

## 5. Относительная невязанность мощностей излучения встречных волн

$$\Delta_5 \equiv \frac{(v^{(+)}(z'_2))^2 - (v^{(-)}(z'_1))^2}{(v^{(+)}(z'_2))^2 + (v^{(-)}(z'_1))^2} = \Delta_4(z'_1, z'_2), \quad (15)$$

где  $\Delta_4(z'_1, z'_2)$  определена формулой (14). Функция  $\Delta_5$  не зависит от  $\eta$ . В резонаторе (10)  $\Delta_5 = 1.13 \cdot 10^{-2}$  и если  $a_p = \infty$ , то  $\Delta_5 = 1.03 \cdot 10^{-2}$ .

## 6. Нелинейные сдвиги частот генерации $\omega_{\pm}^{(nl)}$ встречных волн

$$\omega_{\pm}^{(nl)} = -\frac{c\eta\kappa_2}{L} \left[ \frac{\kappa_2}{N_p + 2\varphi_{пор}} \left( 1 \mp \frac{(1 - 2z'_0)N}{N_p + 2\varphi_{пор}} \right) \right], \quad (16)$$

здесь  $c$  — скорость света.

Эти сдвиги пропорциональные мощности генерации ( $\eta$ ), возникают из-за невязанности нелинейных фазовых набегов у встречных волн в активной среде. Для резонатора с параметрами (10) на центре линии перехода  $\omega_{+}^{(nl)} = \eta \cdot 1.328$  МГц,  $\omega_{-}^{(nl)} = \eta \cdot 1.360$  МГц и разность  $\delta\omega = \omega_{+}^{(nl)} - \omega_{-}^{(nl)} = -\eta \cdot 32$  кГц, если  $a_p = \infty$ , то  $\omega_{+}^{(nl)} = 12.6$  МГц,  $\omega_{-}^{(nl)} = \eta \cdot 13$  МГц и  $\delta\omega = -\eta \cdot 0.4$  МГц. Формула для разности частот  $\delta\omega$ , полученная с помощью (16), совпадает с опубликованной в работе [3].

Как видно из численных оценок, дифракция на среде ( $a_p \neq \infty$ ) может как усугубить ( $\Delta_2, \Delta_5$ ), так и ослабить невязанные эффекты. Особо отметим, что дифракция на среде приводит к уменьшению нелинейных частотных сдвигов и их разности.

### Литература

- [1] В. Ф. Бойцов. Опт. и спектр., 45, 118, 1978.  
 [2] В. Ф. Бойцов, Т. А. Мурина, Э. Е. Фрадкий. Опт. и спектр., 36, 539, 1974.  
 [3] В. Ф. Бойцов. Опт. и спектр., 45, 396, 1978.

Поступило в Редакцию 15 января 1979 г.

УДК 535.372 : 539.19

## О ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОТ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ИЗОЛИРОВАННЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Г. В. Майер и В. Г. Плотников

В предыдущей работе [1] нами были получены достаточно общие зависимости констант скоростей внутренней ( $k_{вк}$ ) и интеркомбинационной ( $k_{st}$ ) конверсий от энергии возбуждения ( $E_v$ ), энергетического спектра ароматических молекул и скорости колебательного перераспределения в разреженных молекулярных парах и сделаны следующие выводы.

1. В сложных [2] молекулах с энергией  $S_1$ -состояния, превышающей 3 эВ, процессом внутренней  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -конверсии и зависимостями  $k_{вк}(E_v)$  и  $k_{st}(E_v)$  можно пренебречь.

