

ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ.
СТОХАСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ. СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ю. Т. Мазуренко

Предложена стохастическая теория, описывающая динамику неоднородного уширения и релаксационные изменения электронных спектров молекул в растворах. Обоснована и введена гауссова модель случайного блуждания однородной составляющей спектра раствора. Рассмотрены основные проявления молекулярного движения жидкости в спектрах фотолюминесценции растворов и получены соотношения, доступные для сравнения с опытом.

1. Как известно, электронные спектры молекул в растворах зависят от рода растворителя. Эта зависимость обусловлена межмолекулярными взаимодействиями, приводящими к сдвигам частот поглощения и излучения молекулы активатора [1]. Энергия взаимодействия, а следовательно и спектральные сдвиги, в общем случае зависят от взаимного расположения молекулы активатора и окружающих ее молекул растворителя. Это означает, что ядерные степени свободы растворителя проявляются в спектрах активатора как результат межмолекулярных взаимодействий в жидкости. Отсюда следует также, что движение молекул жидкости должно проявляться в виде движения электронных спектров растворов. Таким образом, можно говорить о динамике электронных спектров растворов, связанной с динамикой молекулярного движения.

Характерные времена поступательных и вращательных перемещений молекул жидкости обычно лежат в диапазоне от $\sim 10^{-12}$ с при комнатной температуре до практически сколь угодно больших величин при низких температурах. Соответствующие изменения спектров в этой шкале времен вполне доступны наблюдению. Изменение спектров растворов во времени можно наблюдать либо непосредственно методами кинетической спектроскопии, либо косвенно в стационарных условиях. В первом случае проявление процессов ядерной релаксации в жидкости наблюдается, например, при развертке во времени спектров флуоресценции раствора, возбуждаемой коротким световым импульсом [2-5]. В стационарных опытах естественным масштабом времени служит длительность возбужденного состояния τ_f ($\sim 10^{-8}$ с). Изменение температуры позволяет изменять характерное время межмолекулярных релаксаций τ от случая $\tau \ll \tau_f$ до $\tau \gg \tau_f$. При этом динамика спектра флуоресценции проявляется в виде отклонения наблюдаемого спектра от предполагаемого спектра, отвечающего очень быстрому по сравнению с τ_f протеканию молекулярных релаксаций. Так, при охлаждении раствора в области $\tau \sim \tau_f$ происходит характерный коротковолновый сдвиг спектра флуоресценции [1, 6-8]. В области $\tau \geq \tau_f$ наблюдаются: нарушение универсального соотношения спектров поглощения и излучения [1, 9-11], зависимость спектра флуоресценции от частоты возбуждения [12, 13], зависимость поляризации флуоресценции от ее частоты [14].

При воздействии на молекулы мощных световых полей лазерного излучения может оказаться, что время жизни молекулы в основном состоянии сопоставимо с временами быстрых ядерных релаксаций. В этих условиях

динамика молекулярного движения должна проявляться не только в спектрах излучения, но и в спектрах поглощения растворов. Такая ситуация реализуется, например, в лазерах на сложных органических соединениях, в которых времена жизни возбужденных и невозбужденных молекул могут достигать 10^{-11} с.

Строгое теоретическое рассмотрение спектроскопических проявлений молекулярного движения жидкости в принципе требует подробной детализации молекулярной структуры раствора. Однако такая детализация, в особенности в отношении жидкостей, состоящих из многоатомных молекул, обычно носит весьма нестрогий характер, поскольку зависит от предположений, которые трудно обосновать. Вместе с тем именно сложность рассматриваемых систем дает основание для вероятностного рассмотрения их поведения. В настоящей работе предложен стохастический метод описания проявлений молекулярного движения жидкости в электронных спектрах растворов. Стохастический подход, являясь весьма общим, позволяет провести единообразное рассмотрение спектральных проявлений релаксационных и флуктуационных процессов в жидкости для разных типов межмолекулярных взаимодействий.

Ранее в этом направлении были получены некоторые результаты, основанные на термодинамической теории флуктуации [15-17] и на методах статистической теории необратимых процессов [18-20].

