

УДК 535.37

О ВЛИЯНИИ ФЛУКТУАЦИИ БЛИЖАЙШЕГО ОКРУЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА НА ИХ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Б. Д. Рыжиков, П. К. Сенаторов

(кафедра общей физики для физического факультета)

При рассмотрении оптических свойств растворов сложных органических соединений необходимо иметь в виду, что спектральные характеристики молекул растворенного вещества определяются не только их строением, но также их ближайшим окружением. Вследствие теплового движения молекул растворителя это поле непрерывно меняется как по величине, так и по направлению. Наряду с этим происходят стохастические изменения дипольного момента самой молекулы вследствие колебательных движений составляющих ее атомов. Поскольку положение энергетических уровней молекулы, с одной стороны, определяется конфигурацией ее ближайшего окружения, а с другой — зависит от конфигурационных координат самой молекулы, флуктуации положения энергетических уровней должны определяться обоими факторами. Для жидкой фазы в первом приближении эти флуктуации можно считать независимыми.

Будем считать, что смещение электронных уровней молекул пропорционально (для простоты равно) ΔE , а также что флуктуация полной энергии молекулы E равна сумме

$$\Delta E = \Delta W + \Delta U, \tag{1}$$

где W — потенциальная энергия взаимодействия молекулы растворенного вещества с молекулами растворителя, U — ее внутренняя энергия.

Поскольку в термодинамически равновесном состоянии внутренняя энергия молекулы минимальна (т. е. при любом отклонении конфигурационной координаты от равновесного значения U увеличивается), то возможны только положительные значения флуктуаций ΔU . Поэтому плотность вероятности для флуктуаций величины $z = \Delta U$ можно записать в виде

$$\rho_U(z) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sigma_2} e^{-z^2/2\sigma_2^2}, & z \geq 0, \\ 0, & z < 0. \end{cases} \tag{2}$$

Относительно потенциальной энергии W примем, что флуктуации $x = \Delta W$ имеют нормальное распределение с плотностью

$$\rho_W(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_1} e^{-x^2/2\sigma_1^2}. \tag{3}$$

Поскольку флуктуации ΔW и ΔU можно считать независимыми, то плотность вероятности величины (1) вычисляется в соответствии с известным результатом теории вероятностей [1]:

$$\rho_E(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_W(x - z) \rho_U(z) dz. \tag{4}$$

После несложных преобразований получим

$$\rho_E(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2} \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma}{\sigma\sqrt{2}}\right), \quad (5)$$

где

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}, \quad \gamma = \sigma_2/\sigma_1, \quad \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-t^2} dt.$$

Графики $\rho_E(x)$ для трех различных значений γ при фиксированном значении σ_2 представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что увеличение параметра γ (отражающего соотношение уровней флуктуации U и W) приводит к увеличению асим-

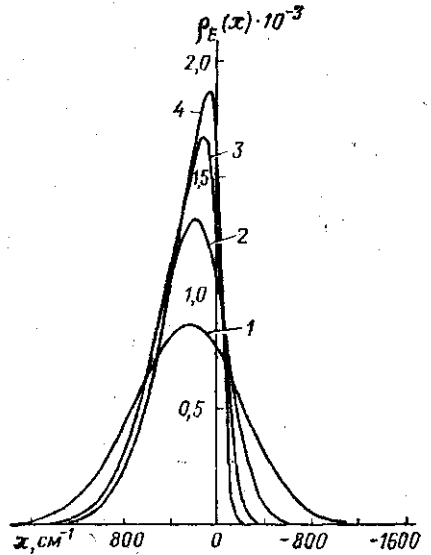


Рис. 1. Зависимость $\rho_E(x)$, где $x = \nu - 19940$ см^{-1} , от γ при $\sigma_2 = 400$ см^{-1} : $\gamma = 1$ (1), 2 (2), 4 (3) и 8 (4)

метрии графика $\rho(x)$ и к смещению его максимума в сторону меньших частот.

Для определения параметров σ_2 и γ применялся прием, основанный на численном решении интегрального уравнения Фредгольма первого рода:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_E(x-y) \Phi(y) dy = f(x), \quad (6)$$

где $f(x)$ — экспериментально полученный спектр поглощения молекул растворенного вещества, а $\Phi(y)$ — искомый «истинный» спектр молекул красителя в данной среде, причем параметры σ_2 и γ варьируются в достаточно широких пределах. Идея приема заключается в подборе таких значений σ_2 и γ , чтобы характерные максимумы решения $\Phi(y)$ находились на частотах, совпадающих с характерными для вещества частотами, известными из каких-либо прямых экспериментов.

