

молекулы. В этой связи метод двухступенчатой фотоионизации может быть эффективен для идентификации молекулярных переходов в области переналаживания спектров поглощения от нескольких электронных систем. Особый интерес может представлять зондирование возбужденных молекул пикосекундными импульсами ионизирующего излучения в разные моменты времени. В этом случае появляется дополнительная возможность исследования внутримолекулярных безызлучательных переходов, которые должны проявляться в изменении выхода молекулярных и осколочных ионов от времени задержки между возбуждающим и ионизирующим лазерными импульсами.

#### Литература

- [1] V. S. Antonov, V. S. Letokhov, A. N. Shibano. Opt. Comm., 1981.
- [2] V. S. Antonov, V. S. Letokhov. Appl. Phys., 24, 89, 1981.
- [3] V. S. Antonov, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. M. Matiuk, V. G. Movshev, V. K. Potapov. Opt. Lett., 3, 37, 1978.
- [4] В. С. Антонов, И. Н. Князев, В. С. Летохов, В. Г. Мовшев. ЖЭТФ, 73, 1325, 1977.
- [5] V. S. Antonov, V. S. Letokhov, A. N. Shibano. Appl. Phys., 22, 293, 1980.
- [6] V. M. Donnelly, F. Kaufman. J. Chem. Phys., 66, 4100, 1977.
- [7] V. W. Laurie, P. R. Herschbach. J. Chem. Phys., 37, 1687, 1962.
- [8] T. Nakayama, M. Y. Kitamura, K. Watanabe. J. Chem. Phys., 30, 1180, 1959.
- [9] C. G. Stewens, R. N. Zare. J. Mol. Spectr., 56, 167, 1975.
- [10] Л. Н. Исаков, В. К. Потапов. ХВЭ, 5, 265, 1971.
- [11] G. D. Gillispie, U. Khan, A. C. Wahl, R. P. Hosteny, M. Krauss, J. Chem. Phys., 63, 3425, 1975.

Поступило в Редакцию 9 июля 1981 г.

УДК 535.331.34+539.196.3

### ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ СМЕЩЕНИЯ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В РАМКАХ ДЕБАЕВСКОЙ МОДЕЛИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Н. Г. Бахшнев и О. П. Гурин

В работе [1] рассмотрено смещение вибронных спектров многоатомных молекул в растворах, связанное с процессами межмолекулярной релаксации (ММР) в условиях воздействия на систему мощных электромагнитных полей оптической частоты. При выводе выражений для изменения положения спектров флуоресценции и поглощения была использована дебаевская модель релаксации и предполагалось, что квантовые переходы (с поглощением или излучением) происходят в моменты времени  $t_0, t_1, t_2, \dots, t_n$ , причем  $t_{i+1} > t_i$ , а длительности пребывания молекулы активатора в основном (после акта излучения) или возбужденном (после акта поглощения) состояниях  $t_{i+1} - t_i$ , вообще говоря, могут быть различными. Если характеризовать положение спектров к моменту времени  $t$  некоторой усредненной по флуктуациям частотой  $\nu_i$ , то для дебаевской модели релаксации в любой из интервалов  $t_i \leq t \leq t_{i+1}$  справедливо соотношение [1, 2]

$$\nu_i^{a,f} = \nu_{\infty}^{a,f} + (\nu_i^{f,a} - \nu_{\infty}^{a,f}) e^{-\frac{t-t_i}{\tau_R}}, \quad (1)$$

где  $\nu_{\infty}^{a,f}$  характеризует положение спектров поглощения ( $\nu_{\infty}^a$ ) или излучения ( $\nu_{\infty}^f$ ) при достижении равновесия в системе «молекула активатора—растворитель»,  $\tau_R$  — постоянная времени ММР,  $\nu_i^{f,a}$  соответствует положению спектра в момент квантового перехода  $t_i$ , а индексы «a» или «f» выбираются

в зависимости от того, в каком электронном состоянии находится молекула активатора в рассматриваемом временном интервале  $t_{i+1}-t_i$ . Если отсчитывать время  $t$  от начала действия возбуждающей радиации ( $t_0=0$ ), то выражение (1) переходит в формулу (3. 74) монографии [2].

Нетрудно заметить, что при условии  $t_{i+1}-t_i < \tau_R$  процесс ММР не будет успевать завершаться за время жизни молекулы как в возбужденном ( $\tau_e$ ), так и в основном ( $\tau_g$ ) состояниях. Если продолжительность оптического возбуждения  $t_{\text{возб}}$  велика по сравнению с  $t_{i+1}-t_i$ , то возникнут условия для осуществления вынужденной (ступенчатой) межмолекулярной релаксации (ВММР), впервые описанной в работах [3, 4]. Как показано в [3-5], при достаточно больших значениях  $t_{\text{возб}}$  ( $t_{\text{возб}} \gg \tau_R \geq \tau_e, \tau_g$ ) положение спектров будет осциллировать около некоторых средних значений, отвечающих стационарному режиму. В работе [1] приведены конкретные выражения для указанных средних значений, т. е. для этого важного предельного случая.

Представляет интерес получить, используя (1), общие кинетические соотношения, описывающие смещение вибронных спектров растворов во времени в рамках дебаевской модели ММР (включая условия, отвечающие ВММР). Ранее эта задача была решена в [5] на основе осцилляторной модели ВММР, требующей некоторых дополнительных предположений и поэтому являющейся менее общей.