2. Выделим в разбавленном растворе статистическую систему, содержащую одну молекулу активатора и окружающие ее молекулы растворителя. Число окружающих молекул должно быть достаточно большим, чтобы полностью учесть взаимодействие активатора с растворителем. Выделенную систему назовем активным центром или просто центром, остальной растворитель будем считать тепловым резервуаром.

Молекула активатора может находиться в основном (g) или возбужденном (e) электронных состояниях. Для каждого из этих состояний можно построить борн-оппенгеймеровскую поверхность потенциальной энергии $U_g(R_i, R)$, $U_e(R_i, R)$, зависящую от совокупностей внутримолекулярных ядерных координат R_i и координат внешних степеней свободы R молекул, входящих в рассматриваемую систему (активный центр). Достаточно разумным приближением является предположение о слабом взаимодействии внутренних и внешних степеней свободы молекул жидкости. В этом приближении можно записать

$$U_g(R_i, R) = U_g(R_i) + U_g(R), \quad (1a)$$

$$U_e(R_i, R) = U_e(R_i) + U_e(R). \quad (1b)$$

Отличие $U_g(R_i)$ от $U_e(R_i)$ приводит к образованию колебательной структуры спектров поглощения или излучения, а отличие $U_g(R)$ от $U_e(R)$ приводит к проявлению в спектре поступательного и вращательного движения молекул жидкости. Поскольку наше рассмотрение относится к многоатомным молекулам, мы будем считать внешние степени свободы классическими.

Если зафиксировать некоторую совокупность координат R внешних степеней свободы, то форма спектра поглощения или излучения будет определяться только внутримолекулярными координатами. Считая, что время установления теплового равновесия по внутримолекулярным координатам гораздо меньше интересующих нас характерных времен межмолекулярного движения, мы будем рассматривать такой спектр как однородно уширенный. Форма этого спектра не зависит от координат R , однако для каждой совокупности R существует сдвиг однородного спектра, равный

$$\xi = \frac{1}{h} [U_e(R) - U_g(R)]. \quad (2)$$

Следовательно, однородную составляющую спектра раствора можно записать в виде функции аргумента $\nu - \xi$, где ν — текущая частота, ξ —

частота, определяемая (2) при некоторой мгновенной конфигурации R . Обозначим эти функции $g^a(\nu - \xi)$ и $g^f(\nu - \xi)$, где индексы a и f отмечают поглощение и излучение. Очевидно, величина ξ различна для разных центров раствора, а для отдельно взятого центра изменяется во времени вследствие движения молекул (т. е. изменения R).

Равновесный либо неравновесный ансамбль активных центров раствора характеризуется плотностью распределения $\varphi(\xi)$ величины ξ , различной для невозбужденных $\varphi^a(\xi)$ и возбужденных $\varphi^f(\xi)$ молекул. Эти плотности распределения фактически являются спектрами уширения электронных полос в растворе. Соответственно наблюдаемые спектры поглощения $G^a(\nu)$ и излучения $G^f(\nu)$ раствора (в расчете на одну молекулу) можно записать в виде свертки

$$G^{a(f)}(\nu) = \int g^{a(f)}(\nu - \xi) \varphi^{a(f)}(\xi) d\xi. \quad (3)$$

Из (3), в частности, видно, что сдвиг средней частоты $\varphi(\xi)$ приводит к равному сдвигу средней частоты спектра раствора $G(\nu)$.

Величина уширения спектров сложных молекул в растворах обычно сопоставима с однородной шириной или имеет меньшее значение [16, 17].