2. В простых молекулах [2] зависимость  $k_{вк}(E_v)$  значительно более выражена, особенно при возбуждении в высшие  $S$ -состояния, и заключается в возрастании  $k_{вк}(E_v)$ . Степень возрастания  $k_{st}$  с ростом  $E_v$  определяется величиной  $S-T$ -расщепления ( $\Delta E_{st}$ ) комбинирующих состояний и наличием (или отсутствием)  $T$ -состояний, расположенных в области колебательно-возбужденных состояний  $S_1$ -терма, причем, если  $|\Delta E_{st}| \leq \leq 10^3 \text{ см}^{-1}$  и с ростом  $E_v$  не происходит включения дополнительных

каналов  $S-T$ -конверсии, то значение  $k_{ST}$  слабо зависит от  $E_v$ . Достаточно полная информация о положении  $T$ -состояний, расположенных в области  $S_1$ -состояния, в настоящее время может быть получена с помощью квантовохимических методов. С этой целью нами в рамках метода ППП с параметризацией [3, 5] были проведены расчеты положения электронных состояний ряда ароматических молекул, для которых имеются экспериментальные данные по зависимости квантового выхода флуоресценции ( $q$ ) от энергии возбуждения. Энергия  $n\pi^*$ -состояний вычислялась в локализованной модели  $n$ -электронов [4-6].

Таблица 1  
Энергии и симметрия электронных состояний ( $\text{см}^{-1} \cdot 10^{-3}$ )

Молекула	$S_1$	$T_0$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$
Антрацен	27 $B_{2u}$	14.4 $B_{2u}$	22.2 $B_{1g}$	26.3 $B_{3u}$	26.8 $B_{2u}$	27.6 $B_{3u}$	32.3 $A_{1g}$
Перилен	23.4 $B_{3u}$	11.6 $B_{3u}$	23.7 $B_{1g}$	24.6 $A_{1g}$	30.7 $B_{2u}$	31.3 $B_{1g}$	35.5 $B_{2u}$
9-10-Дифенилантрацен	24.5 $B_{2u}$	11.6 $B_{2u}$	26.8 $B_{1g}$	28.9 $B_{3u}$	31.1 $A_{1g}$	31.2 $B_{2u}$	31.3 $B_{3u}$
9-10-Диметилантрацен	27.3 $B_{2u}$	11.4 $B_{2u}$	20.2 $B_{3u}$	21.3 $B_{1g}$	26.6 $B_{2u}$	27 $B_{3u}$	40 $B_{3u}$
Флуорен	34.6 $B_2$	23.2 $A_1$	24.7 $B_2$	28.7 $B_2$	29.6 $A_1$	30.4 $A_1$	32.8 $B_2$
Анилин	37.1 $B_2$	27.4 $A_1$	30.5 $B_2$	31.9 $A_1$	38.4 $A_1$	43.9 $A_1$	48.4 $A_1$
3,6-Диаминофталимид	24.7 $n\pi^*$	19 $n\pi^*$	22 $n\pi^*$	25.5 $n\pi^*$	25.6 $n\pi^*$	27.3 $n\pi^*$	30 $n\pi^*$

Таблица 2  
Расчитанные значения констант скоростей излучательного распада и безызлучательной конверсии с нулевого колебательного уровня  $S_1$ -состояния ( $\text{с}^{-1}$ )

Молекула	$k_r \cdot 10^{-9}$	$k_{ST} \cdot 10^{-9}$	$k_{BK} \cdot 10^{-6}$
Антрацен	0.22	0.74	0.50
Перилен	0.35	0	0.50
9,10-Дифенилантрацен	0.34	0	10
9,10-Диметилантрацен	0.21	0.74	1
Флуорен	0.04	0.01	0.01
Анилин	0.03	0.10	0.01
3,6-Диаминофталимид	0.09	0.03	10

Наблюдается вполне удовлетворительное согласие результатов расчета (табл. 1) с экспериментальными данными [7-9]. В табл. 2 приведены теоретически вычисленные (в кондоновском приближении) значения констант скоростей радиационного распада ( $k_r$ )  $S_1$ -состояния [10],  $k_{ST}$  [11]  $k_{BK}$  [12] при распаде с нулевого колебательного состояния  $S_1$ -терма, которые позволяют оценить значение  $q$  в хорошем согласии с экспериментальными данными [8, 9]. Используя отнесение молекул к простым или к сложным в соответствии с данными [2, 9, 15] и результаты табл. 1 и 2, можно сделать следующие выводы для отдельных молекул.

