

11-Оптика и спектроскопия, квантовая электроника

Вашкевич Олеся Викторовна, аспирант
Ставропольский Государственный Университет, физико-математический
Кинетические методы исследования причин изменения параметров полос фосфоресценции
Научный руководитель: Дерябин Михаил Иванович, кандидат физико-математических наук, доцент
кафедры общей физики, Ставропольский государственный университет
Адрес: 355037 г. Ставрополь, ул. Доваторцев, 19, кв. 42
Телефон: (8652) 35-33-48
E-Mail: genphys@pm.stavsu.ru стр. 515

Герасимов Денис Анатольевич, аспирант
Томский Государственный Университет, физический
Анализ температурной зависимости лакуарности молекулярных спектров.
Научный руководитель: Кистенев Юрий Владимирович, д. ф. м. н., профессор, ФизФак ТГУ
Адрес: 634050 г. Томск, пр. Ленина 36 ТГУ, ФизФак
Телефон: (3822)41-02-74
E-Mail: dager@ido.tsu.ru стр. 517

Герасимова Марина Анатольевна, аспирант 2-го года обучения
Красноярский Государственный Университет, физический
Исследование взаимодействия ксантовых красителей с ферментами бактериальной билюминесценции методами флуоресцентной спектроскопии
Научный руководитель: Сизых Арнольд Гаевич, к.ф.м.н., профессор, кафедра квантовой электроники
Красноярского государственного университета
Адрес: 660041, г. Красноярск, пр. Свободный 79
Телефон: (3912) 44-54-69
E-Mail: marina_2506@yahoo.com стр. 519

Гребнева Светлана Владимировна, магистр
Томский Государственный Университет, физический
Исследование спектра поглощения молекулы AsH₃ в диапазоне 1700-2500 см⁻¹.
Научный руководитель: Улеников О.Н., Доктор физ.-мат. наук, профессор ТГУ, кафедра оптики и
спектроскопии ТГУ
Адрес: 634050 г. Томск пр.Ленина 49-520
E-Mail: grebnevaSV@mail2000.ru стр. 521

Деткова Вера Михайловна, ассистент
Витебский Государственный Университет, физический
Определение параметров интенсивности лазерных стекол, активированных ионами Pr³⁺, в приближении сильного конфигурационного взаимодействия.
Научный руководитель: Дунина Е. Б, кандидат физ.-мат. наук, доцент, Витебский госуниверситет
Адрес: 210022 г. Витебск, Московский проспект, 33
E-Mail: detkova@vsu.by стр. 523

Долгова Ольга Викторовна, магистр
Томский Государственный Университет, физический
Изучение фотопроцессов на ранней стадии в стильбенах и его замещенных формах
Научный руководитель: Соколова Ирина Владимировна, д. ф. м. н., профессор, ,
Адрес: 653050, г Томск, пл. Ново-Соборная, 1
Телефон: (3822)53-34-26
E-Mail: dov573@mail2000.ru стр. 525

Дудин Сергей Иванович, инженер
Пермский Государственный Университет, физический

Моделирование дифракционных оптических элементов

Адрес: 614990 г.Пермь ГСП ул.Букирева,15

Телефон: (3422)39-62-37

E-Mail: dudin_serg@rambler.ru стр. 527

Дьячук Екатерина Анатольевна, магистр

Красноярский Государственный Университет, физический

Роль амплитудной и фазовой составляющей при формировании фотохимической светоиндуцированной решетки

Научный руководитель: Слюсарева Евгения Алексеевна, к.ф.-м.н., доцент, Красноярский государственный университет

Адрес: 660041 Красноярск, пр. Свободный, 81, комн. 605

Телефон: (3912)44-54-69

E-Mail: aldan_E@lan.krasu.ru стр. 528

Жаркова Оксана Михайловна, 1 год аспирантуры

Томский Государственный Университет, физический

Комплексообразование и фотопроцессы в молекуле 1-нафтола

Научный руководитель: Артюхов Виктор Яковлевич, Морозова Юлия Петровна, док. ф.м.н., канд. ф.м.н., профессор ТГУ, доцент ТГУ, ТГУ, кафедра физической химии, ТГУ, кафедра оптики и спектроскопии

Адрес: 634028 ул. Савиных 10б - 50

E-Mail: krisss@mail2000.ru стр. 530

Закарлюка Алексей Васильевич, аспирант

Красноярский Государственный Технический Университет, инженерно-физический

Анализ спектра комбинационных и некомбинационных частот при нестационарном взаимодействии волн в диспергирующих средах

Научный руководитель: Слабко Виталий Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедры ВЭПОМ, Красноярский Государственный Технический Университет

Адрес: Россия, Красноярск, ул. ак. Киренского 26, 660074

Телефон: (3913) 49-74-22

E-Mail: vepom@kgtu.runnet.ru стр. 532

Ковальская Наталья Евгеньевна, 3, аспирант

Томский Государственный Университет, физический

Взаимодействие псораленов с ОН радикалами

Научный руководитель: Кузнецова Нина Александровна, д.х.н., в.н.с., ФГНЦ НИОПИК

Адрес: пл. Новособорная, 1

Телефон: (3822) 53-34-26

E-Mail: kovalskaya@mail2000.ru стр. 533

Короченцев Владимир Владимирович, доцент

Дальневосточный Государственный Университет, физический

Фотоэлектронные спектры и электронное строение ацетилацетоната Ni(II) и его моно- и некоторых ?-замещенных аналогов.

Адрес: 690950,г.Владивосток,ул. Октябрьская 27,ком.340

Телефон: (4232) 42-93-00

E-Mail: korochen@vido.dvgu.ru стр. 535

Креков Сергей Александрович, 3 аспирант

Тюменский Государственный Университет, физический

Влияние заместителей в ароматическом кольце 2-аминопиримидина на протондонорную способность в комплексах с Н-связью состава 1:1 и 1:2.

Научный руководитель: Борисенко Валерий Евгеньевич, доктор физ.-мат. наук, профессор, ТюмГУ

Адрес: 625003, г. Тюмень, ул. Симакова 10

Телефон: (3452) 32-41-06

E-Mail: vebor@utmn.ru стр. 536

Крылова Светлана Николаевна, инженер
Институт Физики имени Киренского Сибирского Отделения Российской Академии Наук, физический
Симметричный анализ экспериментального и расчетного колебательного спектра
Научный руководитель: Втюрин Александр Николаевич, доктор ф.-м. наук, заместитель директора,
Институт Физики имени Киренского Сибирского Отделения Российской Академии Наук
Адрес: 660100, Красноярск, Академгородок 20А-46
E-Mail: slanky@ksc.krasn.ru стр. 537

Куриная Александра Витальевна, 4 курс
Дальневосточный Государственный Университет, ИФИТ
Использование метода лазерной индуцированной флуоресценции (ЛИФ) для определения состояния фитопланктонного сообщества
Научный руководитель: Букин Олег Алексеевич, дфмн, профессор, ДВГУ
Адрес: 690016 Владивосток ул. 40 лет ВЛКСМ д. 2/8 кв. 86
E-Mail: lotta@front.ru стр. 539

Макаров Андрей Вадимович, 6 курс
Томский Государственный Университет, радиофизический
Лабораторные исследования схемы для подводной голографии
Научный руководитель: Дёмин Виктор Валентинович, к.ф.-м.н., Доцент, Томский государственный университет
Адрес: Россия, 634061, Томск, пр. Фрунзе, 94 кв. 161
Телефон: (3822) 26-50-81
E-Mail: makeer@vandex.ru стр. 541

Пищур Денис Петрович, 2 курс
Новосибирский Государственный Университет, физический
Оптимизация установки для получения углерод - водородного пламени
Научный руководитель: Золкин А.Д., кандидат физ.- мат. наук,
Адрес: 690090 Пирогова 14 к220
E-Mail: denispischur@gorodok.net стр. 543

Рысев Дмитрий Александрович, 5 курс
Красноярский Государственный Университет, физический
Спектроскопические исследование эффектов межмолекулярного взаимодействия РОРОР и MSB с ферментами биолюминесцентной системы
Научный руководитель: Сизых Арнольд Гаевич, к.ф.-м.н., профессор КрасГУ, Красноярский Государственный Университет, Кафедра квантовой электроники
Адрес: 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79.
Телефон: (3912)44-54-69
E-Mail: sizykh@lan.krasu.ru стр. 545

Санжаров Николай Александрович, магистр
Томский Государственный Университет, физический
Определение вращательных поправок оператора дипольного момента для молекул типа XY₂ симметрии C_{2v} и XY₃ симметрии C_{3v}
Научный руководитель: Улеников Олег Николаевич, доктор физ.-мат. наук, профессор ТГУ, ТГУ
Адрес: 634000 г. Томск ул. Говорова 46/1 кв. 48
Телефон: (3822)41-01-40
E-Mail: sanzharov@phys.tsu.ru стр. 547

Светличная Наталья Николаевна, м.н.с.
СФТИ при ТГУ, Отдел фотоники молекул
Теоретическое и экспериментальное исследование цианиновых красителей
Адрес: 634050, г.Томск, пл. Новособорная, 1
Телефон: (3822) 53-00-43
E-Mail: svei@elefot.tsu.ru стр. 549

Сивков Данил Викторович, 2 курс
Сыктывкарский Государственный Университет, физический
Моделирование эффекта толщины в рентгеновских спектрах поглощения на примере К-спектра молекулы азота

Научный руководитель: Сивков Виктор Николаевич, кандидат физ.-мат. наук, профессор кафедры выч. и теор. физики, Сыктывкарский гос. Университет

Адрес: 167001 Октябрьский пр-т 55, физический факультет, СГУ

E-Mail: svn@ssu.komi.com стр. 550

Смирнов Олег Валериевич, аспирант
Томский Государственный Университет, физический

Механизм образования двойной флуоресценции в молекулах типа диметиламинобензонитрила

Научный руководитель: Артюхов Виктор Яковлевич, д.ф.м.н, зав. лабораторией, Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете

Адрес: 634034 г.Томск, пр.Ленина49 общ.№4 к.526

E-Mail: sov553@ic.tsu.ru стр. 552

Смолев Антон Викторович, студент

Пермский Государственный Университет, физический

Исследование распространения света через отдельную слабопоглощающую микрочастицу методом моделирования на СВЧ

Научный руководитель: Вольхин Игорь Львович, Коротаев Николай Николаевич, кандидат ф.-м.н., Доцент, Пермский государственный университет

Адрес: 614051 Пермь Старцева 13-26

Телефон: (3422) 66-43-20

E-Mail: smolev.anton@mail.ru стр. 554

Смоленцев Григорий Юрьевич, 2 курс магистратуры

Ростовский Государственный Университет, физический

Анализ спин-поляризованных XANES спектров Mn в MnP

Научный руководитель: Солдатов Александр Владимирович, доктор ф.-м. наук, профессор, Ростовский государственный университет, физический факультет

Адрес: 344058, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 199, кв. 116

Телефон: (8632)22-08-70

E-Mail: grisha_smol@aanet.ru стр. 556

Совков Денис Евгеньевич, 6 курс

Красноярский Государственный Университет, физический

Управление параметрами импульсов коротковолновых излучений с использованием ридберговских серий автоионизационных резонансов

Научный руководитель: Геллер Ю.И., к.ф.-м.н, доцент, КрасГУ

Адрес: 662500, Красноярский край, г. Сосноборск, ул. Энтузиастов, д. 31, кв. 80

Телефон: (39131) 2-01-52

E-Mail: sovkov@mail.ru стр. 557

Срибная Олеся Андреевна, 4 курс

Мордовский Государственный Университет им. Н.П. Огарева, институт физики и химии

Исследование дисперсионных свойств монокристаллов двойных вольфроматов NaGd(WO₄)₂, активированных ионами Yb³⁺.

Научный руководитель: Рябочкина Полина Анатольевна, к.ф.м.н., доцент кафедры общей физики МГУ им.Н.П. Огарева, кафедра общей физики МГУ им.Н.П. Огарева

Адрес: 430000г.Саранск, ул. Маринина д.19, кв.107

E-Mail: ryabochkinapa@yandex.ru стр. 559

Хакимьянов Азамат Тахирянович, 5 курс

Красноярский Государственный Университет, физический

Гигантское замедление скорости световых импульсов за счет интерференции переходов в континуум

Научный руководитель: Геллер Ю.И., к.ф.-м.н., доцент, Красноярский государственный университет
Адрес: 660041 Красноярск, пр.Свободный, 81, ОКГУ-2, ком.813
E-Mail: asamat@mail.ru стр. 560

Чудинова Татьяна Дмитриевна, магистр
Томский Государственный Университет, физический
Исследование колебательно-вращательной структуры полосы v_4+v_6 молекулы PH_2D .
Научный руководитель: Улеников О.Н., Доктор физ.-мат. наук, профессор ТГУ, кафедра оптики и спектроскопии ТГУ
Адрес: 634021 г. Томск ул.Украинская 5-2
E-Mail: CTD@mail2000.ru стр. 563

Шальнев Андрей Юрьевич, аспирант 1 год
Ставропольский Государственный Университет, физико-математический
Влияние заселенности триплетного уровня молекул акцептора на эффективность тушения фосфоресценции донора
Научный руководитель: Дерябин Михаил Иванович, кандидат физ-мат наук, доцент, Ставропольский государственный университет
Адрес: 355000 г. Ставрополь, ул. Пушкина 1
E-Mail: red@pm.stavsu.ru стр. 564

Шапиро Александр Ильич, 4 курс
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Математико-механический
Многократное рассеяние фотонов резонансных линий
Научный руководитель: Иванов Всеволод Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой астрофизики СПбГУ, Санкт-Петербургский Государственный Университет
Адрес: 195298, Санкт-Петербург, пр. Косыгина, д.30, к.2, кв.333
Телефон: (812) 521-55-92
E-Mail: AlexSh82@mail.ru стр. 566

Шишлина Марина Васильевна, инженер
Ставропольский Государственный Университет, физико-математический
Влияние триплетного уровня молекул на формирование спектров испускания многокомпонентных смесей
Научный руководитель: Дерябин Михаил Иванович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Ставропольский государственный университет
Адрес: 355042 г. Ставрополь, ул. 50 лет ВЛКСМ, 41/2, кв. 173
Телефон: (8652) 35-33-48
E-Mail: Shishlina@mail.ru стр. 566

Щеколдин Дмитрий Георгиевич, ассистент
Кубанский государственный университет, физико-технический
Динамика электронных возбуждений системы двухуровневых атомов, взаимодействующих с диссипативной системой при абсолютном нуле температуры
Научный руководитель: Тумаев Евгений Николаевич, канд. физ.-мат. наук, доцент, кафедра экспериментальной физики Кубанского государственного университета
Адрес: 350040, г.Краснодар, ул.Ставропольская, 149, Кубанский государственный университет
Телефон: (8612) 35-35-20
E-Mail: tumayev@phys.kubsu.ru стр. 568

Щеколдин Дмитрий Георгиевич, ассистент
Кубанский государственный университет, физико-технический
Динамика электронных возбуждений системы двухуровневых атомов, взаимодействующих с диссипативной системой при конечных температурах
Научный руководитель: Тумаев Евгений Николаевич, канд. физ.-мат. наук, доцент, кафедра экспериментальной физики Кубанского госуниверситета
Адрес: 350040, г.Краснодар, ул.Ставропольская, 149
Телефон: (8612) 35-35-20

E-Mail: tumayev@phys.kubsu.ru стр. 570

Якупов Генар Сагитович, аспирант второго курса

Оренбургский Государственный Университет, физико-математический

Перенос энергии с высоких электронных уровней лигандов в связанных системах макромолекула-хромофор

Научный руководитель: Летута Сергей Николаевич, кандидат физико-математических наук, Проректор по научной работе, доцент, Оренбургский Государственный Университет

Адрес: 460018 г. Оренбург, ул.Терешковой , д.10/5 , к. 77.

E-Mail: Jacob79@mail.ru стр. 572

Кинетические методы исследования причин изменения параметров полос фосфоресценции.

Вашкевич Олеся Викторовна

Тищенко Андрей Борисович

Ставропольский государственный университет

Дерябин Михаил Иванович, к.ф.-м.н.

genphys@pm.stavsu.ru

Для формирования правильных представлений о фотофизических процессах, происходящих с участием триплетных состояний органических молекул в твердых растворах при низких температурах, часто необходимо знать причины изменения параметров спектральных полос в результате влияния различных факторов.

В данной работе предложена методика установления причин изменения параметров полос фосфоресценции с использованием кинетических методов исследования.

Рассмотрим причины, влияющие на форму контура, положение максимума и ширину 0-0 полосы спектра фосфоресценции, для случая, когда ее однородная ширина намного меньше неоднородного уширения.

Спектральную плотность излучения можно представить следующим образом:

$$\rho(\nu) = h\nu NAq(\nu)f(\nu) \quad (1),$$

где N – общее число молекул; A – коэффициент Эйнштейна для спонтанного перехода; $q(\nu)$ – коэффициент, показывающий какая доля молекул с частотой перехода ν находится в триплетном состоянии; $f(\nu)$ – функция распределения молекул по частоте перехода ν .

Как видно из (1) характер зависимости функции $\rho(\nu)$ от частоты ν , определяется функциями $q(\nu)$, $f(\nu)$.