Рассмотрим свойства функций уширения $\varphi(\xi)$. Зависимость $\varphi(\xi)$ от вероятностей ядерных конфигураций имеет вид

$$\varphi^{a(f)}(\xi) = \int \Phi_{g^{(e)}}(R) \delta[U_e(R) - U_g(R)] dV_R, \quad (4)$$

где $\Phi(R)$ — многомерная плотность распределения вероятностей в пространстве конфигураций R , δ — дельта-функция, dV_R — элемент объема в пространстве конфигураций. Формула (4) означает, что вероятность некоторого значения ξ определяется вероятностью такой совокупности координат R , которая отвечает условию $h\xi = U_e(R) - U_g(R)$, т. е. принципу Франка—Кондона. При тепловом равновесии в основном или возбужденном состоянии распределение $\Phi^{eq}(R)$ есть распределение Больцмана]

$$\Phi_{g^{(e)}}^{eq}(R) dV_R = C \exp[-U_{g^{(e)}}(R)/kT] dV_R, \quad (5)$$

где C — нормировочная константа. Из (4), (5) видно, что, поскольку равновесные распределения конфигураций для основного и возбужденного состояний различны, равновесные функции уширения спектров поглощения $\varphi_{eq}^a(\xi)$ и излучения $\varphi_{eq}^f(\xi)$ также различны. Подставляя (5) в (4), получим следующие соотношения для равновесных спектров $\varphi_{eq}^a(\xi)$ и $\varphi_{eq}^f(\xi)$:

$$\varphi_{eq}^f(\xi)/\varphi_{eq}^a(\xi) = \text{const} \exp\left(-\frac{h\xi}{kT}\right), \quad (6)$$

что фактически является разновидностью универсального соотношения спектров поглощения и излучения [21].

Рассмотрим теперь динамику уширения спектров раствора. Вследствие движения ядер для отдельно взятого центра величина ξ есть функция времени. Поскольку рассматриваемая система весьма сложна, мы будем считать $\xi = \xi(t)$ случайной функцией времени, т. е. стохастической переменной. Функция $\xi(t)$ описывает случайное блуждание однородного спектра отдельно взятого центра в шкале частот. Для заданного электронного состояния и достаточно больших промежутков времени случайная функция $\xi(t)$ по физическому смыслу является эргодической и стационарной. Исчерпывающей характеристикой $\xi(t)$ является распределение $\Psi(\xi_0, \dots, \xi_i, \dots, \xi_n)$ многомерной случайной величины $\{\xi_0, \dots, \xi_i, \dots, \xi_n\}$, образованной значениями $\xi_i = \xi(t_i)$ для произвольного набора моментов времени $\{t_0, \dots, t_i, \dots, t_n\}$. Конкретный вид Ψ определяется стохастической моделью функции $\xi(t)$.

3. Энергию взаимодействия молекулы активатора с окружением можно представить как сумму энергий взаимодействия с отдельными молекулами растворителя. Соответственно величина $\xi(t)$ также может быть представлена в виде суммы $\xi(t) = \sum \xi_i(t)$, где $\xi_i(t)$ — случайная переменная, связанная с i -й молекулой растворителя. Если отсутствуют взаимодействия квазихимического типа, то число молекул, дающих эффективный вклад в эту сумму, может быть сравнительно большим (например, 10). Кроме того, для жидкости вклады $\xi_i(t)$ можно считать слабо коррелированными. Указанные свойства $\xi_i(t)$ дают основание применить приближение, согласно которому многомерная величина $\{\xi_0, \dots, \xi_i, \dots, \xi_n\}$ распределена нормально и, следовательно $\xi(t)$ есть гауссова стохастическая функция [22, 23]. Этот вывод основан на центральной предельной теореме теории вероятностей [22, 24].

Гауссово приближение существенно упрощает все дальнейшее рассмотрение. Стационарный гауссов процесс, как известно, полностью характеризуется своим средним значением $\langle \xi \rangle$ и двухвременной корреляционной функцией $F(\theta)$

$$F(\theta) = \langle \Delta \xi(t) \Delta \xi(t + \theta) \rangle, \quad (7)$$

где $\langle \rangle$ — знак усреднения, $\Delta \xi(t) = \xi(t) - \langle \xi \rangle$. Заметим что $F(\theta) = F(-\theta)$. Функция $F(\theta)$ характеризует подвижность флуктуаций молекулярного окружения, приводящих к уширению спектра. При $\theta \rightarrow \infty$ $F(\theta) \rightarrow 0$, поэтому можно говорить о некотором характерном времени корреляции флуктуаций τ . Функция $F(\theta)$ может, например, иметь вид

$$F(\theta) = F(0) \exp(-\theta/\tau).$$

Как будет видно из дальнейшего, величина τ есть, кроме того, характерное время межмолекулярной релаксации. Естественным приближением является предположение о равенстве корреляционных функций $F(\theta)$ для основного и возбужденного состояний.

