

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. [2] Littman M. G., Metcalf H. S. Appl. Opt., 1978, 17, p. 2224. [3] Вигасина М. Ф. В кн.: Тез. докл. Совещ. по спектроскопии КР. Красноярск, 1983.

Поступила в редакцию
15.06.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 2

УДК 535.343.32

СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ И ВРЕМЕНА ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ КАТИОНОВ ИЗ ГРУППЫ 2,6-ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

А. И. Акимов, Н. И. Резаев

(кафедра общей физики для физического факультета)

Силы осцилляторов и времена жизни возбужденных состояний атомов и молекул связаны с очень важными физическими характеристиками: вероятностью переходов, поляризуемостью, интенсивностью и шириной спектральных линий [1, 2].

В настоящей работе измерены силы осцилляторов и времена жизни возбужденных состояний молекул ряда диарилзамещенных солей пирилия с закономерно изменяющимся строением их катионов. Исследовано влияние на эти характеристики различных замещающих радикалов, входящих в структуру катионов. Для одного из катионов исследованных веществ — катиона 2,6-дифенилпирилия — имеются данные по теоретическому расчету сил осцилляторов [3], что позволило сравнить экспериментально найденные нами силы осцилляторов с теоретическими.

Силы осцилляторов измерялись по спектрам поглощения разбавленных растворов солей пирилия в ацетонитриле при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Исследованы следующие соли: 1) тетрафторборат 2,6-дифенилпирилия, 2) перхлорат 2,6-ди(4'-дифенил)пирилия, 3) перхлорат 2,6-ди(4'-третбутилфенил)пирилия, 4) перхлорат 2,6-ди(4'-метоксифенил)пирилия, 5) перхлорат 2,6-ди(4'-этоксифенил)пирилия, 6) перхлорат 2,6-ди(4'-аллилоксифенил)пирилия.

Силы осцилляторов определялись по формуле, которая справедлива для линейных осцилляторов, хаотически ориентированных в пространстве относительно проходящего пучка света [4—6]:

$$f = \frac{3mc}{\pi e^2} \varphi(n) \int \epsilon_{\nu} d\nu = 1,3 \cdot 10^8 \varphi(n) \int \epsilon_{\nu M} d\nu,$$

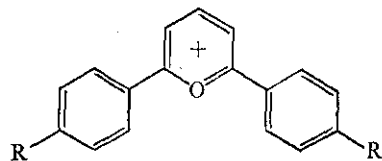
где $\int \epsilon_{\nu M}$ — интегральное поглощение для спектральной полосы, $\epsilon_{\nu M}$ — молярный коэффициент экстинкции, $\varphi(n)$ — поправочный множитель, учитывающий влияние растворителя с показателем преломления n . Частота ν выражена в см^{-1} .

Поправочный множитель находился на основе модели Лорентца [4—6] по формуле

$$\varphi(n) = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}.$$

При этом учитывалась зависимость показателя преломления n и множителя $\varphi(n)$ от длины волны света.

Силы осцилляторов f и естественные времена жизни возбужденных состояний τ_e для катионов
2,6-диарилзамещенных солей пирилия



