0)/kT^*]^{1/6} \}^{1/6}. \quad (22)$$

Используя литературные данные для τ и вычисленные значения T^* , оказалось, что влияние отличия распределений молекул в основном и возбуждённом состояниях на критическом расстоянии не значительно. Определённые по формуле (22) и изображенные на рис. 13 значения R_0 показывают, что с изменением

температуры только ненамного изменяются критические расстояния.

В заключение устанавливаем, что измерения, приведённые до сих пор, показывают: соотношение Степанова не выполняется строго. Контуры спектров флуоресценции и теплового излучения; даже в случае тщательно очищенных веществ, значительно отличаются. Однако, с другой стороны, значения эффективной температуры молекул T^* , полученные на основе спектров поглощения и излучения, в большинстве исследованных случаев приблизительно совпадают с температурой T . Модифицированная формула точнее подлинного соотношения Степанова, и во многих случаях с её помощью можно определить зависимость квантового выхода от длины волны возбуждения. Зависимость значения ΔT от разных величин (от температуры, от частоты возбуждающего света, от длительности свечения) можно объяснить качественно даже внескольких случаях также и количественно с помощью простой, наглядной модели. Выполнение — хотя бы приблизительное выполнение — модифицированного соотношения Степанова подтверждает справедливость гипотезов, сделанных при выводе формулы. Полуколичественное истолкование изменения $T^* - T$ с помощью упомянутой модели подтверждает правильность предположений о релаксационных процессах, которые протекают в окружении возбуждённых молекул.

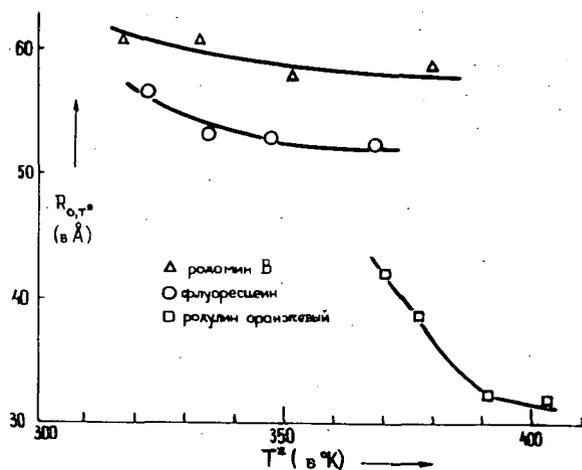


Рис. 13.

* * *

В заключение авторы выражают глубокую благодарность академику А. Будю за постоянный интерес к работе и ценные указания.

Литература

- [1] Stokes, G.: Phil. Trans., **143**, 421 (1852).
- [2] Lommel, E.: Wid., Ann., **3**, 113 (1878).
- [3] Валиков, С. И.: Phil. Mag., **43**, 307 (1922); Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 283 (1945).
- [4] Lewschin, W. L.: Zs. f. Phys., **72**, 368 (1931); Левшин, В. Л.: Фотолюминесценция жидких и твердых веществ (ГИТТЛ, М.-Л., 1951).
- [5] Blokhintsev, D. I.: J. Phys. USSR, **1**, 117 (1939).
- [6] Степанов, Б. И., В. П. Грибковский: Введение в теорию люминесценции (изд. АН СССР, Минск, 1963).
- [7] Степанов, Б. И.: ДАН СССР **112**, 839 (1957); Изв. АН СССР **22**, 1367 (1958).
- [8] Аленцев, М. Н.: Опт. и спектр., **4**, 690 (1958).
- [9] Аленцев, М. Н., Л. А. Пахомычева: Изв. АН СССР **22**, 1377 (1958).
- [10] Аленцев, М. Н., Л. А. Пахомычева: Изв. АН СССР **24**, 734 (1960).