Рассмотрим связь спектроскопических характеристик раствора со статистическими свойствами функции $\xi(t)$. Если молекулы достаточно долго по сравнению с τ находятся в основном или возбужденном состоянии, то плотность распределения значений ξ не зависит от условий, реализуемых в моменты квантовых переходов в рассматриваемое состояние. Эта плотность распределения описывает уширение спектров поглощения или излучения при условии, что тепловое равновесие ядерных степеней свободы успеет установиться в течение времени жизни молекулы в основном (t_g) или возбужденном (t_e) состояниях. В гауссовом приближении указанные плотности равны

$$\varphi_{\text{eq}}^{a(f)}(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\xi - \langle \xi^{a(f)} \rangle)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (8)$$

где

$$\sigma^2 = \langle (\xi - \langle \xi^{a(f)} \rangle)^2 \rangle = F(0) \quad (9)$$

дисперсия уширения спектра в растворе. К равновесным контурам (8) применимо соотношение (6). Поэтому, сравнивая (6) и (8), получим

$$h\sigma^2 = kT(\langle \xi^f \rangle - \langle \xi^a \rangle) = kT\Delta\nu_{\text{st}}. \quad (10)$$

Эта формула связывает величину уширения σ с разностью вызванных растворителем сдвигов спектров поглощения и излучения, т. е. с увеличением стоксова сдвига при растворении $\Delta\nu_{\text{st}}$ [15-19].

Если условия $t_g \gg \tau$ и $t_e \gg \tau$ нарушаются, то формулы (8), (10) перестают быть справедливыми. В этом случае функции $\varphi^a(\xi)$, $\varphi^f(\xi)$ и, следовательно, спектры $G^a(\nu)$, $G^f(\nu)$ могут зависеть от частот и интенсивностей падающих на раствор излучений, а в нестационарных опытах также и от времени. При рассмотрении такого рода явлений необходимо учитывать динамические свойства случайной переменной $\xi(t)$. В гауссовом приближении динамические характеристики $\xi(t)$ полностью определя-

ются функцией корреляции $F(0)$. Поэтому, если заданы величины $\langle \xi^a \rangle$ и $\langle \xi^f \rangle$, функция корреляции $F(\theta)$ и однородные составляющие спектров g^a и g^f , то в рамках гауссова приближения могут быть строго рассчитаны любые из указанных в начале статьи спектроскопических проявлений молекулярного движения жидкости.

4. Здесь мы рассмотрим более подробно важный частный случай — проявление динамики жидкости в спектрах фотолуминесценции. Если интенсивность возбуждающего света невелика, то $t_g \gg \tau$; следовательно, $\varphi^a(\xi) = \varphi_{\text{eq}}^a(\xi)$, т. е. в основном состоянии всегда существует равновесие ядерных степеней свободы. Пусть в момент времени $t=0$ на раствор действует импульс возбуждающего света с частотой ν_{ex} и длительностью $\Delta t \ll \tau$. По прошествии интервала времени t производится измерение спектра флуоресценции.

