

да, воспользовавшись (8), с учетом  $\kappa_m^2 = 4\pi m$  получим передаточную функцию ИФП для резонансных угловых частот:

$$H(\kappa_m) = \tau^2 e^{i(kl - \varphi')} \frac{e^{-i\kappa_m^2/2}}{1 - R^2 e^{i(4kl - \kappa_m^2)}} \quad (15)$$

Обобщая (15) на случай произвольного  $\kappa$  и перехода к угловым частотам по переменной  $\kappa = u \sqrt{2l/k}$ , получим выражение передаточной функции ИФП:

$$H(\kappa_x) = \tau^2 e^{i(kl - \varphi')} \frac{e^{-il\kappa_x^2/k}}{1 - R^2 e^{i(4kl - 2l\kappa_x^2/k)}} \quad (16)$$

которое совпадает с выражением, полученным в [4].

Таким образом, в предельном случае развитый модовый подход дает результат, совпадающий с результатом спектрального подхода [4], справедливым лишь в случае бесконечных зеркал.

Результаты настоящей работы дают возможность количественно описать влияние конечных размеров зеркал и освещающего пучка излучения на эффективность его преобразования многолучевым интерферометром.

В заключение подчеркнем, что развитый модовый подход к описанию многолучевых интерферометров с учетом явления дифракции пригоден для зеркал различной формы. Точность получаемых при этом аналитических результатов зависит лишь от точности представления собственных функций соответствующего свободного резонатора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Фокс А., Ли Т. В кн.: Лазеры. М.: ИЛ, 1963, с. 325. [2] Бойд Дж., Гордон Дж. Там же, с. 363. [3] Вайнштейн Л. А. Открытые резонаторы и открытые волноводы. М.: Сов. радио, 1966. [4] Дубнищев Ю. Н., Ринкевичус Б. С. Методы лазерной доплеровской анометрии. М.: Наука, 1982, с. 195.

Поступила в редакцию  
12.05.85

УДК 535.37

#### АППРОКСИМАЦИЯ КОНТУРА ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АССОЦИИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ

В. И. Южаков, В. М. Бойцов

(кафедра общей физики для физического факультета)

Для многих задач молекулярной спектроскопии, а также при различных расчетах в случае применения растворов красителей является необходимостью аналитического описания контура полос их электронных спектров. Такое описание необходимо и для полос поглощения ассоциированных молекул красителей. Известен ряд способов описания сплошных полос поглощения и люминесценции [1—5]. Главным недостатком получаемых при этом соотношений является наличие большого числа параметров, подлежащих экспериментальному опреде-

лению, которые зачастую не имеют прямой связи с молекулярными характеристиками, и найти их не всегда представляется возможным. Некоторые методы [6] позволяют аппроксимировать с необходимой точностью не весь спектральный диапазон. Кроме того, методы, основанные на использовании какой-либо физической модели, описывают спектры при отсутствии межмолекулярных взаимодействий, между тем как такая необходимость может возникнуть для концентрированных растворов, в которых образуются молекулярные агрегаты красителей. Поэтому поиск способов описания контуров спектральных полос растворов красителей продолжается [7, 8].

В [9] одним из нас предложен метод анализа формы спектров поглощения мономерных молекул органических соединений. В настоящей работе предлагается метод описания контура полос поглощения ассоциированных молекул красителей, основанный на предположении, что полный спектр поглощения состоит из «элементарных» спектров — однородных релаксационных (лоренцевых) составляющих. Этот метод имеет общий характер [9, 10], и в качестве примера в настоящей работе анализируются спектры поглощения ассоциатов родамина 6Ж, образующихся в его высококонцентрированных этанольных растворах. Эти спектры для различных температур были рассчитаны в [11] и взяты из этой работы.

Исходными положениями служат теоретические и экспериментальные результаты по исследованию электронно-колебательных спектров: полуширина лоренцевой линии перехода  $\Gamma$  и вероятность перехода  $W$  между двумя электронными состояниями являются функциями только частоты перехода. Обоснованность таких предположений приведена в [9, 10]. Как показано в этих работах, сплошные бесструктурные полосы поглощения многоатомных молекул красителей в растворах как функции частоты  $\nu$  могут быть описаны следующим выражением:

$$S(\nu) = \frac{1}{\pi} \int \frac{\Gamma(\nu_s) W(\nu_s)}{(\nu - \nu_s)^2 + \Gamma^2(\nu_s)} \frac{C}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\nu^c - \nu_s}{\sigma} \right)^2 \right] d\nu_s, \quad (1)$$

где  $\Gamma(\nu_s)$  и  $W(\nu_s)$  — полуширина однородной лоренцевой составляющей спектров и вероятность перехода системы в зависимости от частоты перехода  $\nu_s$ ;  $\nu^c$  и  $\sigma$  — центр и дисперсия распределения неоднородного уширения,  $C$  — концентрация молекул.