Теория [3]			Эксперимент																							
Катион 2,6-дифенилпирилия			1						2			3			4			5			6					
R = H			R = H						R = C ₆ H ₅			R = C(CH ₃) ₃			R = O-CH ₃			R = O-CH ₂ -CH ₃			R = O-CH ₂ -CH=CH ₂					
λ , нм	Тип перехода	f	λ , нм	n	$\varphi(n)$	f	$\tau_e \cdot 10^8$, с	λ , нм	f	$\tau_e \cdot 10^8$, с	λ , нм	f	$\tau_e \cdot 10^8$, с	λ , нм	f	$\tau_e \cdot 10^8$, с	λ , нм	f	$\tau_e \cdot 10^8$, с	λ , нм	f	$\tau_e \cdot 10^8$, с	λ , нм	f	$\tau_e \cdot 10^8$, с	
414,7	$B_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,9027	402	1,354	0,829	1,00	0,53	446	1,53	0,43	424	1,29	0,46	461	1,38	0,52	470	1,17	0,63	455	1,32	0,52				
302,4	$B_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,0269	306	1,368	0,821	0,06	$\geq 5,24$	357	0,29	$\geq 1,43$	323	0,16	$\geq 2,13$	348	0,25	$\geq 1,60$	357	0,26	$\geq 1,62$	344	0,22	$\geq 1,80$				
301,7	$A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,0209																								
279,2	$A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,5518	276	1,377	0,816	0,49	1,94	313	0,51	0,62	289	0,62	0,44	311	0,72	0,44	314	0,61	0,53	310	0,66	0,48				
258,3	$A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,0929	239	1,394	0,807	0,13	$\geq 0,38$	286	0,62	$\geq 0,43$	256	0,29	$\geq 0,72$	271	0,58	$\geq 0,41$	275	0,61	$\geq 0,40$	272	0,52	$\geq 0,46$				
252,5	$B_2(\sigma \rightarrow \pi^*)$	0,0001																								
241,2	$B_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,0020	220	1,407	0,800	0,23	$\geq 0,66$	236	0,16	$\geq 1,11$	223	0,28	$\geq 0,55$	222	0,51	$\geq 0,31$	227	0,48	$\geq 0,34$	227	0,33	$\geq 0,49$				
240,7	$A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,0019																								
230,9	$A_2(\sigma \rightarrow \pi^*)$	—																								
220,2	$B_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,0490																								
214,5	$B_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,0178																								
213,4	$A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	0,2084																								
$\Sigma f = 1,8744$			$\Sigma f = 1,91$						$\Sigma f = 3,35$			$\Sigma f = 2,64$			$\Sigma f = 3,44$			$\Sigma f = 3,13$			$\Sigma f = 3,05$					

Естественные длительности τ_e возбужденных состояний, соответствующих одиночным полосам поглощения катионов, определялись по формуле, предложенной в работе [4]:

$$\tau_e = \frac{1}{(8\pi/c^2)v^2\epsilon_{\nu}dv} \frac{1}{n\varphi(n)} = 3,43 \cdot 10^8 \frac{1}{\int v^2\epsilon_{\nu M}dv} \frac{1}{n\varphi(n)}.$$

Для сложных полос с неразрешенной структурой этим методом сделаны оценки нижних границ времен жизни возбужденных состояний τ_e .

Найденные таким образом силы осцилляторов f и времена жизни возбужденных состояний τ_e , соответствующие различным полосам поглощения с длинами волн в максимуме λ (нм), приведены в таблице. Там же указаны теоретические данные для катиона 2,6-дифенилпирилия [3]. В последней строке таблицы даны суммы сил осцилляторов Σf для всех полос поглощения каждого из катионов.

Как видно из таблицы, в спектре поглощения катиона 2,6-дифенилпирилия экспериментально наблюдаемых полос меньше, чем теоретически рассчитанных. Это связано с тем, что три группы тесно расположенных компонент (в таблице они объединены фигурными скобками) в экспериментальном спектре не разрешаются из-за большой их ширины. Поэтому при сравнении этих теоретических компонент с экспериментальными необходимо брать сумму их сил осцилляторов.

Результаты показывают, что теоретически рассчитанные максимумы длин волн полос поглощения и соответствующие им силы осцилляторов в основном хорошо согласуются с экспериментальными данными для катиона 2,6-дифенилпирилия. Заметное расхождение с экспериментом наблюдается только в спектральном расположении второй группы теоретически рассчитанных компонент, где наибольшую величину силы осциллятора имеет компонента с длиной волны 258,3 нм, тогда как максимум поглощения в экспериментальной полосе соответствует $\lambda=239$ нм. При этом сумма теоретически рассчитанных сил осцилляторов для компонент этой группы (0,0969) близка к экспериментальному значению силы осциллятора (0,13), соответствующему полосе поглощения $\lambda=239$ нм. Еще лучшее согласие между теорией и экспериментом имеет место для суммы сил осцилляторов Σf всех полос в спектре поглощения катиона 2,6-дифенилпирилия.