Пусть  $n$  — число циклов «поглощение—испускание» к моменту времени  $t'$ . Если провести усреднение по случайным величинам различных интервалов  $t_{i+1}-t_i$ , то представляется очевидным, что к моменту  $t'$  интервалы  $t_{i+1}-t_i$  могут быть охарактеризованы усредненными величинами  $\tau_e$  и  $\tau_g$ , измеряемыми на опыте, так, что  $t' = n(\tau_e + \tau_g)$ . Тогда из (1) следует для  $n$ -го цикла

$$v_n^f(t) = v_\infty^f + [v_{(n-1)(\tau_e+\tau_g)}^a - v_\infty^f] e^{-t/\tau_R}, \quad 0 \leq t \leq \tau_e, \quad (2)$$

$$v_n^a(t) = v_\infty^a + [v_{n\tau_e+(n-1)\tau_g}^f - v_\infty^a] e^{-t/\tau_R}, \quad 0 \leq t \leq \tau_g, \quad (3)$$

где время  $t$  отсчитывается от момента поглощения для спектров испускания и от момента испускания для спектров поглощения. Для нахождения значений  $v_{(n-1)(\tau_e+\tau_g)}^a$  и  $v_{n\tau_e+(n-1)\tau_g}^f$  воспользуемся тем обстоятельством, что, согласно [1, 2], усредненное по распределению времен жизни значение экспоненты в формуле (1) для интервала  $t_{i+1}-t_i$  равно

$$\langle \exp[-(t_{i+1}-t_i)/\tau_R] \rangle = \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_{e,g}}, \quad (4)$$

где индексы «e» и «g» отвечают тому электронному состоянию, в котором находится молекула активатора в период  $t_{i+1}-t_i$ . Учитывая, что конечное значение  $v_{i_i}$  в любом интервале является начальным для следующего [например, если поглощение происходит в момент времени  $t_i$ , то  $v_{i_i}^f(\tau_e) = v_{i_{i+1}}^a(0)$ ], из соотношения (1) можно получить рекуррентные формулы и определить  $v_{(n-1)(\tau_e+\tau_g)}^a$  и  $v_{n\tau_e+(n-1)\tau_g}^f$

$$v_{(n-1)(\tau_e+\tau_g)}^a = v_\infty^a - (v_\infty^a - v_\infty^f) \frac{\tau_e \tau_R}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g)} \frac{1 - \left[ \frac{\tau_R^2}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g)} \right]^{(n-1)}}{1 - \frac{\tau_R^2}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g)}}, \quad (5)$$

$$v_{n\tau_e+(n-1)\tau_g}^f = v_\infty^f + (v_\infty^a - v_\infty^f) \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_e} \times \left\{ 1 - \frac{\tau_R \tau_e}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g)} \frac{1 - \left[ \frac{\tau_R^2}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g)} \right]^{(n-1)}}{1 - \frac{\tau_R^2}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g)}} \right\}. \quad (6)$$

Нетрудно убедиться, что для стационарного режима ( $n \rightarrow \infty$ ) вторые слагаемые в (5) и (6), определяющие сдвиги спектров, в точности совпадают с формулой (14) работы [1]. В то же время соотношения (5) и (7) являются более общими, позволяя проследить развитие процесса смещения спектров во времени. Подставив (5) и (6) в (2) и (3), получим временную зависимость релаксационного смещения спектров для  $n$ -го цикла «поглощение—излучение»

$$\nu_n^f(t) = \nu_\infty^f + (\nu_\infty^a - \nu_\infty^f) \left\{ 1 - \frac{\tau_R \tau_e}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g) - \tau_R^2} \times \right. \\ \left. \times \left[ 1 - \left( \frac{\tau_R^2}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g)} \right)^{(n-1)} \right] \right\} e^{-t/\tau_R}, \quad (7)$$

$$\nu_n^a(t) = \nu_\infty^a - (\nu_\infty^a - \nu_\infty^f) \frac{\tau_e}{\tau_R + \tau_e} \left\{ 1 + \frac{\tau_R^2}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g) - \tau_R^2} \times \right. \\ \left. \times \left[ 1 - \left( \frac{\tau_R^2}{(\tau_R + \tau_e)(\tau_R + \tau_g)} \right)^{(n-1)} \right] \right\} e^{-t/\tau_R}, \quad (8)$$

где время  $t$  отсчитывается с момента поглощения кванта для  $\nu_n^f(t)$  и с момента испускания кванта для  $\nu_n^a(t)$ . Выражения (7) и (8) могут быть использованы при исследовании смещения не только спектров поглощения и флуоресценции, но и спектров стимулированного излучения растворами.

#### Литература

- [1] Ю. Т. Мазуренко. Квант. электрон., 6, 1712, 1979.
- [2] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [3] О. П. Гирип. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 550, 1978.
- [4] О. П. Гирип, Н. Г. Бахшиев. Вестн. ЛГУ, № 16, 141, 1978.
- [5] Н. Г. Бахшиев, Е. С. Воропай, В. А. Гайсенюк, О. П. Гирип, А. М. Саржевский. Опт. и спектр., 50, 1117, 1981.

Поступило в Редакцию 17 сентября 1981 г.