Выделим в растворе невозбужденный центр, характеризуемый некоторым значением ξ . Этот центр обладает спектром поглощения $g^a(\nu - \xi)$, следовательно, вероятность его возбуждения светом с частотой ν_{ex} пропорциональна $g^a(\nu_{\text{ex}} - \xi)$. С другой стороны, количество таких центров пропорционально величине $\varphi_{\text{eq}}^a(\xi)$, следовательно, в процесс возбуждения будут вовлечены центры, число которых пропорционально произведению $g^a(\nu_{\text{ex}} - \xi) \varphi_{\text{eq}}^a(\xi)$. Таким образом, при монохроматическом возбуждении происходит селекция центров, характеризуемых разными значениями ξ . Пренебрегая длительностью возбуждающего импульса, можно считать, что в момент времени $t=0$ плотность распределения возбужденных молекул по значениям ξ имеет вид

$$\varphi^f(\xi, 0) = g^a(\nu_{\text{ex}} - \xi) \varphi_{\text{eq}}^a(\xi). \quad (11)$$

Распределение (11) не нормировано, что позволяет в дальнейшем рассматривать не только форму, но и интенсивность спектра флуоресценции.

Поскольку распределение (11) не является равновесным, оно должно измениться с течением времени t . Это изменение связано с зависимостью от времени величины ξ , т. е. в конечном счете с движением молекул жидкости. С точки зрения механики движение молекул полностью определяется заданием при $t=0$ их координат и скоростей. При возбуждении раствора происходит селекция координат молекул, однако, поскольку ξ не зависит от скоростей (2), селекции молекулярных скоростей не происходит. Следовательно, возбужденные центры характеризуются при $t=0$ тем же распределением скоростей, что и невозбужденные, т. е. равновесным распределением. Это соображение приводит к очень важному для рассматриваемой задачи выводу о том, что предыстория ансамбля возбужденных центров при $t < 0$ не имеет никакого значения для его дальнейшей эволюции при $t > 0$. Вычисления можно проводить таким образом, как если бы в бесконечно долго существующем равновесном ансамбле возбужденных центров в момент времени $t=0$ проведена селекция величин ξ в соответствии с (11) и рассматривается дальнейшая эволюция выделенного ансамбля.

В такой формулировке задача имеет известное из теории вероятностей [23-25] решение

$$\varphi^f(\xi, t) = \int \varphi^f(\xi', 0) P(\xi, t | \xi', 0) d\xi'. \quad (12)$$

Здесь $P(\xi, t | \xi', 0)$ есть условная вероятность того, что случайная функция $\xi(t)$ примет в момент времени t значение ξ , если при $t=0$ она имела значение ξ' . В гауссовом приближении эта вероятность равна

$$P(\xi, t | \xi', 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 [1 - \rho^2(t)]}} \exp \left\{ -\frac{[\Delta\xi - \Delta\xi' \rho(t)]^2}{2\sigma^2 [1 - \rho^2(t)]} \right\}, \quad (13)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Delta\xi &= \xi - \langle \xi^f \rangle, \\ \rho(t) &= F(t)/F(0) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

нормированная корреляционная функция. Функция $P(\xi, t | \xi', 0)$ описывает распределение, имеющее при $t=0$ вид $\varphi(\xi) = \delta(\xi - \xi')$. Из (13) видно, что с течением времени происходит релаксация среднего значения $\langle \xi(t) \rangle$ в направлении к равновесному среднему $\langle \xi^f \rangle$

$$\langle \xi(t) \rangle - \langle \xi^f \rangle = (\xi' - \langle \xi^f \rangle) \rho(t), \quad (15)$$

причем функция, описывающая релаксацию, совпадает с корреляционной функцией $\rho(t)$ гауссова процесса (14). Кроме того, вследствие флуктуационных явлений происходит расплывание распределения (13). Его дисперсия $\sigma^2(t)$ изменяется со временем от нуля до σ^2

$$\sigma^2(t) = \sigma^2 [1 - \rho^2(t)]. \quad (16)$$

Эти явления должны приводить к уширению и сдвигу спектра флуоресценции, развивающимся во времени.