Для других катионов исследуемого ряда пирилиевых солей не имеется данных по теоретическому расчету спектров поглощения и сил осцилляторов. Отнесение их полос поглощения к типам переходов сделано нами путем сравнения со спектром катиона 2,6-дифенилпирилия.

Из таблицы видно, что у катиона № 2, образованного присоединением к катиону 2,6-дифенилпирилия еще двух фенильных колец $R=C_6H_5$, полосы поглощения заметно сдвинуты в длинноволновую область; это связано с увеличением цепи сопряженных связей. Возрастание числа делокализованных π -электронов у катиона № 2 привело и к заметному изменению сил осцилляторов: сумма сил осцилляторов Σf у него увеличилась на 75% по сравнению с катионом № 1. Поскольку эти спектральные данные указывают на делокализацию π -электронов во всей системе сопряженных связей у катиона № 2, можно сделать вывод о том, что все ароматические кольца у этого катиона расположены компланарно.

У катиона № 3 (см. таблицу), образованного присоединением к катиону 2,6-дифенилпирилия двух алкильных групп $R=C(CH_3)_3$, изменения длин волн и сил осцилляторов выражены в меньшей степени,

поскольку у этих групп отсутствуют π -электроны. Поэтому сумма сил осцилляторов Σf у катиона № 3 меньше, чем у катиона № 2, и занимает промежуточное значение между катионами № 1 и 2.

У следующих трех катионов № 4, 5, 6 в замещающие группы R входит атом кислорода. Влияние сильно электроотрицательного атома кислорода у них проявляется в заметном изменении длин волн спектра поглощения и сил осцилляторов по сравнению с катионом 2,6-дифенилпирилия. Атомы кислорода стягивают часть электронного облака с фенильных колец на замещающие группы, увеличивая тем самым область делокализации π -электронов. По своему действию на спектры кислородсодержащие заместители у катионов № 4, 5, 6 в некоторой степени похожи на фенильные группы у катиона № 2. И длины волн соответствующих полос поглощения, и суммы сил осцилляторов Σf у этих катионов близки между собой.

Таким образом, исследования показали, что присоединение к катиону 2,6-дифенилпирилия различных радикалов влияет на длительность возбужденного состояния и силу осцилляторов, относящихся к различным полосам поглощения. Наибольшее увеличение суммы сил осцилляторов всех полос поглощения наблюдается, когда к катиону присоединяются фенильные или оксалкильные радикалы. Активное воздействие этих радикалов, по-видимому, связано с увеличением степени делокализации π -электронов у исследованных катионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ельшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962, с. 81, 98. [2] Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963, с. 368, 452. [3] Wigelow R. W. J. Chem. Phys., 1977, 67, p. 4498. [4] Непорент Б. С., Бахшиев Н. Г. Опт. и спектр., 1958, 5, с. 634. [5] Бахшиев Н. Г. Опт. и спектр., 1958, 5, с. 646. [6] Бахшиев Н. Г. Спектроскопия молекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972, с. 58.

Поступила в редакцию
29.02.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 2

УДК 621.378.325

ДИНАМИЧЕСКАЯ АВТОФОКУСИРОВКА ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. П. Сухоруков, В. А. Трофимов

(кафедра общей физики и волновых процессов)

До настоящего времени в задачах компенсации самовоздействия световых пучков рассматривалось улучшение их амплитудно-фазовых характеристик на неподвижном приемнике [1—3]. Однако для проблемы транспортировки световой энергии большой интерес представляет рассмотрение управления параметрами светового пучка с целью повышения его концентрации мощности на перемещающемся приемнике. Существует также целый класс практически важных задач, в которых необходимо создавать на мишени требуемую форму импульса или поддерживать заданный уровень мощности, а также изменять начальную ширину светового пучка. Все перечисленные выше проблемы приводят к необходимости динамического формирования оптимальных амплитудно-фазовых характеристик световых пучков и импульсов.

В настоящей работе анализируется одна из наиболее важных за-