Антрацен. Преобладающим процессом конверсии является  $^1B_{2u} \rightarrow ^3B_{3u}$  ( $T_2$ )-конверсия ( $\Delta E_{ST} = 700 \text{ см}^{-1}$ ). С ростом  $E_v$  открывается дополнительный канал  $S-T$ -конверсии  $^1B_{2u} \rightarrow ^3B_{3u}$  ( $T_4$ ) ( $\Delta E_{ST} = -600 \text{ см}^{-1}$ ). В соответствии с [1] значение констант скоростей обоих

процессов слабо зависит от  $E_v$ . Независимость значения  $q$  от  $E_v$  при этом обусловлена, по-видимому, тем, что уменьшение  $k_{ST}$  в канале  ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^3B_{3u}(T_2)$  компенсируется ростом  $k_{ST}$  в канале  ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^3B_{3u}(T_4)$  с возрастанием  $E_v$ .

**Перилен.** Значения  $k_{BK}$  и  $k_{ST}$  значительно меньше  $k_r$ , вследствие чего величина  $q$  в конденсированной фазе близка к единице [8]. В разреженных парах рост  $E_v$  вплоть до  $40\,000\text{ см}^{-1}$  не может привести к существенному росту  $k_{BK}$  и  $k_{ST}$ , тем более, что эта молекула является сложной. Этим объясняется постоянство  $q$  в широком интервале  $E_v$  [14].

**9-10-Д и фенилантрацен.** Преобладающим процессом безызлучательной деградации является  $S_1 \rightarrow S_0$ -конверсия, но значение  $k_{BK}$  мало ( $q$  близок к единице [8, 9]) и может лишь слабо возрастать с ростом  $E_v$ , поскольку эта молекула не является простой. Некоторое возрастание скорости безызлучательного перехода может наблюдаться только при достижении возбуждающим квантом энергии  ${}^3B_{3u}$ -состояния, в связи с открытием дополнительного канала  $S-T$ -конверсии. Это подтверждается экспериментально наблюдаемым [15] слабым падением  $q$  с ростом  $E_v$  при  $E_v > 3 \cdot 10^4\text{ см}^{-1}$ .

**9-10-Д и метилантрацен.** Преобладающим процессом конверсии является  ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^3B_{3u}$ -конверсия ( $\Delta E_{ST} = 300\text{ см}^{-1}$ ). Вследствие малой величины  $\Delta E_{ST}$  значение  $k_{ST}$  слабо изменяется с ростом  $E_v$ . Затем при включении дополнительного канала  $S-T$ -конверсии ( $E_v \sim 40\,000\text{ см}^{-1}$ ), следует ожидать падения  $q$ , что качественно подтверждается экспериментальными данными [9, 15].

**Анилин и флуорен.** Главным безызлучательным процессом является  $S-T$ -конверсия ( $B_2 \rightarrow A_1$ ). При увеличении  $E_v$  происходит значительный рост  $k_{ST}$  (вследствие большой величины  $\Delta E_{ST}$  и того обстоятельства, что эти молекулы являются простыми), что находится в хорошем согласии с экспериментом [16, 17]. Отметим, что при возбуждении высших электронных состояний этих молекул следует ожидать также усиления внутренней конверсии, что в случае флуорена имеет экспериментальное подтверждение [18].

**3,6-Диаминофталимид.** Характерная особенность зависимости  $q$  от  $E_v$  состоит в очень резком спаде  $q$  при энергии колебательного возбуждения  $\sim 10^3\text{ см}^{-1}$  [19, 20]. Из табл. 1 видно, что именно на таком энергетическом расстоянии от  $S_1(\pi\pi^*)$ -состояния находится  $T_{\pi\pi^*}$ -состояние, что в полном соответствии с [1] объясняет резкий спад  $q$  при возбуждении в этом энергетическом районе вследствие большой ( $\sim 10^{11}\text{ с}^{-1}$ ) скорости процесса  $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ .

Таким образом, совместное применение общетеоретических зависимостей  $k_{BK}$  и  $k_{ST}$  от  $E_v$  [1] и квантовохимических расчетов позволяет объяснить зависимость  $q(E_v)$ , что, в частности, может найти приложение при поиске активных сред для получения стимулированного излучения в газовой фазе.

Авторы выражают благодарность В. С. Борисову и С. Н. Синеву за помощь в проведении расчетов.

#### Литература

- [1] Г. В. Майер, В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 47, 310, 1979.
- [2] Б. С. Непорент. ЖФХ, 13, 965, 1939; 21, 1111, 1947; Опт. и спектр., 32, 38, 252, 458, 1972.
- [3] И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников. Успехи химии, 43, 2195, 1974.
- [4] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 20, 394, 1966.
- [5] В. М. Комаров. Автореф. канд. дисс., М., 1978.
- [6] T. Edwards, R. Grinter. Mol. Phys., 15, 349, 1968.
- [7] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. «Химия», М., 1971.
- [8] Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. Ed. J. Berlman. Acad. Press, New York—London, 1971.
- [9] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. «Наука и техника», Минск, 1967.

- [10] С. Мак—Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. «Мир», М., 1972.  
 [11] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих, Б. М. Комаров. Опт. и спектр., 43, 1072, 1977.  
 [12] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих. Опт. и спектр., 43, 882, 1977.  
 [13] Г. А. Кундзич, А. А. Шишловский. ДАН СССР, 97, 429, 1954.  
 [14] В. В. Грузинский. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 58, 1963.  
 [15] Г. В. Толсторожев. Препринт ИФ АН БССР, Минск, 1971.  
 [16] С.—S. Huang et al. Chem. Phys. Lett., 37, 349, 1976.  
 [17] Б. С. Непорент. ЖФХ, 13, 983, 1939.  
 [18] С.—S. Huang et al. Chem. Phys. Lett., 28, 130, 1974.  
 [19] Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 21, 36, 1966.  
 [20] Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич. ДАН СССР, 94, 447, 1954.

Поступило в Редакцию 30 января 1978 г.

УДК 535.41.01

## ОБЩИЕ СВОЙСТВА МНОГОЛУЧЕВОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ФИЗО

А. А. Померанский

Для теории многолучевой интерференции Физо особое значение имеет выявление наиболее общих свойств интерференционного поля, позволяющих упростить анализ и свести к минимуму количество необходимых вычислений. Это обусловлено специфической для данного вида интерференции структурой областей локализации (областей Эйри) и трудностью аналитического расчета искажений интерференции вне этих областей [1-3].

Настоящее сообщение является непосредственным продолжением работы [3], в которой была подробно рассмотрена структура интерференционного поля при прохождении плоской волны через интерферометр с воздушным промежутком и отмечалось, что аналитический метод, предложенный в этой работе, применим в общем случае освещения произвольным источником. В данной работе на основе аналитического метода получены выражения для интерференционных полей при отражении ( $E_r$ ) и прохождении ( $E_t$ ) через интерферометр произвольной когерентной волны и установлено общее соотношение, связывающее эти интерференционные поля.

До сих пор связь интерференционных полей  $E_r$  и  $E_t$  рассматривалась только для частного случая освещения интерферометра плоской волной, распространяющейся перпендикулярно заднему зеркалу [4]. Ввиду независимости интерференционного поля от ориентации интерферометра [1,3] ограничение этим частным случаем неоправданно сужает рамки теории и не позволяет описать все практически важные случаи наблюдения интерференции.

Общее соотношение между интерференционными полями для двух различных схем наблюдения интерференции позволяет распространить анализ структуры интерференционного поля в проходящем свете [1-3] на интерференцию в отраженном свете.

Рассмотрим формирование интерференционного поля при освещении интерферометра Физо (рис. 1 работы [3]) произвольной когерентной волной  $E_0(x)$ . Нетрудно видеть, что выражения (2)—(7) работы [3] не зависят от вида освещающей волны. Таким образом, интерференционное поле в проходящем свете  $E_t(x)$  равно

$$E_t(x) = \tau \sum_{n=0}^{\infty} \rho^n E_0(G^n x) \quad (1)$$