Используя формулы (3), (11), (12), получим зависимость наблюдаемой интенсивности излучения раствора от его частоты ν , частоты возбуждения ν_{ex} и времени после возбуждения t

$$G^f(\nu, \nu_{\text{ex}}, t) = \iint g^f(\nu - \xi) g^a(\nu_{\text{ex}} - \xi') \varphi_{\text{eq}}^a(\xi') P(\xi, t | \xi', 0) d\xi d\xi'. \quad (17)$$

В (17) не учтено затухание свечения. При необходимости это можно сделать, домножая $G^f(\nu, \nu_{\text{ex}}, t)$ на величину $(\tau_f)^{-1} \exp(-t/\tau_f)$. При фиксированной частоте возбуждения ν_{ex} функция $G^f(\nu, \nu_{\text{ex}}, t)$ описывает спектр люминесценции, а при фиксированной частоте люминесценции ν — спектр возбуждения. Эту функцию можно также рассматривать как изображающую корреляцию частот возбуждения и излучения в зависимости от времени t , разделяющего эти процессы.

Формула (17) содержит любые люминесцентные спектральные явления, связанные с межмолекулярной релаксацией в возбужденном состоянии. Выражение (17) не предполагает гауссова приближения, однако для конкретных расчетов в ряде случаев гауссово приближение оказывается весьма существенным. Рассмотрим основные следствия (17). (Некоторые из приводимых ниже результатов были получены автором ранее [16-19]).

В случае стационарных опытов следует усреднить (17) по распределению времен жизни t

$$G_s^f(\nu, \nu_{\text{ex}}) = \int_0^{\infty} G^f(\nu, \nu_{\text{ex}}, t) (\tau_f)^{-1} \exp(-t/\tau_f) dt, \quad (18)$$

где $G_s^f(\nu, \nu_{\text{ex}})$ — стационарный спектр флуоресценции (при $\nu_{\text{ex}} = \text{const}$), либо возбуждения (при $\nu = \text{const}$).

Пусть $t \gg \tau$ или $t \rightarrow \infty$, или $\tau_f \gg \tau$, тогда

$$G_s^f(\nu, \nu_{\text{ex}}, \infty) = G_s^f(\nu, \nu_{\text{ex}}) = G_{\text{eq}}^a(\nu_{\text{ex}}) G_{\text{eq}}^f(\nu), \quad (19)$$

т. е., как и следовало ожидать, спектры возбуждения и излучения не коррелированы; имеем обычный случай равновесной люминесценции.

Рассмотрим другой предельный случай: $t=0$ или $t \ll \tau$, или $\tau_f \ll \tau$. Нетрудно видеть, что в этом случае

$$P(\xi, t | \xi', 0) = \delta(\xi - \xi'), \quad (20)$$

следовательно,

$$G^f(\nu, \nu_{\text{ex}}, 0) = G_s^f(\nu, \nu_{\text{ex}}) = \int g^f(\alpha - \xi) g^a(\nu_{\text{ex}} - \xi) \varphi_{\text{eq}}^a(\xi) d\xi. \quad (21)$$

Здесь наблюдается наиболее сильная корреляция возбуждения и излучения — спектр люминесценции не является равновесным и зависит от частоты возбуждения. Спектр возбуждения, в свою очередь, зависит от частоты, на которой наблюдается свечение. Из (19) и (21) нетрудно полу-

чить выражение для средней частоты спектра люминесценции $\langle \nu(0) \rangle$ в момент времени $t=0$ или при условии $\tau_f \ll \tau$

$$\langle \nu(0) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle = \int \xi \left[\frac{g^a(\nu_{ex} - \xi) \varphi_{eq}^a(\xi)}{\int g^a(\nu_{ex} - \xi) \varphi_{eq}^a(\xi) d\xi} - \varphi_{eq}^f(\xi) \right] d\xi, \quad (22)$$

где $\langle \nu(\infty) \rangle$ — среднее значение частоты равновесного спектра излучения при $t=\infty$, либо при $\tau_f \gg \tau$. Приближенное вычисление выражений типа (22) рассмотрено в [16, 18].

Если возбуждение производится светом с равномерным спектральным составом в пределах полосы поглощения либо в максимуме спектра поглощения, то спектральной селекцией неоднородного уширения не происходит, либо она очень мала. В этом случае вместо (22) можно записать в гауссовом приближении с учетом (10)

$$\langle \nu(0) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle = \Delta \nu_{st} = \frac{h\sigma^2}{kT}. \quad (23)$$

Из этого соотношения может быть определена величина уширения σ .