Функции  $\Gamma(\nu_s)$  и  $W(\nu_s)$ , являясь характеристиками исследуемых молекул красителя, не зависят от свойств растворителя, а параметры  $\nu^c$  и  $\sigma$  разные для различных растворителей и температуры растворов.

Если спектры поглощения и люминесценции красителей имеют колебательную структуру, то их можно описать суммой полос:

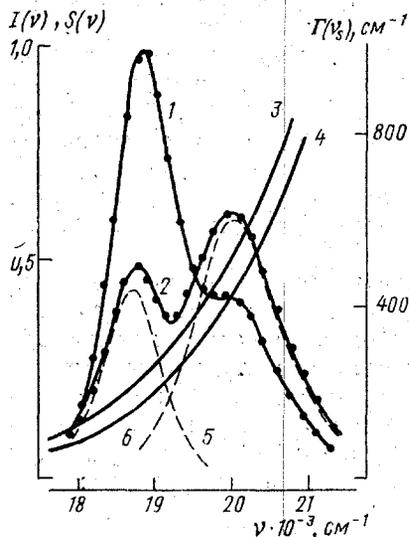
$$S(\nu) = \frac{1}{\pi} \int \frac{\Gamma(\nu_s) W(\nu_s)}{(\nu - \nu_s)^2 + \Gamma^2(\nu_s)} \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\nu_i^c - \nu_s}{\sigma_i} \right)^2 \right] d\nu_s, \quad (2)$$

где  $\nu_i^c$  и  $\sigma_i$  — параметры распределения неоднородного уширения каждой из полос,  $P_i$  — фактор Франка—Кондона. В нашем случае спектр ассоциата родамина 6Ж состоит из двух полос. Функции  $\Gamma(\nu_s)$  и  $W(\nu_s)$ , характеризующие исследуемые молекулы, при данной температуре для обеих полос должны быть одними и теми же. Параметры спектров поглощения каждой из колебательных полос определялись методом наименьших квадратов путем минимизации функции

$$F(P_i, \nu_i^c, \sigma_i) = \sum_{i=1}^n [I(\nu_i) - S(P_i, \nu_i, \nu_i^c, \sigma_i)],$$

где  $I(\nu_i)$  — значения интенсивности экспериментального спектра.

Для спектров поглощения ассоциированных молекул родамина 6Ж в этаноле при температурах  $-10, -40, -60, -105$  и  $-150^\circ\text{C}$  были найдены такие функции  $W(\nu_s)$  и  $\Gamma(\nu_s)$ , что при минимальных значениях  $F$  каждый из спектров описывается выражением (2) с точностью 5%. При этом функция  $W(\nu_s)$  не зависит от температуры, а функция  $\Gamma(\nu_s)$  изменяется при изменении температуры раствора.



На рисунке приведены электронные спектры поглощения ассоциатов родамина 6Ж в этаноле: полученные из экспериментальных данных [11] (кривые 1 и 2) и расчетные (точки), зависимости  $\Gamma(\nu_s)$  (кривые 3 и 4) для температур  $-10$  и  $-105^\circ\text{C}$  соответственно. Кривые 5 и 6 — отдельные полосы спектра поглощения, которые выделены по способу, предложенному в [12]. Рассчитанные параметры распределения неоднородного уширения для каждой колебательной полосы представлены в таблице.

Зависимости  $\Gamma(\nu_s)$  для других температур, при которых был выделен спектр поглощения ассоциатов родамина 6Ж, находятся «внутри» кривых 5 и 6. Значения  $\Gamma(\nu_s)$  для исследованного спектрального

интервала находятся в пределах  $100-800\text{ см}^{-1}$ . Для длинноволнового максимума поглощения  $\Gamma \sim 200\text{ см}^{-1}$ . Однородная ширина релаксационной составляющей спектров поглощения ассоциированных молекул родамина 6Ж при температурах, близких к комнатной, в 2,3 раза больше, чем ширина для его мономерных молекул ( $90\text{ см}^{-1}$  при

Параметры спектров поглощения ассоциатов родамина 6Ж при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	I полоса ( $\lambda_{\text{макс}} = 535\text{ нм}$ )			II полоса ( $\lambda_{\text{макс}} = 500\text{ нм}$ )		
	$\nu^c \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\sigma \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma(\nu_s) \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\nu^c \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\sigma \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma(\nu_s) \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$
$-10$	18,95	0,27	0,240	20,17	0,21	0,520
$-40$	18,86	0,26	0,185	20,10	0,22	0,440
$-60$	18,87	0,28	0,185	20,10	0,14	0,440
$-105$	18,81	0,25	0,240	20,06	0,19	0,520
$-150$	18,76	0,25	0,240	20,10	0,24	0,520

$T = 20^\circ\text{C}$ ). При этом нами не обнаружено температурной зависимости ширины лоренцевых составляющих спектров ассоциированных молекул в отличие от мономеров красителя, для которых температурный закон уширения близок к квадратичному. Это может быть связано с тем, что ширина релаксационной составляющей спектров ассоциатов обусловлена не дефазировкой, как у мономеров [13], а тем, что электронное

возбуждение делокализовано («мигрирует») по составляющим ассоциат молекулам родамина 6Ж. Время локализации возбуждения на отдельной молекуле, входящей в агрегат, составляет, исходя из однородной полуширины  $\Gamma(\nu_s)$ ,  $10^{-15}$ — $10^{-14}$  с. В отличие от мономерных молекул у ассоциатов родамина 6Ж дисперсия неоднородного уширения  $\sigma$  практически не зависит от температуры. Следует отметить, что зависимость  $\Gamma$  и  $\sigma$  от температуры могла быть и не обнаружена нами в связи с тем, что точность выделения спектров поглощения ассоциатов красителя в [11] невысока, поэтому температурные зависимости  $\Gamma$  и  $\sigma$  могли не проявляться в наших расчетах. В связи с этим представляет интерес проделать подобные расчеты для так называемых ковалентно-связанных агрегатов, спектры поглощения которых можно измерить с высокой точностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Степанов Б. И. Люминесценция сложных молекул. Минск: Изд-во АН БССР, 1955. [2] Непорент Б. С. ЖЭТФ, 1951, 21, № 2, с. 172. [3] Пекар С. И. УФН, 1953, 50, № 2, с. 197. [4] De Voe H. J. Chem. Phys., 1964, 41, p. 393. [5] Chandross E. A., Ferguson J. Ibid., 1966, 45, p. 3554. [6] Клочков В. П. Опт. и спектр., 1965, 19, с. 337. [7] De Voe H., Brignoli C. A. J. Phys. Chem., 1978, 82, p. 2570. [8] Непорент Б. С., Файнберг Б. Д. Опт. и спектр., 1982, 52, с. 820. [9] Бойцов В. М. Журн. прикл. спектр., 1982, 36, с. 264. [10] Бойцов В. М., Южаков В. И. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1985, 26, № 1, с. 73. [11] Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. Журн. прикл. спектр., 1976, 24, с. 985. [12] Казаченко Л. П., Круглик Е. К. Там же, 1982, 36, с. 442. [13] Ребане К. К. Элементарная теория электронно-колебательных спектров примесных центров кристаллов. М.: Наука, 1968.

Поступила в редакцию  
16.05.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1986, Т. 27, № 4

УДК 535.372

#### ДИАГНОСТИКА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ИНТЕГРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОБЕРТОНОВ И СОСТАВНЫХ ЧАСТОТ

Е. Н. Мартынова, В. Т. Платоненко, Н. А. Сухарева

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Исследование межмолекулярного и внутримолекулярного распределений колебательной энергии является одной из основных экспериментальных задач лазерной фотохимии и фотофизики, газовой динамики. Существующие экспериментальные методы регистрации колебательного возбуждения при их совместном использовании дают практически полную информацию о поуровневом энергетическом распределении молекул. Однако фактическая реализация многих методов регистрации весьма затруднительна. В этой связи представляет интерес разработка относительно простых методов диагностики колебательных состояний высоковозбужденных многоатомных молекул, позволяющих одновременно анализировать возбуждение всех или практически всех колебательных мод.

Настоящая работа посвящена теоретическому обоснованию метода измерения абсолютных колебательных температур и определения степени неравновесности внутримодового и межмодового энергетических распределений по соотношению интегральных интенсивностей флуоресценции обертонов и составных частот.