Такой расчет проводился для спектров поглощения глицериновых растворов родамина 6Ж. Решение уравнения (6) проводилось методом регуляризации А. Н. Тихонова с использованием алгоритма быстрого преобразования Фурье [2]. Была использована программа, разработанная в НИВЦ МГУ [3]. Параметр регуляризации выбирался по невязке.

Экспериментальный спектр и результаты численного решения уравнения (6) при различных значениях σ_2 и γ приведены на рис. 2.

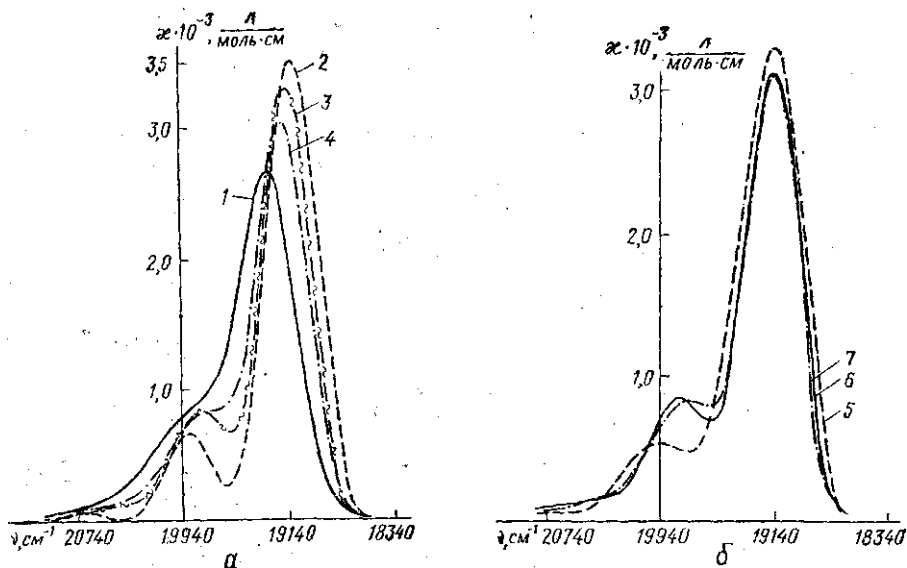


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения k родамина 6Ж в глицерине от параметров σ_2 и γ : 1 — экспериментальный спектр, 2—7 расчетные спектры; а: $\gamma=2$; $\sigma_2=300$ (2), 400 (3), 600 (4) см^{-1} ; б: $\sigma_2=400$ см^{-1} ; $\gamma=1$ (5), 2 (6) и 4 (7)

Параметр σ_2 выбирался совпадающим по порядку с величиной статистического уширения спектров, оценка которого приведена в [4]. Далее при фиксированном значении σ_2 варьировался параметр γ .

Из сопоставления рис. 2, а, б видно, что положение главного максимума решения не меняется при изменении γ и фиксированном значении σ_2 , но зависит от величины σ_2 . С другой стороны, при фиксированном σ_2 изменением параметра γ в определенных пределах варьируется положение побочного максимума. Используя эти результаты, можно найти пару значений σ_2 и γ , таких, которые дают положения максимумов исходного спектра, совпадающие с максимумами спектра, записанного при сравнительно низких температурах, где уровень флуктуаций ближайшего окружения не играет столь существенной роли.

Таким образом, согласно используемой модели, флуктуации ближайшего окружения молекул растворенного вещества приводят к небольшому (~ 200 см^{-1}) изменению ширины полос поглощения и к смещению их максимумов в сторону больших частот. Эти эффекты зависят не только от величины флуктуаций полной энергии взаимодействия молекулы растворенного вещества с ближайшим окружением и ее внутренней энергии, но и от соотношения между ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гнеденко Б. В. Курс теории вероятностей.— М.: Наука, 1969, с. 148.
 [2] Тихонов А. Н. Решение некорректно поставленных задач.— ДАН СССР, 1963, 151, № 3; Тихонов А. Н. О регуляризации некорректно поставленных задач.— ДАН СССР, 1963, 153, № 1, с. 49—52. [3] Арефьева М. В. Быстрый регуляризирующий алгоритм решения интегральных уравнений Фредгольма I рода типа свертки.— В кн.: Численный анализ на ФОРТРАНе. Методы и алгоритмы.— М.: Изд-во МГУ, 1978, с. 75. [4] Malley M. M., Mourou G. The picosecond time-resolved fluorescence spectrum of Rhodamin 6G.— Opt. Comm., 1974, 10, N 4, p. 323—326.