- [11] *Кравцов, Л. А., А. Н. Рубинов*: Опт. и спектр. **12**, 636 (1962).
 [12] *Непорент, Б. С.*: ЖФХ **13**, 965 (1939); **21**, 1111 (1947); **24**, 1214 (1950); Ж. Эксп. и теор. физ. **21**, 172 (1951).
 [13] *Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский*: Опт. и спектр. **14**, 39 (1963); **15**, 457 (1963).
 [14] *Толкачев, В. А., Н. А. Борисевич*: Опт. и спектр. Т. 1. **16**, (Москва-Ленинград, 1963).
 [15] *Грузинский, В. В., Н. А. Борисевич*: Опт. и спектр. **15**, 457 (1963).
 [16] *Борисевич, Н. А.*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **10**, 9 (1964).
 [17] *Борисевич, Н. А. В. В. Грибковский, В. А. Толкачев*: Опт. и спектр. **16**, 171 (1964).
 [18] *Stevens, V.*: Mol. Phys. **3**, 589 (1960).
 [19] *Рязанова, Е. Ф., М. С. Фадеева, Т. С. Павлина*: Изв. АН СССР **24**, 769 (1961).
 [20] *Lendvai, E.*: International Symposium on Luminescence, Balatonvilágos, June 1961. (Akadémiai Kiadó, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1962), p. 89.
 [21] *Пицулик Л. Г., Л. Ф. Гладченко*: Взаимодействующие неравновесного излучения с веществом (Минск, 1965) стр. 142.
 [22] *Умрейко, Д. С.*: Диссертация, Минск, 1961.
 [23] *Непорент, Б. С.*: Изв. АН СССР **22**, 1372 (1958); ДАН СССР **119**, 682 (1958).
 [24] *Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai*: Acta Phys. Hung. **12**, 263 (1960); **14**, 165 (1962); Ann. Phys. **8**, 342 (1961).
 [25] *Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **7**, 17 (1961).
 [26] *Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **7**, 88 (1961).
 [27] *Förster, Th.*: Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, (1951), S. 154.
 [28] *Budó, Á., I. Ketskeméty*: J. Chem. Phys. **25**, 596 (1956); Acta Phys. Hung. **7**, 207 (1957).
 [29] *Kozma, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **9**, 59 (1963).
 [30] *Kozma, L., J. Hevesi, R. Horvai*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **10**, 79 (1964).
 [31] *Козма, Л.*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **11**, 29 (1965).
 [32] *Хевеши, Я.*: Диссертация, Сегед 1965.
 [33] *Козма, Л., Я. Хевеши*: Опт. и спектр. (под печатом).
 [34] *Kozma, L., L. Szalay, J. Hevesi*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **10**, 67 (1964).
 [35] *Hevesi, J., L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **8**, 103 (1962).
 [36] *Хевеши, Я., Л. Козма*: Опт. и спектр. **19**, 474 (1965).
 [37] *Козма, Л., Я. Хевеши*: Международная Конференция по люминесценции, Будапешт (1966).
 [38] *Ketskeméty, I., L. Szalay, Z. Várkonyi*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **11**, 15 (1965).
 [39] *Hevesi, J., L. Kozma, L. Szalay*: Acta Phys. Polon. **29**, 57 (1966).
 [40] *de Groot, S. R.*: Thermodynamics of Irreversible Processes (North Holland Publishing Co. Amsterdam, 1963), p. (51), Eq. (78).
 [41] *Hevesi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **11**, 81 (1965).
 [42] *Dombi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **10**, 15 (1964).
 [43] *Hevesi, J., L. Kozma*: Acta Phys. Hung. **20**, 451 (1966).
 [44] *Szalay, L., L. Kozma*: Acta Phys. Hung. **20**, 389 (1966).
 [45] *Mc Duff, G. E.*: J. Chem. Phys. **37**, 239 (1962).

CONNECTION BETWEEN ABSORPTION SPECTRA AND LUMINESCENCE SPECTRA OF CONDENSED SYSTEMS

I. Ketskeméty, L. Kozma and J. Hevesi

The validity of STEPANOV's relation concerning the connection between absorption spectra and fluorescence spectra has been checked by several authors. Results of experimental researches made it necessary to introduce the effective temperature of the excited molecules. The connection between the spectra is more exactly described by a modified formula, containing the quantum yield of fluorescence but also this formula is only valid if certain conditions are fulfilled. After a critical review of earlier results the researches carried out in order to check the formula are described in the present paper. Using a simple model, the authors come to conclusions about the dependence of the effective molecular temperature on various experimental conditions.