Рассмотрим, наконец, зависимости средней частоты спектра излучения от времени после момента возбуждения $t=0$. Вычислим среднее значение ν с помощью (17) с учетом (13) и (22), получим в гауссовом приближении

$$\frac{\langle \nu(t) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle}{\langle \nu(0) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle} = \rho(t). \quad (24)$$

Эта формула записана без пренебрежения спектральной селекцией неоднородного уширения при возбуждении. Выражение (24) показывает, что измерение релаксаций спектра флуоресценции дает одновременно функцию корреляции флуктуаций $\xi(t)$, а следовательно, в гауссовом приближении полную динамическую характеристику уширения.

Усредняя (24) по времени с учетом затухания свечения, получим среднюю частоту излучения $\langle \nu \rangle$ для случая стационарного возбуждения

$$\frac{\langle \nu \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle}{\langle \nu(0) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle} = \int_0^{\infty} \rho(t) \exp(-t/\tau_f) (\tau_f)^{-1} dt. \quad (25)$$

В частности, для экспоненциальной релаксации

$$\frac{\langle \nu \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle}{\langle \nu(0) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle} = \frac{\tau}{\tau_f + \tau}. \quad (26)$$

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что стохастический метод, будучи достаточно строгим, позволяет провести единое описание релаксационных и флуктуационных явлений в электронных спектрах растворов и приводит к соотношениям, вполне доступным для их сопоставления с опытом. Представляет интерес рассмотреть тем же методом случай возбуждения раствора мощным световым излучением.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [2] W. R. Ware, P. P. Chow, S. K. Lee. Chem. Phys., Lett., 2, 356, 1968.
- [3] Ю. Т. Мазуренко, В. С. Удадьцов. Опт. и спектр., 44, 714, 1978.
- [4] Ю. Т. Мазуренко, В. С. Удадьцов. Опт. и спектр., 44, 400, 1978.
- [5] Ю. Т. Мазуренко, В. С. Удадьцов. Опт. и спектр., 45, 255, 1978.
- [6] Л. Г. Пикублик, М. А. Соломахо. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1931, 1958.
- [7] F. Lippert, W. Luder, F. Moll. Spectrochim. Acta, 15, 858, 1959.
- [8] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 34, 917, 1973.
- [9] L. Kozma, L. Szalay, J. Nevesi. Acta Phys. Chem., Szeged, 10, 67, 1964.
- [10] В. П. Клочков, С. М. Коротков. Опт. и спектр., 22, 345, 1967.
- [11] А. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикублик. Ж. прикл. спектр., 12, 471, 1970.
- [12] А. Н. Рубинов, В. И. Томин. Опт. и спектр., 29, 1082, 1970.
- [13] Н. И. Рудин, Л. Г. Пикублик. Опт. и спектр., 30, 275, 1971.

- [14] Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 25, 92, 1968.
- [15] R. A. Marcus. J. Chem. Phys., 43, 1261, 1965.
- [16] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 23, 42, 1972.
- [17] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 23, 1060, 1972.
- [18] Ю. Т. Мазуренко. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 615, 1973.
- [19] Ю. Т. Мазуренко. Матер. X Всес. совещ. по физике жидкостей, 136. Сам. ГУ, Самарканд, 1975.
- [20] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 40, 940, 1976.
- [21] Б. С. Степанов. ДАН СССР, 112, 839, 1957.
- [22] R. Kubo. In: Fluctuation, relaxation and resonance in magnetic systems, 23. Ed. D. Ter-Haar, Edinbourg—London, 1961.
- [23] Ю. А. Розанов. Случайные процессы. «Наука», М., 1971.
- [24] Г. Крамер. Математические методы статистики. «Мир», М., 1975.
- [25] С. М. Рытов. Случайные процессы. «Наука», М., 1976.

Поступило в Редакцию 3 мая 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЬