

**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ
ДВУОКСИ УГЛЕРОДА.
ИНДУЦИРОВАННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПОЛОСЫ $2\nu_3$**

Р. Ахмеджанов, М. О. Буланин и П. В. Гранский

Ранее [1] нами был определен бинарный коэффициент поглощения полосы с максимумом около $\nu_0 = 4670 \text{ см}^{-1}$, отвечающей индуцированному столкновениями обертопу $2\nu_3 \text{ CO}_2$. Если принять, что индуцированный дипольный момент возникает за счет поляризации одного из партнеров столкновения квадрупольным полем другого партнера, бинарный интегральный коэффициент поглощения рассматриваемого перехода выражается через молекулярные постоянные следующим образом:

$$B = \frac{\pi^3 \nu_0 N_L^2}{hc} \Gamma \langle R^{-8} \rangle, \quad (1)$$

причем для столкновения двух молекул CO_2 фактор Γ равен [2]

$$\Gamma = \left(\frac{\partial^2}{\partial q_3^2} {}^2M \right)_0 \left[\bar{\alpha}^2 + \frac{2}{9} \gamma^2 \right] + ({}^2M)^2 \left[\left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial q_3^2} \right)_0^2 + \frac{2}{9} \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial q_3^2} \right)_0^2 \right] - \frac{4}{15} \gamma ({}^2M) \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial q_3^2} \right)_0 \left(\frac{\partial^2}{\partial q_3^2} {}^2M \right)_0, \quad (2)$$

где N_L — число Лосшидта, $\langle R^{-8} \rangle$ — конфигурационный интеграл, 2M — квадрупольный момент, $\bar{\alpha}$ и γ — среднее значение и анизотропия поляризуемости, q_3 — безразмерная нормальная координата колебания ν_3 .

Поскольку вторые производные электрооптических постоянных CO_2 неизвестны, для отдельного определения входящих в (2) величин необходимо располагать данными о бинарных коэффициентах поглощения в смесях CO_2 с посторонними газами. В частности, для столкновения молекулы CO_2 (a) с изотропной по поляризуемости молекулой b выражение (2) сводится к

$$\Gamma = (Q'_a)^2 \alpha_b^2, \quad (3)$$

где $Q'_a = (\partial^2 / \partial q_3^2 {}^2M_a)_0$. К сожалению, индуцированная полоса $2\nu_3$ располагается на фоне поглощения, обусловленного разрешенными переходами, и из-за неопределенности процедуры разделения в спектрах смесей CO_2 с посторонними газами удается в лучшем случае дать только верхнюю оценку величины B .

Мы провели в дополнение к [1] измерения спектра смеси CO_2 с криптоном в области $4500-4700 \text{ см}^{-1}$, в результате которых было найдено $B(\text{CO}_2 + \text{Kr}) \leq 7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-2} \cdot \text{амага}^{-2}$ при 292 К. Отсюда с помощью (1) и (3) можно оценить модуль второй производной квадрупольного момента молекулы CO_2 : $|Q''| \leq 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ Д} \cdot \text{А}$. Вычисления конфигурационных интегралов производились для сферикализованных потенциалов Кихара с параметрами, использованными в работах [3, 4], а поляризуемость криптона принималась равной 2.49 А^3 [5].

Если положить $|Q''| = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ Д} \cdot \text{А}$, для смеси CO_2 с SF_6 ($\alpha_b = 6.5 \text{ А}^3$ [6]) расчет дает $B(\text{CO}_2 + \text{SF}_6) = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2} \cdot \text{амага}^{-2}$, что согласуется с найденными на опыте [1]. Учитывая далее, что для CO_2 $\bar{\alpha} = 2.58 \text{ А}^3$ и $\gamma = 1.97 \text{ А}^3$, нетрудно убедиться, что в (2) главным должен быть первый член, которому соответствует величина $B = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-2} \cdot \text{амага}^{-2}$, в то время как бинарный коэффициент поглощения в чистом углекислом газе составляет $8.5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-2} \cdot \text{амага}^{-2}$ [1].

Литература

- [1] Р. Ахмеджанов, М. О. Буланин. *Опт. и спектр.*, 44, 81, 1978.
- [2] Р. Ахмеджанов, М. О. Буланин. *Молекулярная спектроскопия*, сб. 3. Изд. ЛГУ, 1975.
- [3] Р. Ахмеджанов, М. О. Буланин, П. В. Гранский, А. С. Лещинский. *Опт. и спектр.*, 41, 689, 1976.
- [4] R. Akhmedzhanov, P. V. Gransky, M. O. Bulanin. *Canad. J. Phys.*, 54, 519, 1976.
- [5] P. J. Leonard. *Atom. Data a. Nucl. Data Tables*, 14, 21, 1974.
- [6] R. D. Nelson, R. H. Cole. *J. Chem. Phys.*, 54, 4033, 1971.

Поступило в Редакцию 21 марта 1979 г.

УДК 535.373.5+621.373 : 535.06

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ РОДАМИНА 6Ж КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО ЛАЗЕРА НА КРАСИТЕЛЕ

А. В. Бутенин, Б. Я. Коган и Н. В. Гундобин

Широкое применение растворов органических красителей в качестве активных сред лазеров с перестраиваемой длиной волны излучения не только в значительной мере стимулировало работы по изучению спектрально-люминесцентных характеристик этих растворов, но и дало новый инструмент для такого изучения. В данной работе описан усовершенствованный калориметрический метод определения абсолютного квантового выхода флуоресценции растворов органических красителей, позволяющий с хорошей степенью точности измерять даже близкие к единице величины квантовых выходов. Впервые для этих целей калориметрический метод, заключающийся в сравнении нагрева под действием падающего излучения исследуемого люминесцирующего раствора с нагревом стандартного нелюминесцирующего образца, был предложен в работе [1]. Применение в качестве источника возбуждения непрерывного аргонового лазера значительно упростило методику [2], однако точность измерений в использованной схеме не превышала 5%, что достигается и при традиционных фотометрических измерениях [3]. Кроме того, описанная в [2] методика требует применения достаточно мощного (несколько ватт) лазерного излучения. Этого недостатка лишен метод, основанный на измерении нагрева раствора по его термооптическим искажениям [4]. Точность его составляет 3%.

Нам удалось, используя в качестве источника возбуждения перестраиваемый лазер непрерывного действия, а в качестве измеряемой величины — расширение исследуемого раствора при его нагревании, повысить точность измерений до 1%.

Активной средой перестраиваемого лазера служил раствор незамещенного родамина в этиленгликоле, накачиваемый излучением непрерывного аргонового лазера с длиной волны $\lambda=514.5$ нм. Мощность перестраиваемого излучения составляла десятые доли ватта. В качестве исследуемых жидкостей были выбраны растворы родамина 6Ж марки «ДКЭ» в дважды перегнанном этаноле и дейтерированном этаноле (степень дейтерирования 94%). Растворы заливались в кварцевые ампулы, имеющие длину 40÷60 мм и внутренний диаметр ~5 мм, заканчивающиеся термометрическим капилляром с внутренним диаметром ~0.1 мм. Площадь капилляра для каждой ампулы измерялась отдельно с помощью микроскопа МИН-8. Контрольной жидкостью служил этанольный раствор смеси