Для полос спектров фосфоресценции относительный вклад $q(\nu)$ и $f(\nu)$ в значение параметров контура 0-0 полосы можно определить следующим образом. Значение $q(\nu)$, при заданных ν , можно определить из кинетики разгорания и затухания фосфоресценции по формуле

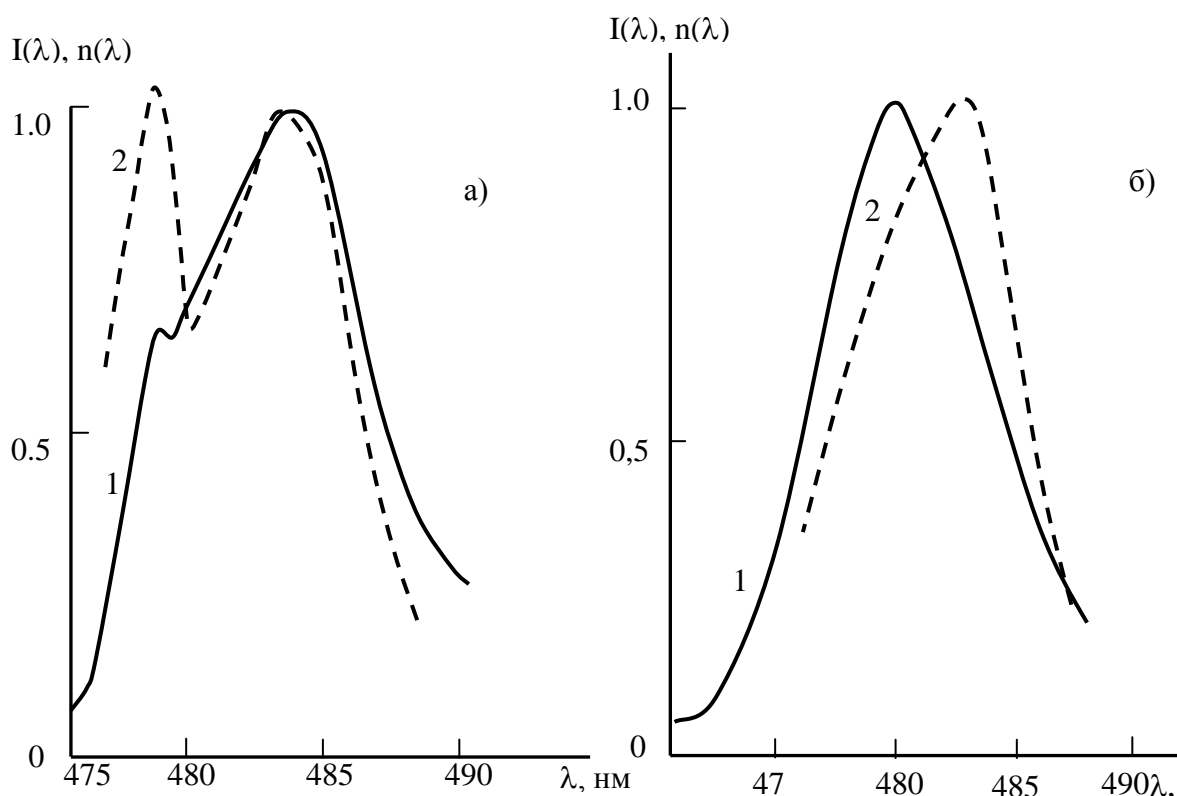
$$q(\nu) = \frac{\tau_z(\nu) - \tau_p(\nu)}{\tau_z(\nu)}, \quad (2)$$

где $\tau_z(\nu)$ и $\tau_p(\nu)$ соответственно время затухания и разгорания фосфоресценции. Определив таким образом экспериментально $q(\nu)$ и зная из спектра вид $\rho(\nu)$, можно, используя выражение (1), с точностью до постоянного множителя определить вид $f(\nu)$. Исследование зависимости $q(\nu)$ и $f(\nu)$ от различных факторов позволит установить механизмы их влияния на смещение и уширения спектров фосфоресценции. Если изменение параметров полосы фосфоресценции обусловлено направленной миграцией энергии, то это должно привести к изменению относительной заселенности уровней с различной частотой перехода, то есть функции $q(\nu)$. В случае, когда изменение

параметров полосы фосфоресценции обусловлено изменением плотности состояний с данной частотой перехода, то изменяется функция $f(\nu)$. Когда же действуют оба механизма, то вклад каждого из них в изменение параметров полос фосфоресценции можно оценить по изменению $q(\nu)$ и $f(\nu)$ одновременно.

Данная методика была использована нами для выяснения причин температурного смещения 0 – 0 полосы концентрированного раствора аценафтена в н.-гексане.

На рисунке представлены результаты экспериментального исследования распределения интенсивности и числа молекул по длинам волн излучения для 0 – 0 полосы спектра фосфоресценции аценафтена в н.-гексане при 77K и 150K. Концентрация аценафтена в растворе равнялась 10^{-1} М.



Распределение относительной интенсивности (кривая-1) и относительного числа молекул (кривая-2) аценафтена ($C=10^{-1}$ М) по длинам волн излучения в пределах 0-0 полосы фосфоресценции а н.-гексане а) при 77K и б) при 150K.

На основании полученных результатов сделан вывод, что функция распределения $f(\nu)$ при изменении температуры остается постоянной молекул ответственных за полосатый спектр. Коротковолновое смещение полосы при повышении температуры обусловлено изменением функции $q(\nu)$, т.е. увеличением относительной заселенности более высоко расположенных уровней. Рассматриваются возможные причины этого явления.

Анализ температурной зависимости лакунарности молекулярных спектров

Герасимов Денис Анатольевич

Кистенев Юрий Владимирович, д.ф.-м.н

Фирсов Константин Михайлович, д.ф.-м.н

Томский Государственный Университет

dager@ido.tsu.ru

Целью данной работы является анализ температурной изменчивости совокупных колебательно-вращательных абсорбционных спектров молекулярных компонент атмосферы.

В качестве количественного параметра изменчивости спектров рассматривается их лакунарность. Одно из определений лакунарности Λ для некоторой квазислучайной функции $s(R)$ имеет следующий вид

$$\Lambda = \frac{\langle s^2 \rangle_s}{\langle s \rangle_s^2} \quad (1),$$

где усреднение проводится по всем возможным значениям функции. Параметр лакунарности служит для оценки свойств трансляционной симметрии множеств со сложной структурой (в том числе фрактальной). Лакунарность характеризует степень отклонения значений функции от среднего, причем $\Lambda=1$ означает, что функция трансляционно - инвариантна.

Для фрактальных множеств, обладающих свойством масштабной инвариантности, величина их лакунарности позволяет различить множества, имеющие одинаковую фрактальную размерность, но различную геометрическую структуру.

В данном докладе обсуждаются результаты расчетов температурной изменчивости абсорбционных спектров проводились для атмосферного CO_2 . Условия расчета были следующими. Рассчитывалась спектральная зависимость оптической толщи выбранного газа

$$\tau = \kappa_\nu z \quad (2)$$

(где κ_ν - коэффициент поглощения, z - длина трассы) при определенной температуре для приземного слоя атмосферы толщиной 1 км. Спектр поглощения CO_2 рассчитывался для диапазона частот 600-700 см^{-1} . Необходимая спектральная информация бралась из базы данных HITRAN-96. Рассчитывалась частотная зависимость оптической толщи.

Ниже представлены типичные зависимости (см. рис.1, 2).

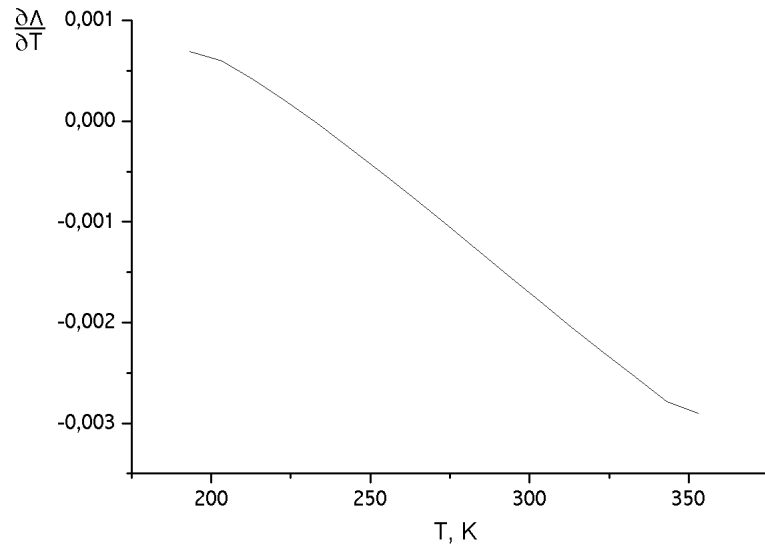


Рис.1

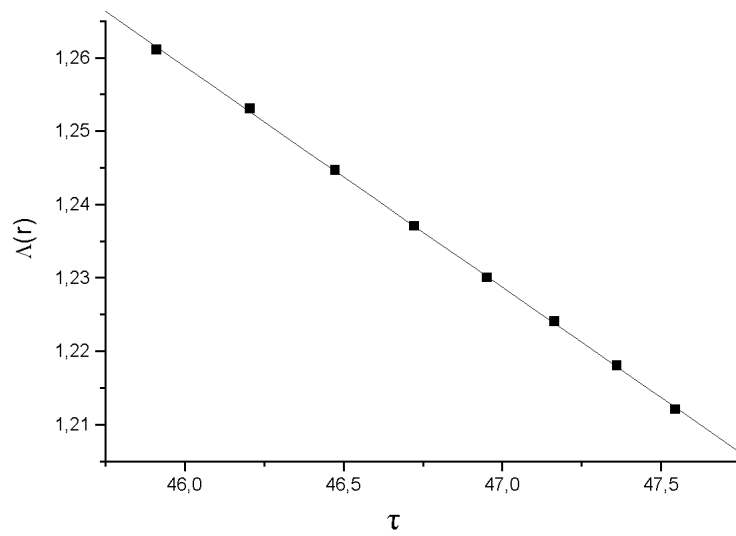


Рис.2.

Представленные данные показывают, что существует тесная связь лакуарности с температурной изменчивостью совокупного колебательно-вращательного спектра молекулярных компонент атмосферы.

Исследование взаимодействия ксантеновых красителей с ферментами бактериальной биолюминесценции методами флуоресцентной спектроскопии

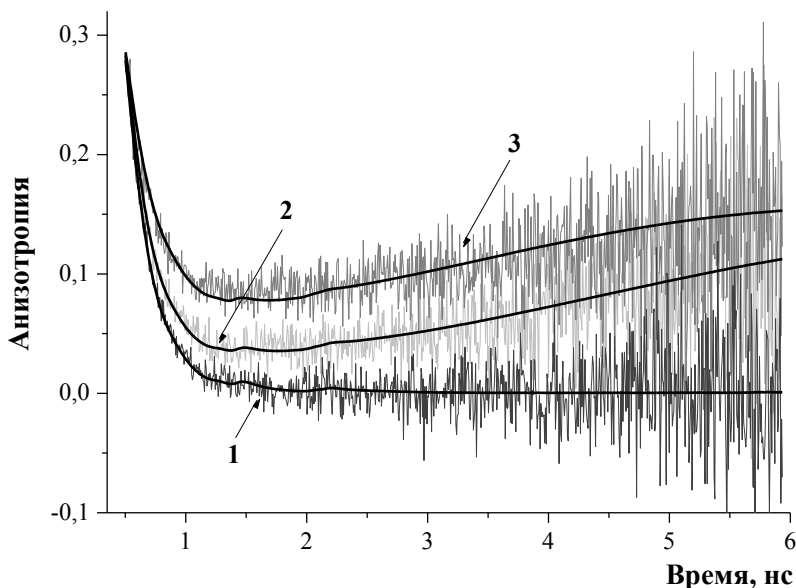
Герасимова Марина Анатольевна

Красноярский государственный университет

*Сизых Арнольд Гаевич, к.ф.-м.н., Кудряшева Надежда Степановна, к.ф.-м.н.
marina_2506@yahoo.com*

Исследование флуоресцентных характеристик ксантеновых красителей в различных средах представляет собой как теоретический, так и практический интерес. К настоящему времени большое распространение получило использование красителей в качестве флуоресцентных меток при изучении структуры биологически значимых молекул. Флуоресцеин и его галогенсодержащие производные (эозин и эритрозин) являются хорошим модельным рядом для индирования поведения ферментов путем закрепления на них красителей. Для подобных исследований применяется флуоресцентная спектроскопия с временным разрешением, которая позволяет получить информацию о временах жизни молекулы, ее форме и подвижности, статическом и динамическом тушении.

Исследование флуоресцентных характеристик ряда ксантеновых красителей в водном растворе и в присутствии ферментов (препаратов бактериальной люциферазы и НАДН:ФМН- оксидоредуктазы) проводилось методом анизотропии флуоресценции при пикосекундном возбуждении с высоким разрешением во времени и с помощью спектров флуоресценции при постоянном возбуждении.



*Рис. 1. Спады анизотропии флуоресценции эозина в присутствии:
1 - воды; 2 - НАДН:ФМН- оксидоредуктазы; 3 - бактериальной люциферазы.*

В ходе эксперимента использовались лазерные импульсы длительностью 4 пс, длина волны возбуждения составляла 450 нм, регистрация производилась в полосе

флуоресценции красителей, температурный режим поддерживался на уровне 20°C; были приготовлены образцы следующих концентраций: флуоресцеин — $5 \cdot 10^{-7}$ М, эозин — 10^{-6} М, эритрозин — $5 \cdot 10^{-6}$ М, люцифераза, НАДН:ФМН- оксидоредуктаза — $5 \cdot 10^{-5}$ М и их смеси в тех же концентрациях.

По результатам аппроксимации спада флуоресценции ксантовых красителей были рассчитаны времена жизни, а при описании анизотропии флуоресценции (см. рис. 1) были рассчитаны времена вращательной корреляции. Данные характеристики были получены в водных растворах и в присутствии ферментов. В водной среде происходит уменьшение времени жизни флуоресценции ксантовых красителей при переходе от флуоресцеина к эритрозину. Этот факт наглядно демонстрирует, что при переходе к галогенсодержащим ксантовым красителям (эозину и эритрозину) открывается эффективный канал диссипации энергии — интеркомбинационная конверсия, в отличие от флуоресцеина, для которого основным каналом релаксации является спонтанная излучательная релаксация.

При добавлении ферментов в ксантовые красители наблюдаются качественные изменения флуоресцентных характеристик исследованных растворов. У флуоресцеина спад флуоресценции и анизотропии флуоресценции моноэкспоненциальный как в водном растворе, так и в присутствии ферментов, что говорит об отсутствии взаимодействия флуоресцеина с ферментами. Анализ времен вращательной корреляции показывает, что эозин и эритрозин находятся как в свободном состоянии, так и в состоянии нежесткого связывания с ферментами бактериальной биолюминесценции силами межмолекулярного взаимодействия.

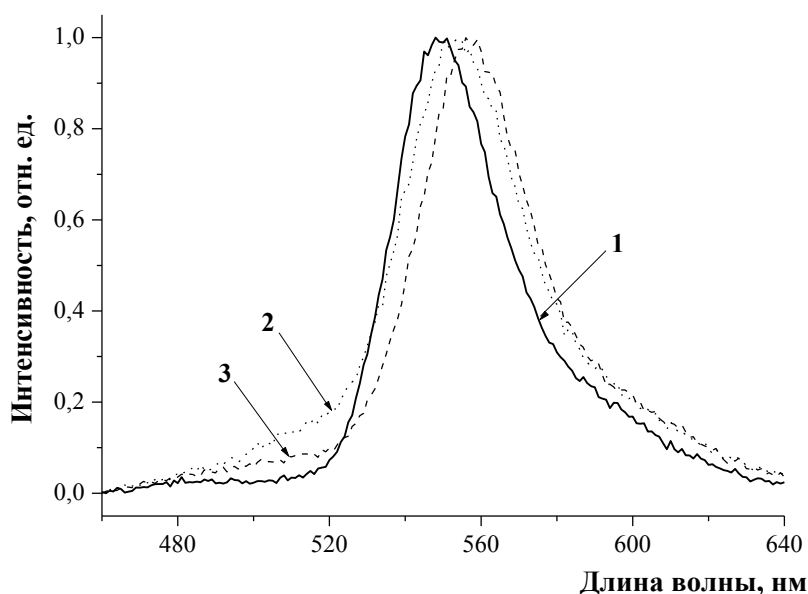


Рис. 2. Спектры флуоресценции эритрозина в присутствии:
1 - воды; 2 - НАДН:ФМН- оксидоредуктазы; 3 - бактериальной люциферазы.

Анализ спектров флуоресценции при постоянном возбуждении показывает, что присутствие ферментов (бактериальной люциферазы и НАДН:ФМН- оксидоредуктазы) изменяет форму и положение спектров (смещение в длинноволновую область на 4-8 нм) флуоресценции эритрозина и эозина, что обусловлено межмолекулярным взаимодействием (см. рис. 2). У флуоресцеина подобных изменений в спектре фотолуминесценции в присутствии данных ферментов не наблюдается, что

подтверждает факт отсутствия связывания с обоими ферментами, полученный из анализа времен жизни флуоресценции и времен вращательной корреляции.

Исследование спектра поглощения молекулы AsH_3 в диапазоне 1700-2500 см^{-1}

Гребнева Светлана Владимировна
Бехтерева Елена Сергеевна, к. ф.-м.н., доцент
 Томский Государственный Университет
 Улеников Олег Николаевич
grebnevaSV@mail2000.ru

Исследование спектра высокого разрешения молекулы арсина является интересным и полезным, как с практической точки зрения, в частности для задач астрофизики, так и с чисто академической. Молекула AsH_3 может служить хорошим «пробным камнем» для исследования различных внутримолекулярных эффектов и взаимодействий, в частности, случайных резонансов, разного рода расщепления, проявления свойств, присущих молекулам, удовлетворяющим модели локальных мод и т.д.

В данном сообщении анализируется колебательно-вращательная структура основных валентных полос ν_1 и ν_3 , а также сильно резонирующих с ними полос $2\nu_2$, $\nu_2+\nu_4$, $2\nu_4(A_1)$ и $2\nu_4(E)$, соответствующих двукратным возбуждениям деформационных мод. Как следствие, для теоретического анализа используется гамильтониан [1], учитывающий резонансные взаимодействия между всеми шестью колебательными полосами:

$$H^{V,-R} = \sum_{V,V'} H^{VV'}, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем колебательным состояниям. Диагональные операторы H^{VV} описывают вращательные структуры соответствующих колебательных состояний. Недиагональные операторы $H^{VV'}$, ($V \neq V'$), описывают резонансные взаимодействия между состояниями $|V\rangle$ и $|V'\rangle$. В этом случае, для симметричного колебательного состояния (симметрия A_1), операторы $H^{A_1A_1}$ имеют вид (2):

$$H^{A_1A_1} = |A_1\rangle\langle A_1| \left\{ E^a + B^a (J_x^2 + J_y^2) + C^a J_z^2 - D_J^a J^4 + \dots \right\} \quad (2)$$

где E^a – колебательная энергия; B^a , C^a , D_J^a ... - вращательные и центробежные параметры искажения.

Для дважды вырожденного колебательного состояния (симметрии E), оператор H^{EE} имеет вид:

$$H^{EE} = H_1^{EE} + H_2^{EE} + H_3^{EE}, \quad (3)$$

где

$$H_1^{EE} = (|E_1\rangle\langle E_1| + |E_2\rangle\langle E_2|) \{E^e + B^e(J_x^2 + J_y^2) + C^e J_z^2 - \dots\}$$

Антисимметричная часть оператора H^{EE} , отвечающая за расщепление К уровней имеет вид:

$$H_2^{EE} = (|E_1\rangle\langle E_2| - |E_2\rangle\langle E_1|) \{2(C\xi)J_z + \dots\}$$

где $C\xi$ — константы кориолисова расщепления.

Вращательный оператор симметрии E, отвечающий за расщепление в уровне $k=3n$, определяется следующим выражением:

$$H_3^{EE} = (|E_2\rangle\langle E_2| - |E_1\rangle\langle E_1|) \{iA(J_+ - J_-)\} + \dots$$

Резонансные блоки описывают взаимодействия типа Ферми или взаимодействия типа Кориолиса, которые определяются формулами:

$$H^{VA, V'A_1} = |VA_1\rangle\langle V'A_1| \{F_0^{V-V'} + F_J^{V-V'}(J_x^2 + J_y^2) + \dots\} \quad (4)$$

$$H^{VE, V'E} = H_1^{VE, V'E} + H_2^{VE, V'E} + H_3^{VE, V'E}, \quad (5)$$

$$H_1^{VE, V'E} = (|E_1\rangle\langle E_1| + |E_2\rangle\langle E_2|) \{F_0^{V-V'} + F_y^{V-V'}(J_x^2 + J_y^2) + \dots\}$$

$$H_2^{VE, V'E} = (|E_1\rangle\langle E_2| - |E_2\rangle\langle E_1|) \{2(\tilde{C}\xi)J_z + \dots\}$$

$$H_3^{VE, V'E} = (|E_2\rangle\langle E_2| - |E_1\rangle\langle E_1|) \{i\tilde{A}(J_+ - J_-)\} + \dots$$

Экспериментальный спектр был зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120HR в университете Oulu (Финляндия) в диапазоне $1700-2500 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 0.0021 см^{-1} . Поскольку в данном диапазоне расположены как сильные полосы ν_1 и ν_3 , так и существенно более слабые полосы $2\nu_2$, $\nu_2+\nu_4$, $2\nu_4$, то, чтобы сделать анализ более корректным, реально было зарегистрировано два спектра при различных давлениях образца и эффективной длине пути поглощения: 0.1 Торр, 3.2м и 1.0 Торр, 38.4м, соответственно.

В результате анализа, выполненного на основе метода комбинационных разностей, было проинтерпретировано более 4400 линий (более 700 в полосе ν_1 , более 1300 в полосе ν_3 , около 400 в полосе $2\nu_2$, более 1300 в полосе $2\nu_4$, и около 700 в полосе $\nu_2+\nu_4$). Максимальное значение квантового числа J для проинтерпретированных линий равно 23. Впервые были экспериментально обнаружены и теоретически описаны a_1/a_2 расщепления уровней вплоть до значения квантового числа $K=12$.

В результате решения обратной спектроскопической задачи с Гамильтонианом [1] определены вращательные, центробежные, резонансные постоянные, воспроизводящие исходные данные с экспериментальной точностью.

Список публикаций:
 [1] O.N.Ulenikov, A.B.Malikova, M.Koivusaari, S.Alanko, R.Anttila "High Resolution Vibration-Rotation Spectrum of H₂S in the Region of ν₂ Fundamental Band", J.Mol.Spectrosc., v.146, p.229-234 (1996).\\

Определение параметров интенсивности лазерных стекол, активированных ионами Pr³⁺, в приближении сильного конфигурационного взаимодействия.

Деткова Вера Михайловна

Витебский Государственный Университет им. П.М. Машерова

Дунина Елена Брониславовна, к. ф-м. н.

detkova@vsu.by

Ион трехвалентного празеодима - представитель класса редкоземельных ионов, проявляющий комплексные спектроскопические свойства при помещении в узлы кристаллической решетки. Изобилие его радиационных перемещений, с одной стороны, требует вмешательства теории, которая могла бы объяснить их абсолютные и относительные интенсивности, и, с другой стороны, обеспечивает хорошую возможность проверки пределов применимости такой теории. Попытки описания интенсивностных характеристик в приближении Джадда-Офельта (приближение слабого конфигурационного взаимодействия)

$$S_{J,J'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle \quad (1)$$

часто встречаются принципиальные противоречия между теорией и экспериментом (параметр интенсивности Ω_2 получается отрицательным, что противоречит микроскопическим моделям). В выражении (1) применены следующие обозначения: $S_{J,J'}$ - сила линии перехода с мультиплета J на мультиплет J', e – заряд электрона, Ω_k – параметры интенсивности, $\langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle$ – приведенные матричные элементы единичного тензора U^k , вычисленные на волновых функциях в приближении свободного иона. Было выдвинуто предположение [1,2], что в стеклах существенное влияние оказывают возбужденные конфигурации и, что учесть это влияние можно в приближении промежуточного

$$S_{J,J'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k [1 + 2R_k (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)]}_{\tilde{\Omega}_k} \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle^2, \quad (2)$$

где

$$R_k = \frac{1}{2\Delta_{5d}}$$

(2a)

или сильного конфигурационного взаимодействия

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k \left[\frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma' J'}} \right]}_{\tilde{\Omega}_k}^2 \langle \chi J \| U^k \| \chi J' \rangle^2 + \\ + e^2 \sum_{k=1,3,5} \Omega_k \left[\frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J}} - \frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma' J'}} \right]^2 \langle \chi J \| U^k \| \chi J' \rangle^2, \quad (3)$$

где Δ – энергия возбужденной конфигурации, E_f^0 – энергия центра тяжести $4f^N$ конфигурации, $E_{\gamma J}$ и $E_{\gamma' J'}$ – энергии мультиплетов, включенных в переход.

В приближении промежуточного (2) и сильного (3) конфигурационных взаимодействий параметры интенсивности зависят от энергии мультиплетов, включенных в переход, в то время как в приближении слабого конфигурационного взаимодействия набор параметров интенсивности единый для всех переходов данного иона (1).

Это принципиальное отличие промежуточного и сильного конфигурационных взаимодействий будет важным для ионов, имеющих низко расположенные возбужденные конфигурации. Среди лантанидов таким ионом является Pr^{3+} . Низко расположенные возбужденные конфигурации обуславливают сильное конфигурационное взаимодействие. Вероятно, именно по этой причине в приближении слабого конфигурационного взаимодействия для иона Pr^{3+} часто не удается добиться удовлетворительной точности описания. Было выполнено исследование применимости различных приближений для стекол различного состава с примесью празеодима: рассчитаны силы осцилляторов абсорбционных переходов, оптимальные параметры интенсивности и их погрешности. Силы линий $S_{JJ'}$ и силы осцилляторов $f_{JJ'}$ взаимосвязаны соотношением

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3(2J+1) h e^2} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{JJ'}, \quad (4)$$

где n – показатель преломления среды, σ – энергия перехода в см^{-1} . Силы осцилляторов – безразмерные и измеряются в 10^{-6} .

Для всех рассмотренных стекол в приближении слабого конфигурационного взаимодействия параметр Ω_2 – отрицательный.

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия параметр Ω_2 принимает положительное значение, и противоречие с микроскопическими моделями ликвидируется. При этом повышается точность описания экспериментальных данных в несколько раз, а погрешности параметров интенсивности существенно уменьшаются. Однако наборы параметров интенсивности изменяются при переходе от стекол одного состава к другому трудно предсказуемо. Кроме того, параметр $R_k = 0.25 \times 10^{-4}$ см согласно (2а) соответствует $\Delta_{5d} = 20\,000 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, энергия возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$ получилась меньше, чем энергия мультиплета 3P_2 , что экспериментально не подтверждается. Это свидетельствует о недостаточной адекватности приближения промежуточного конфигурационного взаимодействия для описания интенсивностных характеристик стекол.

Из расчетов следует, что в приближении сильного конфигурационного взаимодействия точность описания получается такой же, как и в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия. Энергия возбужденной конфигурации (параметр Δ) получается равной $34\ 000\ \text{см}^{-1}$. Именно в этом диапазоне экспериментально фиксируется край собственного поглощения стекла. В связи с этим можно считать, что приближение сильного конфигурационного взаимодействия наиболее адекватно для описания интенсивностных характеристик стекол.

Следует заметить, что в приближении сильного конфигурационного взаимодействия в формуле для силы линий (3) наряду с параметрами интенсивности четных рангов присутствуют параметры интенсивности нечетных рангов. Роль этих параметров широко дискутируется в научной литературе. Согласно расчетам, влияние нечетных параметров интенсивности незначительно и слагаемыми с этими параметрами в формуле (3) можно пренебречь: параметры имеют либо маленький порядок величины, либо становятся отрицательными, что противоречит микроскопическим моделям.

Изучение фотопроцессов на ранней стадии в стильбенах и его замещенных

Долгова Ольга Викторовна

Томский государственный университет

Соколова Ирина Владимировна, д.ф-м.н.

dov573@mail2000.ru

В настоящее время фотопроцессы в стильбене и его замещенных привлекают особое внимание. Характерной реакцией для класса диарилэтиленов, к которым относится стильбен, является быстрая и сверхбыстрая фотоизомеризация протекающая на ранней стадии при возбуждении светом.

Интерес к изучению фотоизомеризации стильбена (*рис. 1, A* – транс-стильбен, *B* – транс-4-изопопилстильбен, *C* – транс-4,4'-изопропилстильбен) возникает из неоднозначности в определении механизма этой реакции, а также в определении геометрии молекулы в цис- и транс-конформациях.

Энергетический барьер транс \rightarrow цис изомеризации в возбужденном состоянии молекулы стильбена составляет $\sim 3 - 4$ Ккал/моль, он настолько мал, что изомеризация при возбуждении протекает практически безбарьерно, на что указывает и низкий

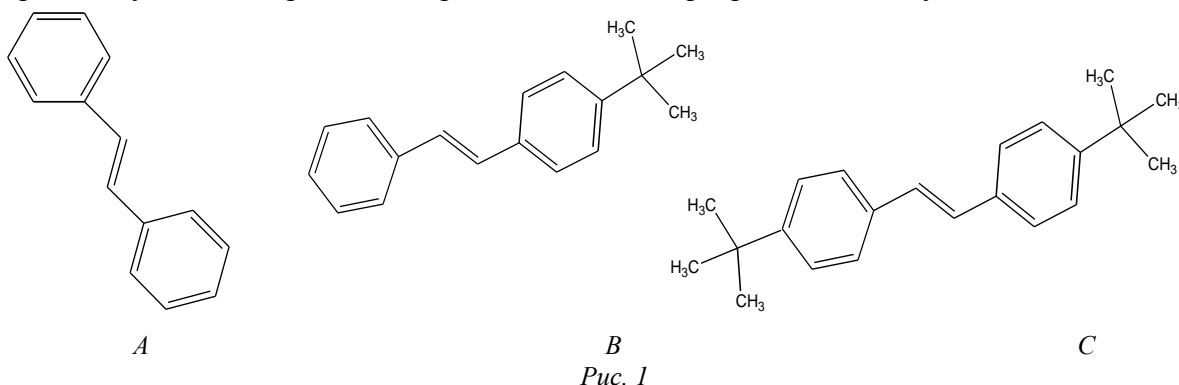


Рис. 1

квантовый выход флуоресценции стильбена $\sim 0.03 - 0.08$.

К настоящему моменту из литературы известно несколько путей протекания фотоизомеризации. Один из них – это внутренняя конверсия из первого возбужденного состояния к наивысшим возбужденным колебательным уровням основного состояния, из которого идет изомеризация. Другой путь изомеризации – через триплетный механизм, который рассмотрен Терениным А.Н. и Беккером О.Г. в своих монографиях. Третий, общепринятый механизм для стильбена, включает поворот вокруг этиленовой связи $-C=C-$ в первом возбужденном S_1^* состоянии. Однако, единого мнения по механизму протекания фотоизомеризации до сих пор нет. В последнее время возникает множество новых работ в этом направлении, в которых предлагаются новые взгляды на эту проблему.

Новому этапу в изучении сверх быстрых фотопроцессов способствовало появление фемтосекундной техники и развитие фемтохимии. Известно, что время жизни электронновозбужденной молекулы стильбена в S_1^* состоянии составляет порядка 320 фс при возбуждении длиной волны 312 нм, поэтому на новом этапе стало возможным наблюдение сверхбыстрой динамики переходного состояния молекулы стильбена в реакции изомеризации на фемтосекундных установках. Возбуждение молекулы стильбена приводит к колебательно-горячим промежуточным продуктам, образующимся в пределах нескольких сотен фемтосекунд до того, как молекула успеет быстро перейти в цис-форму посредством изомеризации.

В настоящей работе проведено теоретическое исследование фотопроцессов, протекающих в стильбене и его замещенных формах (*рис.1*), основываясь на экспериментально полученных спектрально-люминесцентных и генерационных свойствах при возбуждении $XeCl^*$ лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 308$ нм). Необходимо было решить обратную задачу по определению геометрии исследуемых структур и исследованию их фотофизических и спектрально-люминесцентных свойств квантово-химическими методами, основываясь на известных экспериментальных данных. В теоретических исследованиях использовался полуэмпирический метод квантовой химии INDO/S. По результатам расчета была изучена электронная структура исследуемых молекул, получены спектрально – люминесцентные характеристики (энергии, силы осцилляторов, дипольные моменты состояний), построены схемы энергетических уровней, рассчитаны константы скоростей различных фотопроцессов в молекулах.

Из проделанных исследований можно сделать ряд заключений.

1. Молекула транс-стильбена имеет плоскую геометрию с длинами связей в кольце ~ 1.4 Å, и этиленовой $-C=C-$ связью ~ 1.36 Å; геометрия молекулы 4-изопропилстильбена тоже плоская; молекула цис - 4,4'-изопропилстильбена может иметь торсионный угол (поворот фенильных колец относительно двойной связи) и твист угол (поворот колец относительно одиночной связи) порядка $\theta = 45^\circ$ и $\varphi = 30^\circ$; молекула транс - 4,4'-изопропилстильбена – плоская, либо имеет малые твист углы поворота $\varphi \sim 20^\circ$. Расчет показывает, что именно плоские транс-конформации наиболее удачно описывают экспериментальные спектры исследуемых молекул.

2. Из рассчитанных спектрально-люминесцентных характеристик молекул виден закономерный длинноволновый сдвиг S_1^* состояния $\pi\pi^*$ природы, которое формирует максимум в спектрах поглощения исследуемых молекул. Сдвиг объясняется увеличением цепи сопряжения в молекулах за счет внедрения заместителей.

3. Для цис-конформаций появляются состояния смешанной $\pi\pi^* + \pi\sigma^*$ природы, за

счет выхода фенильных колец из плоскости этиленовой -C=C- связи.

4. Известно, что для таких замещенных молекул при возбуждении возможны вращения изопропил – заместителей вокруг своей оси, что также может приводить к смещению в спектрах. Однако, расчет показал, что вращение этих групп незначительно влияет на смещение максимума в спектрах. Основным фотопроцессом, ответственным за смещение в спектрах будет сверхбыстрая фотоизомеризация.

5. Из расчета констант скоростей различных фотопроцессов видно, что у цис – конформаций по сравнению с транс-формами увеличивается константа интерконверсии до $k_{st} \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$, а радиационная константа падает до $k_r \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$, что объясняет низкие квантовые выходы флуоресценции и КПД, а также низкие генерационные свойства цис-конформаций исследуемых молекул.

6. Введение изопропил - заместителей в транс-форме улучшили генерационные и люминесцентные свойства молекул по сравнению с плоским транс-стильбеном в два раза, однако и в таких замещенных формах транс-стильбена эффективно протекает быстрая фотоизомеризация при возбуждении.

Моделирование дифракционных оптических элементов

Дудин Сергей Иванович

Пермский государственный университет

dudin_serg@rambler.ru

Как известно из теории, дифракционный оптический элемент (ДОЭ) представляет структуру, разбитую на зоны, куда записывается фазовая функция, наносимая с помощью особого фазового микрорельефа[1]. В данной задаче описывается расчёт дифракционных оптических элементов на примере дифракционной решётки. Дифракционная решётка является оптическим прибором, предназначенным для моделирования падающего света по амплитуде и фазе.

Любой ДОЭ характеризуется своей фазовой функцией. Она представляет собой зависимость набега фазы, создаваемой ДОЭ в точке, находящейся в его плоскости от его пространственных координат.

В данной задаче мной был проделан расчёт комбинированного ДОЭ –элемента, на который подаётся световое излучение разной длины волны. Можно также отметить, что 2 дифракционные решётки вплотную находятся друг за другом. Общая фазовая функция запишется в виде суммы функций каждой из решёток:

$$F = \varphi + \varphi^* \quad (1)$$

Как известно из теории дифракционных оптических элементов, между функцией пропускания ДОЭ и его фазовой функцией имеется связь [1]:

$$T = e^{i\varphi} \quad (2)$$

Для амплитудной дифракционной решётки функция пропускания имеет вид[1]:

$$T = \cos^2(2\pi\lambda / d) \quad (3)$$

Запишем выражение для фазовой функции дифракционной решётки с длиной волны λ_1 :

$$\varphi = -i \ln[\cos^2(2\pi\lambda_1 / d)] \quad (4)$$

Соответственно, для дифракционной решётки с длиной волны λ_2 выражение будет иметь вид:

$$\varphi^* = -i \ln[\cos^2(2\pi\lambda_2 / d)] \quad (5)$$

Окончательно, суммируя 2 полученных выражения, получим:

$$\begin{aligned} F &= -i \ln[\cos^2(2\pi\lambda_1 / d)] - i \ln[\cos^2(2\pi\lambda_2 / d)] = \\ &= -i \{ \ln[\cos^2(2\pi\lambda_1 / d)] + \ln[\cos^2(2\pi\lambda_2 / d)] \} = \\ &= -i \{ \ln[\cos^2(2\pi\lambda_1 / d) \cos^2(2\pi\lambda_2 / d)] \} \quad (6) \end{aligned}$$

Полученное выражение описывает физическую зависимость фазовой функции от длины волны приложенных световых пучков. В качестве последних можно использовать лазерное излучение с различными длинами волны. Используемая здесь фазовая функция показывает, каким образом на фазовую функцию могут влиять разные длины волн. Полученную формулу можно использовать для создания экспериментальной установки по исследованию зависимости фазовой функции от длины волны $F = F(\lambda)$.

Список публикаций:

- [1]. Методы компьютерной оптики. Под редакцией В.А. Соифера. М. Физматлит, 2000. 688с.
[2]. М. Борн Э. Вольф Основы оптики М. Наука. 1970 855с.

Роль амплитудной и фазовой составляющей при формировании фотохимической светоиндуцированной решетки

Дьячук Екатерина Анатольевна

Красноярский Государственный Университет

Слюсарева Евгения Алексеевна, к.ф.-м.н.

aldan_E@lan.krasu.ru

В связи с широким применением систем оптической записи информации актуальным является исследование фотопроцессов в регистрирующих средах под действием лазерного излучения, включая молекулярные. Эффективным методом исследования оптических характеристик молекулярных сред, вызванных действием лазерного излучения, является метод самодифракции, при котором запись фотохимической светоиндуцированной решетки (СИР) и ее считывание происходит в самосогласованном режиме. В месте пересечения световых пучков происходит фотохимическая реакция восстановления красителя (эозин К в желатине) с изменением комплексного показателя преломления и формируется амплитудно-фазовая решетка. Определение вклада амплитудной и фазовой составляющей позволит повысить эффективность записи информации, а также исследовать механизм фотопревращений.

В настоящей работе построена модель, описывающая вклад амплитудной и фазовой составляющей на величину дифракционной эффективности, зависящей от времени.

Для расчета изменения коэффициента поглощения и показателя преломления, связанных с фотохимическими превращениями, использовано изменение концентрации красителя со временем [1]. При этом действительная часть комплексного показателя преломления найдена с помощью соотношения Крамерса-Кронига на основе лоренцева контура, который по положению максимума и ширине близок к реальному контуру поглощения молекул красителя. При разложении коэффициента поглощения и показателя преломления в ряд Фурье найдены средние значения и амплитуды модуляции этих величин, которые при подставке в формулу для дифракционной эффективности в первом порядке дифракции на объемных амплитудно-фазовых решетках [2], приведет к зависимости дифракционной эффективности от времени формирования светоиндуцированной решетки.

Учитывая либо изменение коэффициента поглощения, либо показателя преломления, можно сделать вывод о том, какая составляющая вносит больший вклад в дифракционную эффективность и сравнить с ранними работами по исследованию амплитудной и фазовой составляющих при записи решетки.

На рис. видно, что амплитудно-фазовая решетка несет в себе черты фазовой составляющей, которая уширяет контур. Вблизи резонанса (около 520 нм) формируется преимущественно амплитудная решетка, в то время как при длине волны считывания решетки (488 нм, аргоновый лазер) образуется амплитудно-фазовая решетка.

В заключении отметим основные результаты работы:

Построена физическая модель, позволяющая описать кинетику формирования и дисперсионную зависимость амплитудно-фазовых фотохимических светоиндуцированных решеток в твердых растворах ксантеновых красителей в полимерной матрице.

С помощью этой модели проанализирована реальная ситуация формирования СИР в твердом растворе красителя эозина К в желатиновой матрице.

Показано, что для контура с шириной, соответствующей контуру исходного красителя, в полосе поглощения необходимо учитывать влияние фазовой составляющей, в то время как в ранних работах [1, 3] рассматривались только амплитудные составляющие.

Список публикаций:

[1] Сизых А. Г., Тараканова Е. А. Фотоиндуцированные процессы в твердых полимерных растворах красителей в интерференционном поле лазерного излучения// Квантовая электроника. – 1998. – Т.25. – №12. – С.1126-1130.

[2] Кольер Р., Берхарт К., Лин Л. Оптическая голография. – М.: Мир, 1978.

[3] Воробьев А.А., Колчанова С.А., Сизых А.Г., Сулькис И.Г. Образование светоиндуцированных решеток в жестком растворе эозина К в желатине// Квантовая электроника. – 1992. – Т.19. №3. – С. 304-307.

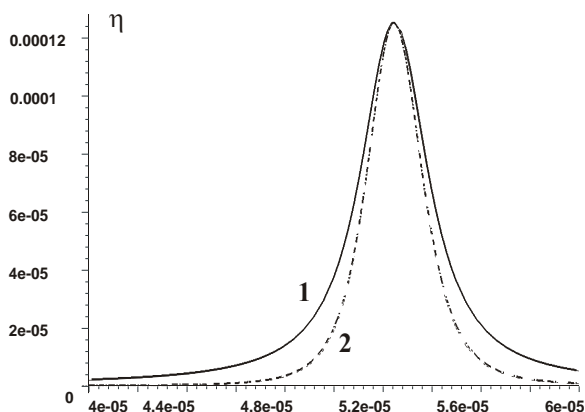


Рис1.: зависимость дифракционной эффективности от длины волны при времени облучения $t=300$ с: 1 - амплитудно-фазовая решетка; 2 - амплитудная решетка.

Комплексообразование и фотопроцессы в молекуле 1-нафтола

Жаркова Оксана Михайловна

Томский Государственный Университет

Артюхов Виктор Яковлевич, д.ф-м.н, Морозова Юлия Петровна, к.ф-м.н

kriiss@mail2000.ru

Влияние межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные характеристики молекулярных систем - актуальная проблема молекулярной фотофизики. Именно эти взаимодействия определяют соотношение между излучательными процессами и внутренней и интеркомбинационной конверсией.

В настоящей работе было изучено влияние межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства органических соединений в конкретных системах молекула-растворитель. Исследованы комплексы 1-нафтола в смесях: (изооктан + тетрахлорметан, изопропанол + тетрахлорметан, изооктан + нитрометан, изопропанол + нитрометан, изооктан + изопропанол, вода + изопропанол).

Электронные спектры поглощения 1-нафтола изучались на автоматизированной установке, на базе спектрофотометра СФ 26. Спектры флуоресценции регистрировались на установке СДЛ 2. Все наблюдения производились при комнатной температуре. Квантово-химический расчёт 1-нафтола и 1-нафтолята выполнен методом ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием со спектроскопической параметризацией) [1].

В изооктане и изопропаноле полоса флуоресценции соответствует нейтральной форме 1-нафтола, а в водном растворе максимум флуоресценции сдвинут в область меньших частот на 6000 см^{-1} . Сдвиг обусловлен резким ростом константы кислотности в возбуждённом состоянии, которая по оценке автора лежит в интервале от 0,4 до 1,4. Кислотно-основное равновесие 1-нафтола изучено в воде с добавлением изопропанола.

Исследованы особенности в тушении флуоресценции нейтральной формы четырёххлористым углеродом и нитрометаном.

Флуоресценция раствора 1-нафтола в изооктане показывает структурную полосу в области 29000 см^{-1} . В комплексе 1-нафтола изооктан + изопропанол наблюдается тушение флуоресценции в два раза уже при концентрации изопропанола 0.2%. Однако при дальнейшем добавлении изопропанола (50%) происходит перераспределение интенсивности в электронно-колебательных полосах флуоресценции. Таким образом, образование водородной связи с молекулой 1-нафтола приводит к уменьшению константы скорости интеркомбинационной конверсии (k_{ST}).

По результатам квантово-химического расчёта в интервале от 20500 до 35000 см^{-1} лежат четыре триплетных состояния, которые играют важную роль в определении константы скорости интеркомбинационной конверсии. Большая величина константы внутренней конверсии ($k_{\text{вн.к}}$) между первым и вторым синглетными состояниями ($\sim 10^{12}$) влияет на квантовый выход из состояния S_2 . Таким образом, квантовый выход флуоресценции для нейтральной и анионной форм 1-нафтола, учитывая нижеприведённые данные по константам скоростей радиационной (k_r) внутренней и интеркомбинационной конверсии, составил 0.06 и 0.12 соответственно.

| | $k_f \text{ c}^{-1}$ | $k_{\text{BH.K}} \text{ c}^{-1}$ | $k_{\text{ST}} \text{ c}^{-1}$ |
|-------------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| нейтральная форма | $1.19 \cdot 10^7$ | $9.49 \cdot 10^2$ | $1.96 \cdot 10^8$ |
| анионная форма | $1.30 \cdot 10^8$ | $8.75 \cdot 10^4$ | $1.14 \cdot 10^9$ |

Наряду с излучательными и безызлучательными процессами возможно протонирование 1-нафтола, которое подтверждается результатами молекулярного электростатического потенциала МЭСП.

Изучив результаты МЭСП, полученные посредством квантово-химического расчёта получили, что в состоянии S_1 вода может присоединиться к нейтральной форме 1-нафтола как через кислород, так и через водород гидроксильной группы, протонирование также может осуществляться по 8 или 9 атому углерода ароматического скелета (рис.1).

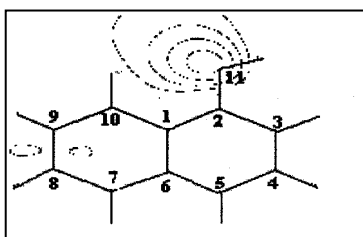


Рис.1, МЭСП. Нейтральная форма 1-нафтола

Для анионной формы 1-нафтола минимумы МЭСП образуются около атома кислорода и 7 – 8 атомов углерода (рис.2), причём величина их в 7 раз выше, чем в случае нейтральной формы.

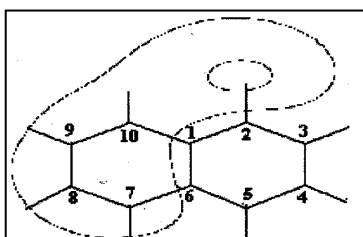


Рис.2, Анионная форма 1-нафтола

Проведены моделирование процессов взаимодействия 1-нафтола с водой и оценка констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов.

| | $k_f, \text{ c}^{-1}$ | $k_{\text{BH.K}}, \text{ c}^{-1}$ | $k_{\text{ST}}, \text{ c}^{-1}$ |
|-------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| метод МЭСП | | | |
| нейтральная форма | $1.43 \cdot 10^7$ | $1.86 \cdot 10^3$ | $2.58 \cdot 10^8$ |
| анионная форма | $9.45 \cdot 10^7$ | $3.42 \cdot 10^4$ | $2.30 \cdot 10^9$ |
| кластер воды | | | |
| нейтральная форма | $1.61 \cdot 10^7$ | $1.56 \cdot 10^3$ | $9.40 \cdot 10^7$ |
| анионная форма | $1.97 \cdot 10^7$ | $1.82 \cdot 10^3$ | $1.98 \cdot 10^7$ |

Использовались, предложенные в [2] модели кластеров и метод МЭСП.

Наряду с указанными выше фотофизическими процессами необходимо рассматривать протонирование 1-нафталя как в основном, так и в возбужденном состоянии.

Список публикаций:

- [1] Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. Новосибирск: Наука Сиб. предприятие РАН, 232 с. (1997).
[2] Борисов Ю.А., Золотарёв Ю.А. ЖФХ. т. 76, №4. 727-731(2002)

Анализ спектра комбинационных и некомбинационных частот при нестационарном взаимодействии волн в диспергирующих средах

Закарлюка Алексей Васильевич

Красноярский Государственный Технический Университет

Слабко Виталий Васильевич, д.ф.-м.н.

verom@kgtu.runner.ru

При взаимодействии волн в нелинейной среде возникают новые волны, частоты и волновые вектора которых представляют собой сумму частот и волновых векторов, полей участвующих в процессе, соответственно:

$$\omega_s = \omega_m + \omega, \quad (1)$$

$$k_s = k_m + k, \quad (2)$$

здесь: ω_m , ω – частоты волн, участвующих в процессе, ω_s – частота генерируемой волны, k_m , k – волновые вектора волн, участвующих в процессе, k_s – волновой вектор генерируемой волны. Выражение (2) называется условием фазового синхронизма, а частоты (1) новых волн называются комбинационными. В диспергирующих средах, в отсутствие фазового синхронизма, эти выражения могут не выполняться, и генерация новых волн происходит не эффективно.

В работах [1,2,3] показано, что спектр генерируемых волн в нестационарных условиях зависит от условий наблюдения. Была показана возможность генерации частот, не удовлетворяющих условию (1), для локального и нелокального взаимодействия волн в среде. Эти частоты получили название некомбинационных и определяются следующим выражением:

$$\omega_{s1} - k_{s1}v_m = (\omega_m + \omega) - (k_m + k)v_m, \quad (3)$$

здесь ω_{s1} , k_{s1} – некомбинационная частота и соответствующий ей волновой вектор, v_m – групповая скорость импульса, осуществляющего модуляцию среды.

Целью данной работы было показать, что новые волны, на частоте (3), не являются волнами, полученными в результате комбинационного сложения спектральных компонент волн, участвующих в процессе, частоты которых удовлетворяют равенству (1).

Вычисляли амплитуды комбинационного излучения для каждой спектральной частоты и амплитуду некомбинационного излучения, полагая, что генерация идет на

частоте, определяемой выражением (3). Их сравнение показало, что амплитуда на некобинационной частоте на три порядка больше суммы амплитуд спектральных компонент комбинационных частот, на соответствующем интервале. Таким образом, генерируемые волны на частоте (3) можно отличить от спектральных компонент волн, частоты которых соответствуют (1).

Список публикаций:

[1] Слабко В.В., Генерация некобинационных частот при когерентном нестационарном параметрическом взаимодействии волн (Части 1 и 2). Электронный журнал "Исследовано в России", **62**, 688-695, (2001).

[2]. Поликарпов И.Н., Слабко В.В. Влияние формы импульса накачки на амплитуды некобинационных компонент в задачах нелинейной оптики. Математические модели и методы их исследования. Том 2, 243-247 (2001).

[3]. Закарлюка А.В., Слабко В.В. Спектр частот генерации при четырехфотонном нелинейнооптическом резонансном взаимодействии волновых пакетов. Математические модели и методы их исследования. Том 1, 243-247 (2001).

Изучение реакционной способности OH^\bullet радикалов по отношению к псораленам

Ковальская Наталья Евгеньевна

Томский Государственный Университет

Кузнецова Нина Александровна, д.х.н.

Соколова Ирина Владимировна, д.ф.-м.н.

kovalskaya@mail2000.ru

Псоралены (или фурукумарины) это группа натуральных или синтетических соединений обладающих биологической активностью связанной с их чувствительностью к свету. Под действием УФ облучения (320-400 нм), псоралены используются в фотохимеотерапии различных кожных заболеваний.

В последнее время растёт интерес к исследованию образования активных форм кислорода ($^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, OH^\bullet радикалов), которые могут вносить свой вклад в терапевтический эффект. В живых организмах активные формы кислорода (АФК) образуются в ряде биохимических процессов, а также при некоторых внешних воздействиях. Гидроксильный радикал является самым сильным окислителем из АФК.

Из литературы известно, что при фототерапии псоралены способны генерировать OH^\bullet пусть и не очень эффективно. Кроме того в биологических средах и сами по себе OH^\bullet уже есть и псоралены могут разрушаться под их действием.

В данной работе была изучена реакционная способность OH^\bullet радикалов по отношению к псораленам и проанализировано влияние структурных факторов на этот процесс.

Оценку реакционной способности гидроксильных радикалов по отношению к псораленам производили в водном растворе конкурирующим методом, используя в качестве конкурирующего акцептора родамин 6Ж, для которого известна абсолютная константа скорости реакции с радикалами OH^\bullet $\{k_p=9,1 \cdot 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}\}$. Инициирование радикалов OH^\bullet осуществляли фотохимическим разложением перекиси водорода (0,05 М, $\lambda_{\text{в}}=313 \text{ нм}$).

В качестве источника света использовали ртутно-кварцевую лампу высокого давления СВД-120А. Выделение линий ртутного спектра производили с помощью фильтров. Облучение производили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см., изменение концентраций псораленов и родамина 6Ж контролировали по оптической плотности в максимуме основной полосы поглощения. Фотообесцвечивание как исследуемых соединений, так и стандарта родамина 6Ж в отсутствие H_2O_2 за время облучения было незначительным. В тоже время в присутствии перекиси мы наблюдали быстрые спектральные изменения, которые свидетельствуют о расходовании псораленов.

Установлено, что OH^\bullet радикалы обладают высокой реакционной способностью по отношению к псораленам. Константы скоростей рассчитывались по уравнению:

$$k_{\Pi} = \frac{k_p [P] W_{\Pi}}{W_p [П]}$$

где W_p и W_{Π} - скорости обесцвечивания родамина 6Ж и псоралена соответственно.

$[P]$ и $[П]$ - исходные концентрации родамина 6 Ж и псоралена.

Рассчитанные константы скорости взаимодействия OH^\bullet радикалов с псораленами составляют $2,3 \cdot 10^{11} M^{-1}c^{-1}$, $4,1 \cdot 10^{11} M^{-1}c^{-1}$, $1,5 \cdot 10^{10} M^{-1}c^{-1}$ и $3,5 \cdot 10^{10} M^{-1}c^{-1}$ для псоралена, ангелицина, 8-метоксипсоралена и 5-метоксипсоралена соответственно.

Результаты и выводы:

Получено, что псорален и ангелицин окисляются OH^\bullet радикалами со скоростью примерно на порядок превышающей скорость окисления 8-, 5- метоксипроизводных псораленов.

Известно, что гидроксильные радикалы реагируют с органическими соединениями либо путём присоединения по двойным связям, либо акцептируют атомы водорода. Если проанализировать структуру, то можно сделать вывод, что OH^\bullet радикалы с псораленом и ангелицином должны реагировать исключительно по пути присоединения к двойным связям, а 8-, и 5-метоксипсоралены дополнительно содержат в структуре метоксигруппу, следовательно гидроксильные радикалы с этими соединениями могут реагировать в двух направлениях, это присоединение к двойным связям и второе, конкурирующее направление это отрыв атомов водорода от метоксигруппы. В тоже время следует учитывать, что окисление метоксигрупп не должно привести к существенным спектральным изменениям, тогда как окисление двойных связей вызывает изменение хромофорной системы, что и наблюдается спектрально.

В связи с этим можно сделать вывод о том, что в случае метоксипроизводных псоралена полученная в данной работе наблюдаемая константа взаимодействия субстрата с гидроксильными радикалами, отражает только взаимодействие OH^\bullet радикалов по двойным связям и ниже реальной константы, а константа полученная для псоралена и ангелицина является истинной константой. В тоже время полученная нами константа для 8-метоксипсоралена близка к известной из литературы, полученной методом радиолиза.

Фотоэлектронные спектры и электронное строение ацетилацетоната Ni (II) и его моно- и некоторых γ -замещенных аналогов.

Короженцев Владимир Владимирович

Дальневосточный государственный университет

korochen@vido.dvgu.ru

Методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и квантовой химии (ab initio) исследована электронная структура ацетилацетоната Ni(II), изучено влияние тио-замещения и некоторых γ -заместителей (R= Cl, CH₃) на электронную структуру Ni(Асас)₂. Учтена роль процессов многоэлектронной ионизации и электронной релаксации на информативность ФЭ спектров.

Несмотря на многочисленные исследования комплексов бис- β -дикетонатов Ni(II) методом ФЭС и квантовой химии, интерпретация ФЭ-спектров и электронной структуры данных соединений до сих пор неоднозначна [1]. Объясняется это, во-первых, вкладом в полосы электронов, удаленных не только с лигандных МО, но и с d-орбиталей комплексообразователя; во-вторых, снимается вырождение с π_3 и n-орбиталей, обусловленное плоской структурой комплекса Ni(Асас)₂ (симметрия D_{2h}).

Электронную структуру Ni(Асас)₂ можно охарактеризовать совокупностью канонических МО, представляющих собой комбинации соответствующих по симметрии АО металла (s(a₁), p_x(b_{3u}), p_y(b_{2u}), p_z(b_{1u}), d_{xy}(b_{1g}), d_{xz}(b_{2g}), d_{yz}(b_{3g}), d_{z²}(a_g), d_{x²-y²}(a_g)) и лигандных орбиталей π_3 (b_{3g}+b_{2u}), n.(b_{3u}+b_{2g}), n₊(a_g+b_{1u}), π_2 (b_{1g}+a_u), π_1 (b_{2u}+b_{3g}). Орбитали с доминирующим вкладом d-АО лежат в целом ниже лигандных МО, некоторые из которых имеют заметный вклад d-АО. В частности, в орбиталь π_3 (b_{3g}) вклад d_{zy} орбитали Ni составляет ~15%, в n₊(a_g) орбиталь вклад d_{x²-y²} орбитали металла составляет около 20%.

Волновые функции электронных состояний ионизованных комплексов характеризуются вкладами нескольких конфигураций, с преимущественным вкладом одной однопериодной волновой функции (до 94%). Вклад каждой из остальных конфигураций не превышает 2% (табл. 1). Для γ -замещенных аналогов (X = Cl, CH₃) ацетилацетоната никеля вклады однопериодных волновых функций в волновые функции электронных состояний комплексов (в процентном отношении) практически не изменяются по сравнению с Ni(асас)₂.

| Соединение | 1* | 2* | 3* | 4* |
|-------------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---|
| Ni(асас) ₂ | 88 (π_3)** | 92 (π_3) | 86 (d) | 87 (n.) |
| Ni(асасCl) ₂ | 88 (π_3) | 92 (π_3)+2(d ⁻) | 81 (n.) +7 (d) | 90 (d ⁻) |
| Ni(асасMe) ₂ | 94 (π_3) | 86 (π_3)+2(d ⁻) | 88 (n.)+2(d ⁻) | 85 (n.) +4 (d) |
| Ni(Sасас) ₂ | 92 (π_3) | 90 (n.) | 82 (d ⁻)+2(π_3^-) | 80 (d ⁻)+2(d ⁻) |

(*) – номер ионизованного состояния.

(**) – орбиталь, с которой был удален электрон

ЭИ, рассчитанные как разности энергий соответствующих состояний β -дикетонатов Ni(II), характеризуются более близкими значениями к экспериментальным ЭИ, чем одноэлектронные. Это обусловлено учетом изменений межэлектронной корреляции при ионизации и в большей степени учетом релаксации электронной

плотности в ионизованных состояниях. Особенно значительная релаксация имеет место при удалении d-электронов и ее вклад в ЭИ составляет 3-4 эВ, что приводит к совершенно иному порядку ЭИ по сравнению с порядком соответствующих орбиталей.

Более близкими к экспериментальным, являются и рассчитанные с учетом взаимодействия конфигураций ЭИ γ -замещенных комплексов, а закономерности их изменений, в частности ЭИ, соответствующих удалению электронов π_3 и n -орбиталей, подобны изменениям орбитальных энергий и экспериментальных ЭИ.

На основании расчетов и известных закономерностей влияния γ -замещения на электронную структуру и ФЭ спектры ацетилацетоната никеля мы предложили интерпретацию ФЭ спектров, приведенную в таблице

| Соед. | d | π_3 | n. | n_+ |
|-------------------------|----------------|-----------|------------|-------------|
| Ni(Acac) ₂ | 7.90 8.15 8.80 | 7.50 8.45 | 9.31 10.15 | 10.30 11.03 |
| Ni(AcacCl) ₂ | 8.15 8.30 9.00 | 7.65 8.45 | 9.60 9.28 | 10.63 11.30 |
| Ni(SAcac) ₂ | 6.90 7.54 8.20 | 6.90 8.43 | 8.75 9.41 | 10.30 11.03 |
| Ni(StfAc) ₂ | 7.92 8.60 9.79 | 7.82 9.20 | 9.79 10.30 | 11.39 12.20 |

Список публикаций:

[1]. Cauletti C., Furlani C. *He(I) Photoelectron Spectra of Bis (β -diketonate) Nickel (II) Complexes and their mono- and di-thio analogues.* // *J. Electron Spectr. and Rel. Phen.* 1975. V. 6. № 6. P. 165-471.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-03-32026)

Влияние заместителей в ароматическом кольце 2-аминопиримидина на протондонорную способность в комплексах с Н-связью состава 1:1 и 1:2.

Креков Сергей Александрович

Тюменский Государственный Университет

Борисенко Валерий Евгеньевич, д.ф.-м. н.

Vebor@utmn.ru.

Аминопиримидины входят в состав аденина, гуанина и цитозина, которые являются составной частью молекул ДНК и РНК и играют важную роль в биохимических процессах. Кроме того, аминопиримидины входят в состав многих лекарственных препаратов, антибиотиков и витаминов группы В.

Известно, что процесс взаимодействия биологически активных молекул происходит посредством водородных связей, в которых принимает участие амино-, имино- и гидроксильные группы. Ранее нами было изучено влияние положения аминокгруппы в аминопиримидиновом кольце на протондонорную способность в водородной связи, динамические и энергетические характеристики аминокгруппы в комплексах состава 1:1 и 1:2 с различными протонакцепторами. Показано, что 4-аминопиримидин является лучшим донором протона в комплексах с Н-связью, чем 2-аминопиримидин. Возможно, в этом ключ к пониманию того, что в биологически активных молекулах присутствуют, как правило, замещенные 4-аминопиримидина.

Однако, в некоторых молекулах, например, гуанине, присутствует фрагмент 2-аминопиримидина.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния хлорзамещения в пиримидиновом цикле на протонодонорные свойства и прочие характеристики замещенных молекул 2-аминопиримидина.

В области валентных колебаний аминогруппы изучены инфракрасные спектры молекул 2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина и 2-амино-4,6-дихлорпиримидина как в свободном состоянии в CCl_4 , так и в комплексах состава 1:1 и 1:2 с различными протоноакцепторами в растворах. Определены спектральные характеристики – частоты, полуширины и интегральные интенсивности полос поглощения валентных колебаний аминогруппы свободных и связанных Н-связью молекул хлорзамещенных 2-аминопиримидинов.

Для исследованных веществ в рамках модели R-NH_2 решены колебательная и электрооптическая задачи. Определены валентные углы $\gamma(\text{HNN})$, динамические постоянные $K(\text{NH})$ и электрооптические параметры $\partial\mu/\partial q$ (производные дипольного момента по длине связи NH) и $\partial\mu/\partial q'$ (производные дипольного момента по соседней связи). Исследована зависимость геометрических, динамических, электрооптических характеристик аминогруппы в зависимости от числа атомов хлора в замещенных 2-аминопиримидинах. Показана высокая чувствительность этих характеристик к хлорзамещению в пиримидиновом цикле.

Установлены корреляционные соотношения между спектральными и другими характеристиками аминогруппы замещенных 2-аминопиримидинов, позволяющих определить важные параметры молекул по измерениям в ИК-области спектра.

Результаты исследования могут быть полезны для исследователей в области физики, химии, биологии, медицины.

Симметричный анализ экспериментального и расчетного колебательного спектра кристалла Rb_2KScF_6

Крылова Светлана Николаевна

Институт физики им. Л.В.Куренского СО РАН

Втюрин Александр Николаевич, д.ф-м.н

slanky@iph.krasn.ru

Семейство кристаллов со структурой эльпасолита A_2BCX_6 относится к перовскитоподобным соединениям, которые являются актуальными объектами исследования как в качестве модельных сред для изучения механизмов фазовых переходов в диэлектриках [1], так и с точки зрения практических приложений. Исследования переходов фтористых соединений этого ряда обычно затруднены их сравнительно высокими температурами. Кристалл Rb_2KScF_6 является перспективным с этой точки зрения объектом; температуры фазовых переходов для него относительно невысоки: $T_1 = 252$ К в фазу G_1 с пространственной группой $I4/m$, $Z = 2$ и $T_2 = 223$ К в фазу G_2 , пространственная группа $P12_1/n1$, $Z = 2$).

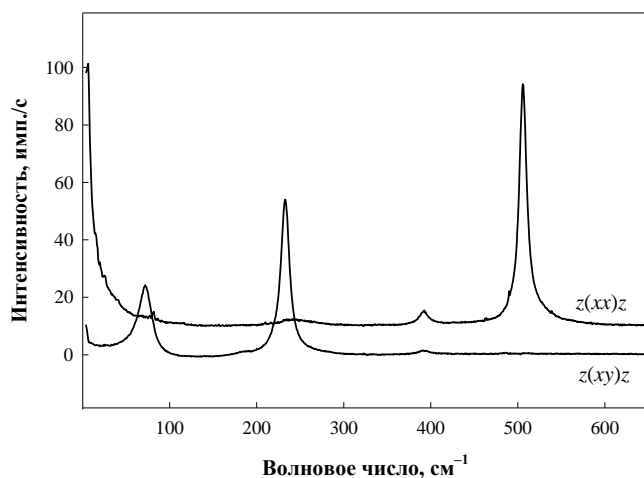


Рис. 1. Экспериментальный спектр комбинационного рассеяния света Rb_2KScF_6 в кубической фазе

Расчет устойчивости структур различных фаз Rb_2KScF_6 [2] показал, что причиной наблюдаемых в этом кристалле фазовых переходов может быть конденсация мягких мод, однако первые исследования спектров комбинационного рассеяния [3] не позволили экспериментально наблюдать каких-либо аномалий колебательного спектра вблизи фазовых переходов. В связи с этим возникли задачи детального исследования спектров комбинационного рассеяния этого кристалла с целью поиска аномалий, связанных с фазовыми переходами, и сравнительного анализа полученных спектров с расчетами динамики решетки различных фаз Rb_2KScF_6 методами теоретико-группового анализа.

Разложение колебательного представления группы симметрии кубической фазы на неприводимые представления в центре зоны Бриллюэна для Rb_2KScF_6 имеет вид:

$$\Gamma_{\text{колеб}} = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5F_{1u} + F_{2u}, \quad (1)$$

где в скобках показаны компоненты тензора КР, в которых активны соответствующие колебания. Симметрия положения группы ScF_6 в структуре совпадает с симметрией свободной группы. По данным [3] только одна, жесткая решеточная мода активна в спектре кубической фазы (остальные являются внутренними колебаниями групп ScF_6), но восстановление мягкой моды (расщепившейся ниже перехода на две) может наблюдаться в КР ниже точки перехода. Одновременно можно ожидать расщепления вырожденных внутренних (E_g и F_{2g}) и решеточного (F_{2g}) колебаний.

Были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния света Rb_2KScF_6 в широкой области температур, включающей точки фазовых переходов [4]. Число и поляризация спектральных линий, регистрируемых в высокотемпературной кубической фазе (рис. 1) вдали от точки перехода, хорошо согласуются с расчетными и наблюдавшимися ранее [5]. Линии 505, 390, 230 cm^{-1} соответствуют ожидаемым внутренним модам иона ScF_6 . Частота единственного активного в КР решеточного колебания фазы G_0 составляет при комнатной температуре 89 cm^{-1} . В низкочастотной части спектра ($<60 cm^{-1}$) при понижении температуры за несколько градусов до точки перехода наблюдается рост интенсивности и уширение центрального пика рассеяния. Ниже точки T_1 вблизи центрального пика возникает широкое крыло, на котором при более низких температурах можно выделить 2 максимума, 26 cm^{-1} и 39 cm^{-1} .

Полученные экспериментальные данные можно соотнести с расчетами колебательного спектра, используя методы теории матричных представлений конечных групп. При этом собственные векторы разлагаются по базисным функциям неприводимых представлений группы G симметрии кристалла [6]. Можно ввести операторы проектирования, которые выделяют из собственных векторов части, лежащие в пространствах представлений операций симметрии:

$$P = \frac{d}{g} \sum_{a \in G} \chi(a) P_a, \quad (2)$$

где d – размерность представления точечных операций симметрии, g – размерность пространственной группы симметрии, χ – характер матрицы представления точечной операции симметрии данного неприводимого представления a , P_a – колебательное представление операции симметрии данного неприводимого представления a группы G , P – оператор проектирования, суммирование выполняется по всем элементам неприводимого представления a .

Выполненное разложение собственных векторов динамической матрицы по неприводимым представлениям группы симметрии позволяет привести в соответствие типы симметрии и предельные частоты колебаний, провести сравнительный анализ частот расчетного колебательного спектра и положений линий экспериментального спектра комбинационного рассеяния.

Список публикаций:

- [1] Александров К.С., Безносиков Б.В. *Перовскитоподобные кристаллы*. Новосибирск: Наука, 1997.
- [2] Зиненко В.И., Замкова Н.Г. *ФТТ*, 1, 1297–1305 (1999).
- [3] Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressuard A., Grannec J., Cousi M. *Mater. Sci. Eng.*, R 24, 79–152 (1998).
- [4] Втюрин А.Н., Белю А., Крылов А.С., Воронов В.Н. *Препринт № 815Ф*, Красноярск.: ИФ СО РАН, 2002.
- [5] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, New York etc., 1991.
- [6] Штрайтвольф Г. *Теория групп в физике твердого тела*. Москва: Мир, 1971.

Использование метода лазерной индуцированной флюоресценции (ЛИФ) для определения состояния фитопланктонного сообщества.

Куриная Александра Витальевна

Дальневосточный Государственный Университет

Букин Олег Алексеевич, д.ф.-м.н.

Alexvit@front.ru

Спектры флюоресценции морской воды, возбуждаемые лазерным излучением (ЛИФ спектры), содержат информацию о растворенном и взвешенном органическом веществе, концентрации основного и дополнительного пигментов. Это позволяет проводить мониторинг концентрации хлорофилла А, который очень важен для исследования биопродуктивности океана. Высокая информативность ЛИФ спектров, позволяет так же проводить мониторинг состояния клеток фитопланктона, в последнем случае, возможно говорить о влиянии различных процессов на функционирование и

развитие планктона (загрязнения морской воды, изменения теплового и радиационного режимов, наличие питательных веществ и кислорода).

В данной работе приводится ряд спектров флюоресценции, полученных с помощью модернизированного микроскопа-спектрофотометра МСФУ-ЭВМ. Схема экспериментальной установки приведена (см. рис. 1)

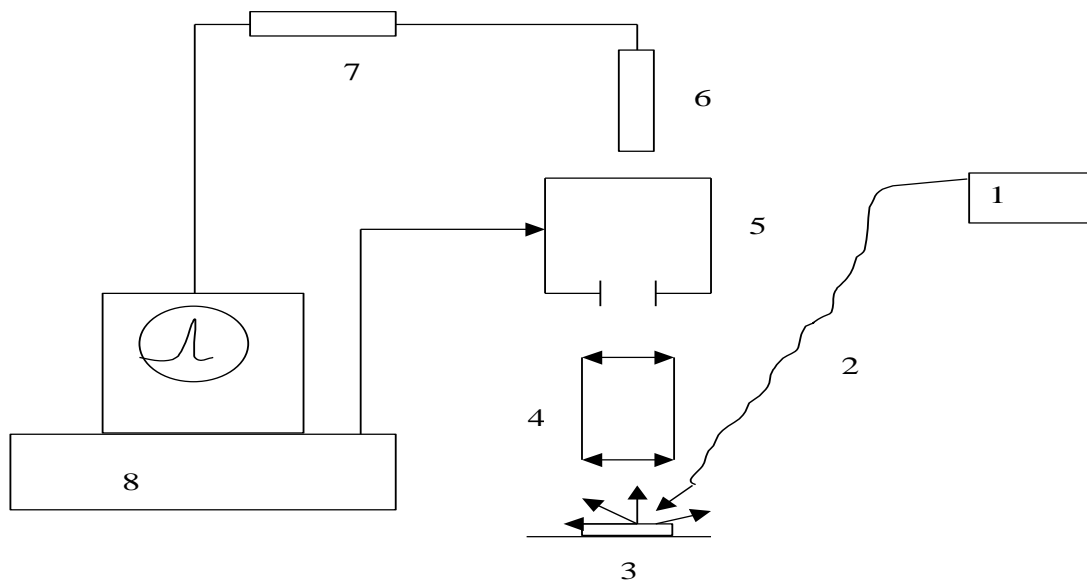


Рис.1

Принцип работы МСФУ-ЭВМ состоит в следующем: лазерное излучение (от непрерывного гелиево-кадмиевого лазера) заводится в световод 2, и направляется на исследуемый объект 3 (проба фитопланктона или других водорослей на предметном стекле микроскопа). Рассеянное излучение собирается оптической системой 4 и направляется в сканирующий монохроматор 5 (который производит спектральное разложение излучения), фотоумножитель 6 проводит регистрацию интенсивности спектра флюоресценции. Далее сигнал направляется на аналого-цифровой преобразователь (7) и в ЭВМ (8), работа всего комплекса управляется ЭВМ.

Ниже приводится пример ЛИФ спектра полученного при облучении фитопланктона (сине-зеленые водоросли) (см. рис.2)

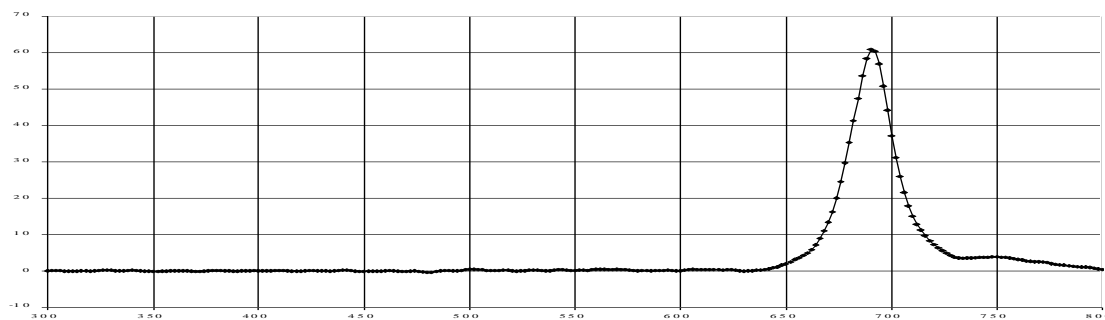


Рис.2

По вертикальной оси отложены значения относительной интенсивности ЛИФ спектра, по горизонтальной оси – длина волны в нм. Сильный пик с центром на длине волны 675 нм соответствует линии флюоресценции хлорофилла А, присутствующего в клетках сине-зеленых водорослей. Второй широкий максимум соответствует, по видимому, хлорофиллу с.

По полученным ЛИФ спектрам была проведена оценка таких величин как: скорость электронного транспорта (ETR) в процессе реакции фотосинтеза и квантовый выход флюоресценции (Y_{pp}), которые вычисляются по формулам (1) и (2), соответственно:

$$ETR = 0.5 * k * Y_{pp} * PAR \quad (1)$$

$$Y_{pp} = \frac{\Delta F}{F_m} = \frac{(F'_m - F_s)}{F'_m} \quad (2)$$

F_s и F_0 – сигнал флюоресценции с насыщением и без насыщения, соответственно. F_m и F'_m – отклик флюоресценции.

Также была проведена оценка такой величины, как фотосинтетически активное излучение (PAR).

Лабораторные исследования схемы для подводной голографии

Макаров Андрей Вадимович

Томский Государственный Университет

Дёмин Виктор Валентинович, к.ф.-м.н.

makeer@yandex.ru

В последнее время большое внимание уделяется голографическому исследованию биологических объектов, расположенных в жидкой среде. Рассматриваются возможности использования погружаемой голографической камеры для исследования биологических организмов в натуральных условиях. Показана возможность получения информации не только о геометрических параметрах (размер, форма, расположение в пространстве), но и об оптических свойствах микрочастиц, например о показателе преломления вещества микрочастиц.

Информация о распределении и динамике частиц необходима в биологии, экологии, геофизике и других областях науки и техники. Так, например, в области биологии исследователей интересует следующая информация:

- видовое распределение живых морских организмов;
- их перемещение и миграция в естественной среде обитания;
- состав колоний.

В экологических задачах интерес вызывает регистрация оседающих частиц, например, частиц в местах добычи полезных ископаемых.

Подводное голографирование – это технология, обеспечивающая минимальное возмущение исследуемого ансамбля частиц, высокое разрешение и глубину сцены и не требующая предварительной информации о природе образования и химическом

составе исследуемого ансамбля частиц. При этом предполагается последующее восстановление их голографического изображения в лабораторных условиях для получения точной информации о положении и размерах объектов.

Одной из особенностей, возникающей при регистрации объектов, находящихся в воде, является наличие оптических искажений в получаемых изображениях. Так как показатели преломления среды, в которой расположены регистрируемые частицы (вода) и среды, в которой восстанавливается голографическое изображение (воздух), различны, то в изображении присутствуют оптические aberrации. Эти aberrации, в основном астигматизм и кома, ограничивают разрешение, обеспечиваемое голографическим методом. В данной работе рассматриваются возможности коррекции возникающих искажений.

Для экспериментального определения основных параметров подводной голографической камеры, которую в дальнейшем предполагается разработать, создан лабораторный макет ее голографической схемы в натуральную величину (рис. 1). В качестве базовой схемы выбрана внеосевая голографическая схема с переносом изображения. Источник излучения – импульсный ИАГ лазер (1), длина волны 0,53 мкм, длительность импульса 30 нс, энергия импульса 40 мДж. Лазер состоит из задающего генератора и усилителя. После удвоителя частоты (2), световой пучок расширяется коллиматором (3) до диаметра 50 мм. Система поворотных зеркал (4) и (4а) направляет пучок на светоделитель (5), который формирует предметный и опорный пучки.

Предметный пучок (пучок, прошедший сквозь светоделитель (5)) при помощи поворотных зеркал (4а) и (4б) пропускают через кювету (6) с водой и исследуемыми объектами. Изображение исследуемого объема среды при помощи поворотного зеркала (4в) и системы переноса изображения (объективы 7 и 8) формируется в пространстве перед фотопластиной (9). Таким образом, регистрируемый за одну экспозицию объем составляет около 1000 см³.

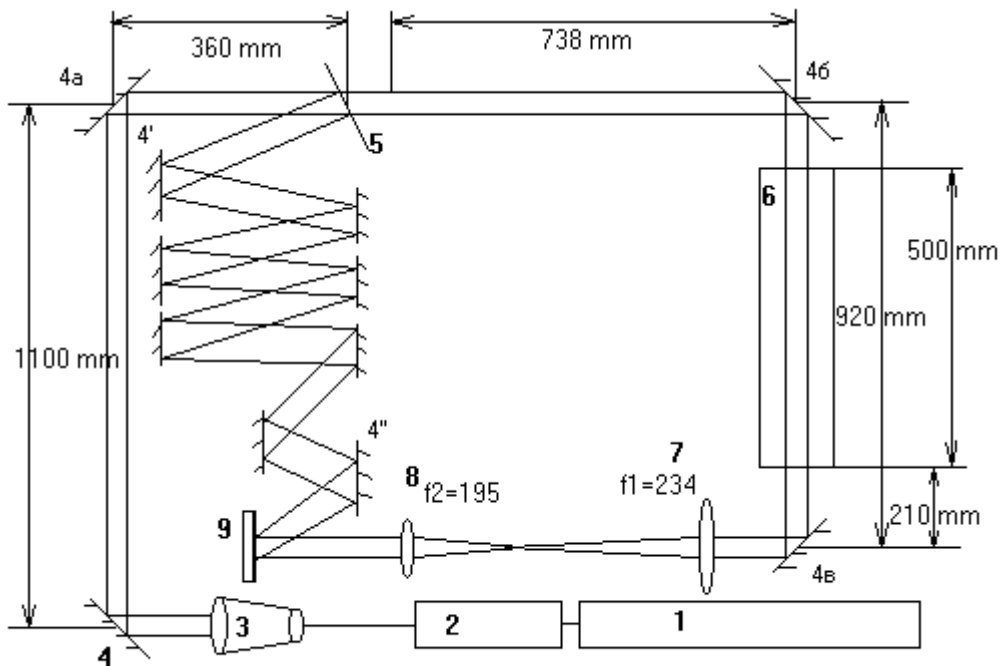


Рис. 1 Схема лабораторного стенда:

1 – лазер, 2 – удвоитель частоты, 3 – коллиматор, 4, 4а, 4б, 4в, 4', 4" – зеркала, 5 – светоделитель, 6 – кювета, 8, 7 – объективы системы переноса изображения, 9 – фотопластина.

Опорный пучок (пучок, отразившийся от светоделителя (5)) попадает на систему зеркал (4') – (4"), пройдя которую освещает фотопластину (9). Система зеркал выполняет две функции: моделирует конструктивные особенности разрабатываемой камеры и компенсирует разность хода между предметным и опорным пучками.

В качестве объектов голографирования использовались модельные частицы средним размером 100 мкм различной формы, нанесенные на подложку.

При помощи лабораторного макета (рис. 1) записана серия голограмм, которые позволяют прогнозировать разрешение подводной голографической камеры – 100 мкм при глубине регистрируемого объема 250 мм.

Оптимизация установки для получения углерод - водородного пламени

Пищур Денис Петрович

Лебедев Андрей Александрович

Новосибирский Государственный Университет

Золкин Александр Степанович, доцент, к.ф.-м.н.

denispischur@gorodok.net

Введение. В настоящее время водород-кислородное пламя используется в процессах плавки, пайки, сварки. [1] В данный момент ведутся исследования в области использования водородного топлива в двигателях внутреннего сгорания для авто и авиа транспорта. КПД такого двигателя достигает 38% против 19% стандартного ДВС, а расход топлива до 3 литров эквивалента бензина. При этом впервые появляется транспортное средство с "нулевым выбросом" [2-5]. В Бразилии, Канаде, Египте функционируют промышленные установки для получения смеси водорода и кислорода. Основная цель: применение водород кислородной смеси, как альтернативы природному газу. Достоинство - высокая удельная теплота сгорания и при наличии гидроресурсов - дешёвый, возобновляемый вид топлива. Современные технологии позволяют обнаружить утечку водорода в доли секунды, поэтому данный вид топлива станет ещё и безопасным [5,6]. Водород-кислородное пламя, как объект изучения, интересен в образовательных целях при выполнении различных курсовых работ студентов, например, в спектроскопических исследованиях. Одна из основных проблем – создание надёжной, оптимизированной по различным параметрам установки. Например, генерируемый поток газа зависит от свойств электродов и электролита. Следовательно, необходимо понять роль электрохимических процессов на поверхности электродов из разных материалов. Другая важная проблема – безопасность.

Цель работы - найти оптимальный режим работы электролизёра, достигнуть безопасного и стабильного пламени.

Результаты:

1. Получена зависимость потока газа от числа пластин при постоянной мощности 70Вт, рис.1. Максимальное количество используемых пластин – 21.

2. Проверено выполнение закона Ома для электролита. Используя законы электролиза и зависимость удельной электропроводности раствора КОН от концентраций, получена зависимость выхода газа от концентрации раствора при постоянной мощности источника (147Вт), с использованием 10 пластин, рис.2. В процессе работы выявлены проблемы. Одна из них - образование пены, которая приводит к нестабильности потока газа; оплавление кончика металлического сопла, в случае если скорость истечения смеси газов будет меньше скорости горения пламя входит в трубку и инициирует взрыв. Исследуемая установка позволяет генерировать поток газа 28 л/ч при мощности 147 Вт, что сравнимо с известными аналогами [7,8].

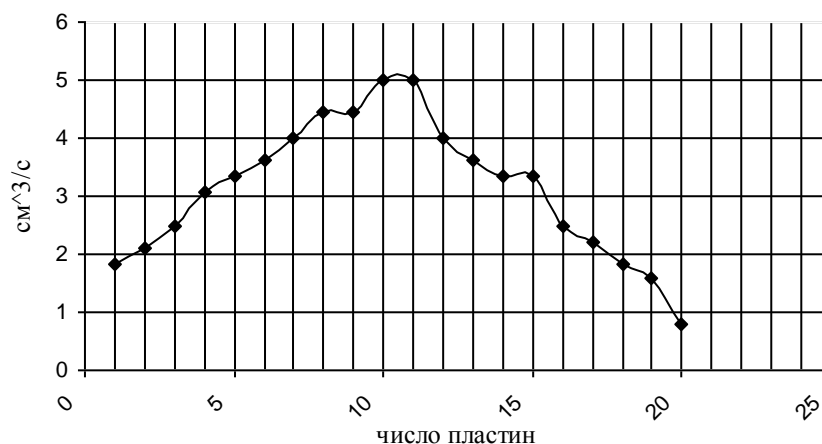


Рис.1 График зависимости потока от количества пластин

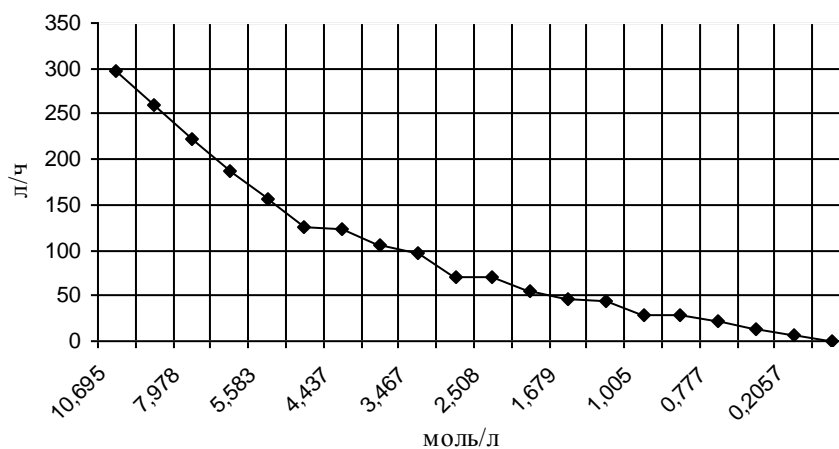


Рис.2 График зависимости потока от концентрации раствора

Список публикаций:

- [1].<http://svarka.far.ru/products.html> (сайт НПП Сварочные аппараты)
- [2].<http://www.transgasindustry.com/gas/intr6.shtml> (официальный сайт Trans gas industry)
- [3].<http://www.transmix.ru/news/?t=1&id=2634> (всё о наземном транспорте)
- [4.] [http://www.bmw.ru/russian/world/news/default.asp?cont=content.asp&query=pageID_126\\$Archive_show](http://www.bmw.ru/russian/world/news/default.asp?cont=content.asp&query=pageID_126$Archive_show) (официальный сайт BMW)
- [5]. <http://www.aso.ru/cgi-bin/news/search.cgi?id=229> (Новости компании Boeing)
- [6].<http://www.geocities.com/TheTropics/Island/4175/news01/v1n202.htm>(H.Suharyono,Ph.D)
- [7].Электрохимия. Химическая кинетика и катализ.// Под ред. К.С. Краснова. Москва: "Высшая школа", 2001.
- [8].http://www.asat.ru/oborud/other/gen_vodorod.htm (сайт ассоциации современных аналитических технологий)

Спектроскопическое исследование эффектов межмолекулярного взаимодействия РОРОР и MSB с ферментами биоломинесцентной системы

Рысев Дмитрий Александрович

*Домнин Вячеслав Валериевич, Немцева Елена Владимировна
Красноярский Государственный Университет*

*Сизых Арнольд Гаевич, к.ф.-м.н
sizykh@lan.krasu.ru*

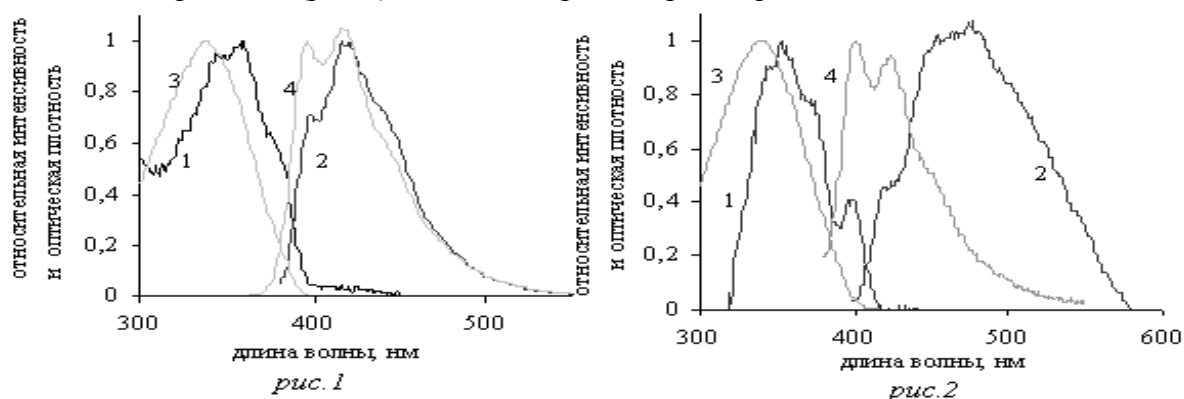
Для определения положения уровней возбужденных состояний эмиттера бактериальной биоломинесценции используется метод акцепторов и по возникновению сенсibilизированной люминесценции можно судить о состоявшемся переносе энергии возбуждения от эмиттера к акцептору. Однако межмолекулярное взаимодействие в биоломинесцентной системе в присутствии акцептора влияет на спектральные характеристики компонентов системы. Выяснению специфики этого влияния посвящена настоящая работа. Сенсibilизированная люминесценция при переносе энергии от эмиттера биоломинесценции к акцептору была зарегистрирована для двух соединений: РОРОР и MSB. В связи с этим проведены измерения интенсивности светорассеяния, а также спектров поглощения и люминесценции акцептора РОРОР в этиловом спирте, водно-спиртовых растворах при вариации его концентрации (от 10^{-5} до 10^{-7} моль/л) в присутствии бактериальной люциферазы концентрацией ($\sim 10^{-9}$ моль/л) и без нее. И аналогичные эксперименты выполнены с MSB при вариации его концентрации в растворе (от 10^{-5} до 10^{-6} моль/л) в присутствии молекул фермента люциферазы с концентрацией ($\sim 10^{-9}$ моль/л) и без нее.

Показано, что при переходе от раствора в этиловом спирте к водно-спиртовому раствору происходит сдвиг частоты электронного перехода РОРОР в длинноволновую область на 1258см^{-1} , увеличивается стоксов сдвиг, проявляется колебательная структура электронно-колебательных спектров поглощения и люминесценции, спектры меняют ширину: спектр поглощения сужается на 1040см^{-1} , а люминесценции уширяется на 1549см^{-1} . По признакам это обусловлено процессами сольватации в полярном растворителе воде [1, 2]. В свежеприготовленных водно-спиртовых растворах падает со временем оптическая плотность, интенсивность светорассеяния и люминесценции в процессе выпадения в осадок вещества РОРОР в условиях его пониженной растворимости. Спектры люминесценции и поглощения акцептора в присутствии люциферазы занимают промежуточное положение между спектрами в этиловом спирте и водно-спиртовом растворе: их максимум смещаются в коротковолновую область, интенсивность и оптическая плотность увеличиваются, колебательная структура сглаживается. Частота электронного перехода остается такой же, как и в водно-спиртовом растворе в отсутствие люциферазы. Результаты работы позволяют предположить, что наблюдаемые изменения в спектрах обусловлены влиянием межмолекулярного взаимодействия акцептора РОРОР с ферментом, возможно, образуется водородная связь [1, 2].

Спектральные характеристики MSB в аналогичных с РОРОР условиях ведут себя в целом похожим образом. В спиртовом растворе интенсивность в спектрах люминесценции и поглощения MSB во времени не меняется. В водно-спиртовом растворе происходит более быстрое изменение со временем оптической плотности и

интенсивности флуоресценции. Происходит перераспределение интенсивности в спектре флуоресценции MSB и смещение в длинноволновую область максимумов спектров поглощения и флуоресценции, спектр поглощения уширяется на 550см^{-1} , а люминесценции сужается на 216см^{-1} . Частота электронного перехода смещается в длинноволновую область, на 214см^{-1} . По признакам предположительно происходит такая же агрегация и сольватация молекул, как и в случае POPOP, но процесс менее интенсивный и более скоростной [1, 2]. При введении в водно-спиртовой раствор акцептора молекул люциферазы параметры спектров поглощения и люминесценции MSB занимают некоторое среднее положение между их значениями в растворе этилового спирта и водно-спиртовом растворе. Частота электронного перехода остается такой же, как и в водно-спиртовом растворе в отсутствие люциферазы. Результаты работы позволяют предположить, что наблюдаемые изменения в спектрах обусловлены влиянием межмолекулярного взаимодействия акцептора MSB с ферментом, возможно, образуется водородная связь [1, 2].

На (рис.1) приведены спектры поглощения и люминесценции POPOP и MSB в этиловом спирте, а на (рис.2) в водно-спиртовом растворителе.



1,3-спектры поглощения POPOP и MSB; 2,4-спектры люминесценции: POPOP и MSB в этиловом спирте (рис.1) и в водно-спиртовом растворе (рис.2).

По итогам проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. В водно-спиртовом растворе происходят процессы агрегации и сольватации молекул акцепторов в условиях пониженной растворимости.
2. Следствием межмолекулярных взаимодействий акцептора с растворителем и люциферазой является сдвиг частоты электронного перехода в молекулах в длинноволновую область на 1258см^{-1} и 214см^{-1} для POPOP и MSB соответственно.
3. Полученные результаты позволят корректно обсудить роль переноса энергии от высоковозбужденного состояния эмиттера (донора) к акцептору.

Работа поддержана РФФИ, проект 01-03-32843. Измерения выполнены на приборах центра коллективного пользования Научно-образовательного центра “Енисей” (грант CRDF REC002).

Список публикаций:

- [1] Д. Пиментел, О. Мак-Клеелан. Водородная связь. М.: Мир, 1964.
 [2] Н. Турро. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967.

Определение вращательных поправок к оператору эффективного дипольного момента для молекул типа XY₂ симметрии C_{2v} и XY₃ симметрии C_{3v}

Санжаров Николай Александрович

Томский государственный университет

Улеников Олег Николаевич, д.ф.-м.н

sanzharov@phys.tsu.ru

Знание аналитических зависимостей интенсивностей колебательно-вращательных линий от вращательных квантовых чисел J и K имеет важное как теоретическое, так и прикладное значение. Такая информация необходима для решения обратной спектроскопической задачи, то есть для определения параметров дипольного момента. С прикладной точки зрения важность определяется тем, что знание аналитических зависимостей интенсивностей колебательно-вращательных линий от вращательных квантовых чисел позволяет на основе экспериментальных данных об интенсивностях получать количественные характеристики среды, например, температуру, давление, концентрацию.

Общая формула для интенсивностей колебательно-вращательной линии имеет следующий вид:

$$k_{\sigma} = \frac{8\pi^3 \sigma}{4\pi\epsilon_0 3hc} N \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma}{kT}\right) \right] \frac{g_{\alpha}}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{kT}\right) \sum_a \sum_b \left| \langle a | \mu_z | b \rangle \right|^2. \quad (1)$$

Входящие в (1) величины T и N - это температура среды и концентрация молекул в единице объема (последнее может быть связано с давлением); σ и E_{α} - частота перехода и энергия нижнего квантового состояния, которые предполагаются известными из решения уравнения Шредингера для свободной молекулы; g_{α} и $Q(T)$ - статистический вес и статистическая сумма, которые также предполагаются известными.

Таким образом, основной проблемой при теоретическом исследовании интенсивностей линий поглощения является расчет матричных элементов оператора дипольного момента. Следует заметить, что строгое решение задачи расчета матричных элементов невозможно вследствие того, что не существует точного решения уравнения Шредингера для свободной молекулы. Поэтому в молекулярной спектроскопии применяются приближенные методы, одним из которых является метод эффективных операторов, основанный на использовании операторной теории возмущения. Данный метод позволяет корректно описывать те или иные совокупности колебательно-вращательных состояний и квантовых переходов. Можно показать, что в рамках этого метода матричный элемент $\langle a | \mu_z | b \rangle$ оператора дипольного момента (теперь уже «эффективного» дипольного момента, описывающего переходы между любыми вращательными состояниями выделенной пары колебательных состояний, или совокупности резонирующих колебательных состояний) должен иметь вид:

$$R_a^b = \langle a | \mu_z | b \rangle = \sum_{V \in AV'} \sum_{\epsilon \in B} \sum_{KK'} C_{JK\Gamma}^V * C_{J'K'\Gamma'}^{V'} \langle JK\Gamma |^{VV'} \mu_z | J'K'\Gamma' \rangle, \quad (2)$$

где $\sum_{V \in A} \sum_K C_{JK\Gamma}^V |JK\Gamma\rangle$ являются собственными функциями одной системы резонирующих колебательно-вращательных состояний, $\sum_{V' \in B} \sum_{K'} C_{J'K'\Gamma'}^{V'} |J'K'\Gamma'\rangle$ - собственные функции другой системы. Здесь $|JK\Gamma\rangle$ - базисные колебательно-вращательные функции, которые для молекул типа асимметричного волчка обычно берутся в форме функций Ванга.

$C_{JK\Gamma}^V$ - числовые коэффициенты, которые определяются из решения уравнения Шредингера для свободной молекулы, и ${}^{VV'}\mu_z$ - операторы эффективного дипольного момента, связанные с парами колебательных состояний $|V\rangle$ и $|V'\rangle$.

В конечном итоге проблема расчета матричных элементов $\langle JK\Gamma | {}^{VV'}\mu_z | J'K'\Gamma' \rangle$ сводится к построению корректного оператора ${}^{VV'}\mu_z$ в виде соответствующих сумм вращательных операторов различного порядка малости:

$${}^{VV'}\mu_z = |V\rangle\langle V'| \sum_j {}^{VV'}A_j, \quad (3)$$

Для молекул типа XY_2 симметрии C_{2v} , колебательные состояния которых могут обладать симметрией только A_1 или B_1 , соответствующие результаты как для возможных операторов A_j , пропорциональных первым и вторым степеням компонент J_α оператора полного углового момента, так и для соответствующих матричных элементов, были приведены в работе [1]. Соответствующие результаты для операторов ${}^{VV'}A_j$, пропорциональных третьим степеням операторов J_α приводятся в [2].

Наличие у молекул типа XY_3 симметрии C_{3v} дважды вырожденных колебаний существенно усложняет расчеты, выполненные по теории возмущения. Поэтому расчет матричных элементов $\langle a|\mu_z|b\rangle$ разумно выполнять на основе теории неприводимых тензорных операторов (НТО). Аппарат НТО облегчает расчет матричных элементов, так как позволяет сводить задачу вычисления рядов теории возмущений к вычислению стандартных сумм произведений коэффициентов Клебша-Гордана, 6Γ - и 9Γ -символов.

Можно показать, что в рамках метода НТО матричный элемент $\langle a|\mu_z|b\rangle$ оператора эффективного дипольного момента имеет вид:

$$S_{V_1 l_1 \Gamma_1; J_1 n_1 \gamma_1^r; C_1 s_1}^{V_2 l_2 \Gamma_2; J_2 n_2 \gamma_2^r; C_2 s} = \sum_{n\Gamma_r \Omega K \bar{K}} [C_1]^{1/2} (-1)^{J_1} \delta_{[C_1][C_2]} \begin{bmatrix} \Gamma & \Gamma_V & \Gamma_r \\ C_1 & \Gamma_1 & \gamma_1^r \\ C_2 & \Gamma_2 & \gamma_2^r \end{bmatrix} K_{(n\Gamma_r, n_1 \gamma_1^r, n_2 \gamma_2^r)}^{(\bar{K} J_1 J_2)} (J_1 \| R^{\Omega K(\bar{K})} \| J_2) Y_{V_1 l_1 \Gamma_1, V_2 l_2 \Gamma_2}^{\Omega K(\bar{K}, n\Gamma_r)}, \quad (4)$$

где $(J_1 \| R^{\Omega K(\bar{K})} \| J_2)$ - приведенный матричный элемент; $K_{(n\Gamma_r, n_1 \gamma_1^r, n_2 \gamma_2^r)}^{(\bar{K} J_1 J_2)}$ - так называемый изоскалярный множитель; $Y_{V_1 l_1 \Gamma_1, V_2 l_2 \Gamma_2}^{\Omega K(\bar{K}, n\Gamma_r)}$ - экспериментально определенные параметры для колебательных переходов $V_1 l_1 \Gamma_1 \leftrightarrow V_2 l_2 \Gamma_2$, $\Gamma_V = (\Gamma \otimes \Gamma_r)$. Явные выражения для приведенного матричного элемента и изоскалярного множителя могут быть найдены в [3].

В данной работе общее выражение (4), справедливое для произвольной многоатомной молекулы, было использовано для определения матричных элементов

дипольного момента молекул типа XU_3 симметрии C_{3v} . Результаты расчетов приведены в [4].

Список публикаций:

- [1] Flaud J.M. and Camy-Peyret C.// *Molec. Phys.* 1975. V.15 P. 278-310.
 [2] Санжаров Н.А., Бехтерева Е.С., Улеников О.Н.// *Оптика атмосферы и океана.* -2002.-Т.15-№7.-С.645-647.
 [3] Saveliev V.N. and Ulenikov O.N.// *J. Mol. Spectr.* - 1986. - Vol. - 119. - №1. - P. 144-152.
 [4] Санжаров Н.А. и др.// *Известия ВУЗов. Физика*, №10, 2002, стр. 90-96.

Теоретическое и экспериментальное исследование цианиновых красителей

Светличная Наталья Николаевна

Светличный Валерий Анатольевич

Синченко Елена Ивановна

Томский Государственный Университет

Копылова Татьяна Николаевна, д.ф-м.н.

svet@elefot.tsu.ru

Цианиновые красители обладают уникальным набором спектрально-люминесцентных свойств, которые обеспечивают возможность их использования в различных областях: квантовой электронике, биологии, медицине и др. [1]. Поэтому являются актуальными и перспективными спектроскопические исследования фотопроецессов, протекающих в таких молекулах, которые помогут установить закономерности их изменения в зависимости от строения.

В работе экспериментально исследованы спектрально-люминесцентные, а также генерационные и нелинейные оптические свойства ряда цианиновых красителей при возбуждении $HeCl^*$ лазером и второй гармоникой $Nd:YAG^{3+}$ лазера. Исследования выполнены в растворах этанола, диметилсульфоксида и пропиленгликолькарбоната.

Результаты исследований показали, что изученные соединения эффективно генерируют лазерное излучение (КПД до 11 %) в области 800 нм при УФ-возбуждении, несмотря на низкий квантовый выход флуоресценции, и могут быть использованы в качестве активных сред перестраиваемых лазеров.

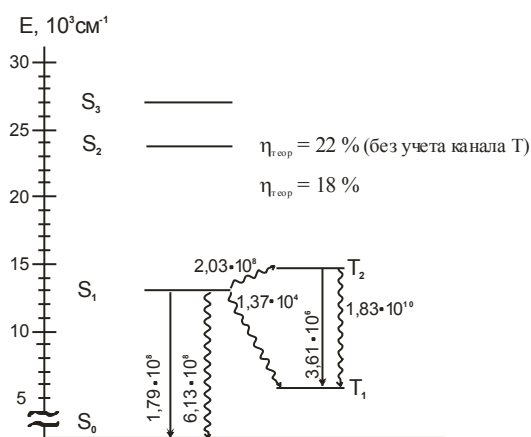


рис. 1. Энергетическая схема и фотопроецессы, протекающие в изучаемой молекуле

Исследована зависимость пропускания растворов цианиновых красителей от плотности мощности возбуждающего излучения. Изученные соединения обладают хорошими нелинейными свойствами. Коэффициент ослабления лазерного излучения (длина волны 532 нм) достигает 15, поэтому исследуемые соединения представляют интерес как оптические лимитеры.

Проведено теоретическое квантово-химическое исследование

цианиновых красителей на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией.

Построена энергетическая схема электронных состояний изолированной молекулы (рис.1). Определены пути дезактивации возбуждения. Оценены константы скоростей фотофизических процессов, протекающих в молекуле. Проведены расчеты полос синглет-синглетного перепоглощения исследуемых молекул, результаты которых были использованы для теоретической оценки нелинейных свойств исследованных соединений, в частности, расчета зависимостей пропускания оптического излучения от мощности возбуждающего излучения.

Комплексное теоретическое и экспериментальное исследование позволило установить механизм ограничения лазерного излучения.

Список публикаций:

[1]. А.А. Ищенко, *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*, Киев, Наукова думка, 1994, 232 с.

Моделирование эффекта толщины в рентгеновских спектрах поглощения на примере К - спектра поглощения молекулы N₂

Сивков Данил Викторович

Сыктывкарский государственный университет

Сивков Виктор Николаевич

svn@ssu.komi.com

В настоящей работе методом моделирования исследуется влияние окна пропускания спектрометра на спектральную зависимость сечения поглощения молекулы азота в области К-порога ионизации. В К-спектре поглощения молекулы N₂ доминирует аномально интенсивная полоса, обусловленная переходом N1s- электрона в первое свободное состояние молекулы. Проведенные методом прямого фотопоглощения исследования [1] контура этой полосы с учетом рассеянного фонового излучения показали сильное уменьшение её интенсивности и площади с ростом давления N₂ в газовой кювете. Предполагается, что эти изменения обусловлены аппаратными искажениями известными в литературе как “эффект толщины” [2].

Пусть окно пропускания спектрометра характеризуется аппаратной функцией $f(E)$, нормированной на единицу, где E - энергия отсчитываемая от энергетического положения максимума полосы поглощения. В этом случае при условии постоянства интенсивности падающего на образец излучения измеряемое сечение поглощения $\sigma(E)$ будет связано с истинным значением $\sigma'(E)$ уравнением свертки:

$$\sigma(E) = \frac{1}{nd} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sigma'(E')nd} f(E' - E) dE' \quad (1)$$

где n -концентрация молекул и d -длина газовой кюветы.

При малых давлениях $\sigma \cdot n \cdot d \ll 1$ и будет справедливо соотношение

$$\sigma(E) = \frac{1}{nd} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma'(E') f(E' - E) dE', \quad (2)$$

из которого следует, что при малых давлениях, площади под кривыми $\sigma(E)$ и $\sigma'(E)$ совпадают, то есть

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(E) dE = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma'(E') dE' \quad (3)$$

В случае узкого интенсивного пика с резко спадающими краями при интегрировании можно ограничиться интервалом энергий от E до E' , где $|E-E'| \gg \Delta E$, где ΔE -ширина аппаратной функции равная энергетическому разрешению спектрометра. Тогда уравнение (3) можно записать в виде

$$\int_{E_1}^{E_2} \sigma(E) dE = \int_{E_1}^{E_2} \sigma'(E') dE' \quad (4)$$

Существенно что, это соотношение не зависит от аппаратной функции и позволяет нормировать экспериментальные спектральные зависимости $\sigma(E)$ измеренные с разным разрешением на разных приборах, но при условии, что они получены в пределе $n \rightarrow 0$ и с учетом рассеянного фона.

Учитывая вышесказанное, была выбрана следующая схема расчетов. Первоначально за исходную зависимость $\sigma'(E)$ была выбрана измеренная экспериментально с высоким энергетическим разрешением $\Delta E = 0,06$ эВ зависимость сечения поглощения [3], которая была приведена к абсолютной шкале (в Мб) путем нормировки по данным работы [1] в соответствии с уравнением (4).

Далее используя уравнение (2) подбиралась ширина аппаратной функции, которая выбиралась в виде гауссоиды, так, чтобы экспериментальная зависимость $\sigma(E)$ полученная с высоким разрешением трансформировалась в экспериментальную кривую, полученную с низким энергетическим разрешением ($\Delta E = 0,6$ эВ) [1]. На следующем этапе в соответствии с уравнением (3) моделировался “эффект толщины” путем варьирования концентрации молекул n .

Рассчитанные спектральные зависимости сечения поглощения для разных концентраций молекул показывают быстрое уменьшение интенсивности и площади контура интенсивного пика в К- спектре поглощения молекулы с ростом давления газа и хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Список публикаций:

- [1] Сивков В.Н., Виноградов А.С., *Онм. и спектр.*, **93**, 431-423, 2002.
 [2] Parratt G.L., Hempstead C.F., Jossem E.I. *Phys. Rev.*, **105**, 1228-1232, 1957.
 [3] Flech B., Pavlychev A.A., Neville J.J., Blumberg J., Kuhlmann M., Tappe W., Senf F., Schwarzkopf O., Hitchcock A.P., Rull E. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3767-3770, 2001.

Механизм образования двойной флуоресценции в молекулах типа диметиламинобензонитрила

Смирнов Олег Валериевич

Томский Государственный Университет

Артюхов Виктор Яковлевич, д.ф.-м.н.

sov553@ic.tsu.ru

Явление аномальной двухполосной флуоресценции полярных молекул в полярных растворителях широко изучается последние 30 лет, однако до сих пор нет удовлетворительной теоретической интерпретации этого явления. Наиболее известной молекулой, в которой аномальная флуоресценция впервые наблюдалась еще в начале 60-х годов, является 4-диметиламинобензонитрил (ДМАБН) [1, 2]. Появление второй полосы с большим стоксовым сдвигом в спектре флуоресценции ДМАБН регистрируется в полярных растворителях при комнатной температуре.

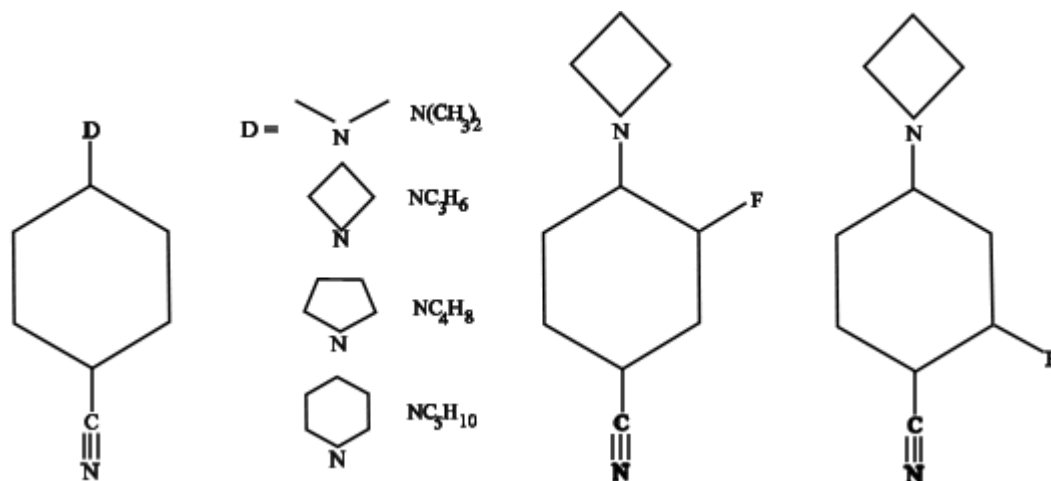


Рис.1

Для объяснения двойной (аномальной) флуоресценции ДМАБН были предложены различные модели. Традиционно, излучение во второй полосе флуоресценции (наиболее сдвинутой в длинноволновую сторону спектра) связывают с электронным переходом из возбужденного синглетного состояния с большим внутримолекулярным переносом заряда (электронной плотности). Наиболее распространена предложенная Грабовским [3] гипотеза так называемой «ТІСТ модели», согласно которой состояние с переносом заряда связано с поворотом диметиламиногруппы из плоскости молекулы в плоскость перпендикулярную относительно ароматического кольца. Предполагается также, что при повороте диметиламиногруппы происходит увеличение полярности молекулы, возбужденное ТІСТ состояние становится нижним возбужденным состоянием и стабилизируется полярным растворителем. Однако, ни расчетов спектров комплексов ДМАБН с молекулами растворителя, ни расчетов констант скоростей фотопроцессов в таких комплексах до сих пор не проводилось.

Поэтому нами были исследованы ряд молекул типа ДМАБН, представленных на рисунке (рис.1). Первоначально моделировалась газовая молекула для расчета спектрально-люминесцентных свойств свободных молекул. Для всех молекул наблюдалась общая картина по спектрально-люминесцентным свойствам, с

незначительными отличиями. Из анализа природы молекулярных орбиталей (МО) и возбужденных состояний установлено, что переходы $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ связаны с МО-орбиталями р-типа и являются четко выраженными переходами. По силе осциллятора переход $S_1 \rightarrow S_0$ является слабо разрешенным, а переход $S_1 \rightarrow S_2$ — разрешенным. Дипольный момент перехода $S_1 \rightarrow S_0$ направлен по короткой, а $S_1 \rightarrow S_2$ — по длинной оси молекулы. Рассчитанный дипольный момент молекул в основном состоянии ≈ 7 D, а в состояниях S_1 , S_2 увеличивается, причем в состоянии S_2 больше чем в S_1 . Отсюда видно, что молекула сильно полярная уже в основном состоянии. При возбуждении полярность увеличивается, причем в состоянии S_2 молекула более полярна, чем в состоянии S_1 .

Из распределений электронной плотности видно, что в возбужденных состояниях происходят значительные изменения электронной плотности на атомах и связях. При возбуждении молекул электронная плотность перераспределяется с D группы на бензольное кольцо в состоянии S_1 , а в состоянии S_2 — на циангруппу.

Расчет молекулярного электростатического потенциала показал, что в основном состоянии S_0 молекул более глубокий расположен в плоскости кольца на циангруппе. Рассчитанные величины минимумов МЭСП по циангруппе увеличиваются в состояниях S_1 и в S_2 еще больше. Из этого следует, что в состояниях S_1 и S_2 водородная связь с протонодонорным растворителем будет образовываться через цианогруппу.

Выяснив, каким образом может происходить образование комплекса, переходим непосредственно к рассмотрению самого комплекса. В качестве полярного растворителя бралась вода и образующиеся в ней ионные структуры типа H_3O^+ и $H_5O_2^+$. Образование водородной связи приводит к тому, что фактически мы рассматриваем «супермолекулу» вида «исследуемая молекула»– H_3O^+ .

Расстояние $N \cdots O$ бралось 2.8 Å, а расстояние $N \cdots H$ изменялось в пределах от 1.4 до 1.8 Å. Расчет комплекса показал, что в молекулах уже при расстоянии 1.4-1.8 Å происходит инверсия уровней.

Известно, что флуоресценция происходит из равновесного состояния S_1 , геометрия которого может отличаться от геометрии основного состояния даже для фотостабильных молекул. Чтобы учесть это обстоятельство для комплекса были рассчитаны изменения длин связей и проведены расчеты для равновесной геометрии состояния S_1 . При перемещении протона от гидроксония H_3O^+ к исследуемой молекуле происходит увеличение энергетического интервала между состояниями S_1 и S_2 , расстояние между которыми при учете изменения геометрии становится приблизительно около 3000 см^{-1} .

Таким образом, из полученных результатов следует, что образование двух излучающих состояний может происходить без изменения положения D группы, а является следствием межмолекулярных взаимодействий молекулы и растворителя. Перенос протона от растворителя к молекуле может происходить достаточно быстро (< 0.1 нс) и почти не зависеть от вязкости растворителя. Мы полагаем, что следует опробовать ряд уточнений и более подробно исследовать динамику фото процессов в предложенной модели. Это, по-видимому, позволит объяснить основные особенности спектральнолюминесцентных свойств таких систем.

Список публикаций:

- [1]. Lippert E., Luder W., Moll F. et al. // *Angew. Chem.* 1961. V. 73. N 21. p. 695.
[2]. Struve W. S., Rentzepis P. M. // *J. Chem. Phys.* V. 60. 1974. N 4 p. 1533.
[3]. Grabowski Z. R. // *Acta Physica Polonica.* 1985. V. A71. N 5. p. 743.
[4]. Weisenborn P., Varma C., Miehe J. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 128. p. 323.

Исследование распространения света через отдельную слабопоглощающую микрочастицу методом моделирования на СВЧ

Смолев Антон Викторович

Пермский Государственный Университет

Вольхин Игорь Львович, к.ф-м.н.

Коротаев Николай Николаевич, к.ф-м.н.

Smolev.anton@mail.ru

Методом физического моделирования [1] исследовано распространение света через отдельную слабопоглощающую диэлектрическую частицу. При моделировании размеры микрочастицы и длина волны света были увеличены в 10^5 раз. При этом электромагнитное излучение попадает в СВЧ диапазон с длиной волны $\lambda \approx 3.2\text{см}$. Величина показателя преломления вещества модельных частиц по отношению к СВЧ излучению была такой же, как у вещества реальных частиц для видимого света. В эксперименте использовалась жидкостная модель слабопоглощающей диэлектрической частицы. Модель состояла из кюветы, изготовленной из органического стекла, которая была наполнена трансформаторным маслом. Органическое стекло и трансформаторное масло имеют на СВЧ ($\lambda \approx 3.2\text{см}$) практически одинаковые характеристики: $\mu = 1$, $n = 1.5$ и $\text{tg } \delta = 0.0006$ [2]. Поэтому отражением излучения на границе трансформаторное масло - органическое стекло можно пренебречь и считать границы кюветы внешними границами модельной частицы. Эксперимент проведён на длине волны в воздухе $\lambda_0 = 3.2\text{см}$. Модельная частица имела форму прямоугольного параллелепипеда квадратного сечения с размерами $a \times b \times \ell = 2.2 \times 2.2 \times 34.7\text{см}$. В опыте измерялось распределение СВЧ мощности I вдоль длины частицы y для различных расстояний z от оси модельной частицы. Ось z направлена перпендикулярно длинной стороне ℓ частицы. $z = 0$ соответствует оси частицы. На рис.1 приведено это распределение вдоль оси модели при $z = 0$.

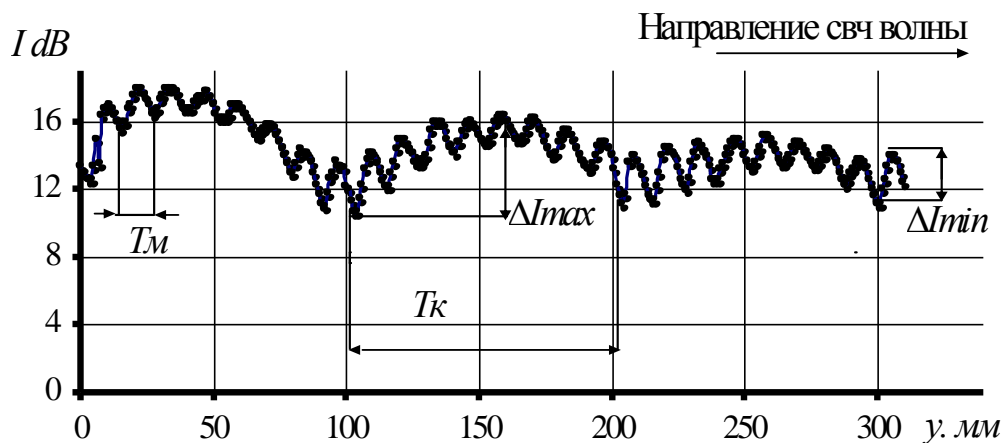


Рис.1 Зависимость $I=f(y)$ при $z=0$ для модельной частицы квадратного сечения с $a=2,2$ см длиной $l=34,7$ см для $\lambda=3,20$ см.

Аналогичные зависимости $I=f(y)$ получены и при других z внутри модельной частицы и за ее пределами. Внутри модельной частицы обнаружены периодические осцилляции интенсивности СВЧ излучения с малым T_M и большим T_K пространственными периодами. Мелкомасштабные осцилляции (стоячая волна с пространственным периодом $\lambda=2T_M$) возникают в результате интерференции падающего излучения с излучением рассеянным изнутри частицы. Отношение $k=\lambda_0/2T_m$ оказалось больше единицы, но меньше 1.5 (величины показателя преломления модельной частицы). Это свидетельствует о том, что скорость распространения СВЧ излучения вдоль частицы меньше, чем в воздухе, но больше, чем в неограниченной среде. Крупномасштабные осцилляции с пространственным периодом T_K возникают в результате дифракции падающего излучения на частице. По результатам эксперимента построена зависимость $k=f(z)$, которая показана на (рис.2). Величина k внутри частицы остается постоянной. В воздухе по мере удаления от поверхности частицы k уменьшается до 1.

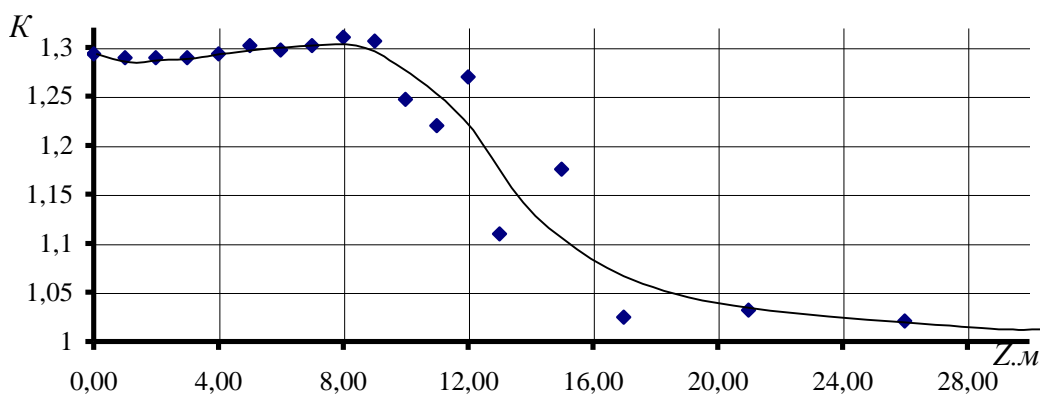


Рис.2 Зависимость k от z для модельной частицы квадратного сечения с $a=2,2$ см длиной $l=34,7$ см для $\lambda=3,20$ см.

Список публикаций:

[1] Вольхин И.Л., Кортаев Н.Н., Мейкляр П.В., Шварц В.М. Распространение света внутри мельчайших частиц диэлектрика // *Опт. и спектр.*, 1991. Т.71, вып. 2. С.340-343.

[2] Хиппель А.Р. Диэлектрики и их применение. М.:Госэнергоиздат, 1959. 336с.

Анализ спин-поляризованных XANES спектров Mn в MnP

Смоленцев Григорий Юрьевич

Ростовский Государственный Университет

Солдатов Александр Владимирович, д.ф-м.н.

grisha_smol@aanet.ru

Одной из новых экспериментальных методик, применение которых стало возможным благодаря развитию источников синхротронного излучения, является измерение спин-поляризованных спектров рентгеновского поглощения регистрируемых по селективному выходу флуоресценции. В настоящей работе проводится теоретический анализ спин-поляризованных спектров ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения за К-краем Mn в MnP. Метод интерпретации спектров основан на формализме полного многократного рассеяния в сочетании с самосогласованным спин-поляризованным расчетом потенциала.

Проанализировано влияние на спектры потенциала остоной вакансии и показано, что она не оказывает существенного влияния. Метод расчета позволил также отдельно рассмотреть влияние на спектры матричного элемента дипольного перехода и распределения плотности незанятых электронных состояний. Показано, что матричный элемент перехода вызывает перераспределение интенсивностей лишь вблизи скачка поглощения, тогда как различие плотностей состояний сильнее всего проявляется в области энергий около 35-55 эВ от основного края и приводит к общему относительного сдвигу по энергии спектров, соответствующих двум направлениям спина. Исследовано влияние на спектры зависящего от спина уширения, обусловленного различием длины свободного пробега фотоэлектрона с различными спинами как функции энергии. Показано, что этот фактор существенно влияет только на интенсивности пиков при энергиях менее 12 эВ от основного края.

Результаты расчетов спектров поглощения приведены (*рис. 1*) вместе с экспериментальными данными.

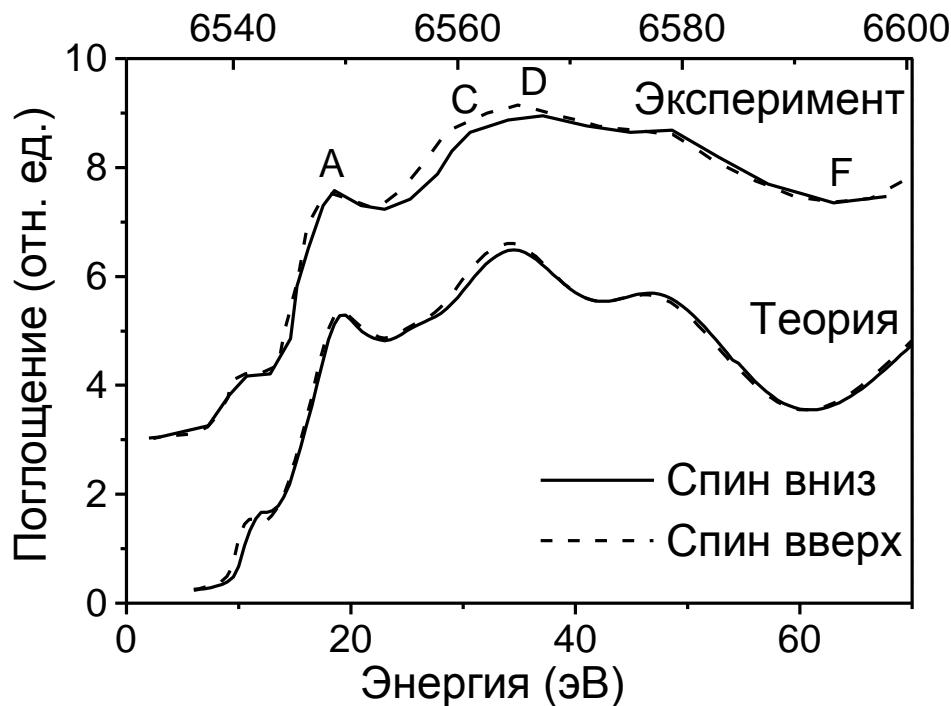


Рис. 1

Управление параметрами импульсов коротковолновых излучений с использованием ридберговских серий автоионизационных резонансов

Совков Денис Евгеньевич

Хакимьянов Азамат Тахирянович

Красноярский государственный университет

Геллер Юрий Исаевич, к.ф.-м.н.

sovkov@mail.ru

Взаимодействие излучений с газообразными средами наиболее эффективно в резонансных условиях, когда близость частоты квазимонохроматического излучения к собственным частотам вещества сопровождается резким увеличением линейных и нелинейных восприимчивостей. Однако в резонансных условиях увеличиваются и такие сопутствующие процессы как линейное и нелинейное поглощение и ионизация, которые могут существенно ограничивать, например, различные нелинейные процессы преобразований излучений, а также изменять форму распространяющихся импульсов. Именно в областях аномальной дисперсии теряет смысл понятие групповой скорости излучения из-за быстрого изменения формы его импульсов за счет резонансного поглощения и дисперсионного расплывания. Однако как показано в [1], ситуация существенно меняется в области частот нелинейных лазерно-индуцированных резонансов, где область слабого поглощения (прозрачности) может сочетаться со значительной дисперсией показателя преломления. Важнейшим следствием этого

является возможность замедления групповой скорости распространения импульсов света до скоростей порядка $10\text{-}10^2$ м/с. Первые успешные наблюдения ультрамедленных импульсов света (вплоть до 17 м/с) стимулировали значительный интерес к возможным потенциальным применениям этого явления. Так было показано, что взаимодействие сверхмедленных когерентных импульсов излучений может приводить к значительному увеличению эффективности процессов нелинейного смещения частот даже для очень слабых полей излучений, а также и в режиме одиночных фотонов. В дальнейшем была показана и экспериментально продемонстрирована возможность замедления импульсов света до нулевой скорости, а также их эффективного удержания средой. Последнее представляется особенно важным для создания эффективных элементов квантовых компьютеров.

В данной работе исследуется другая возможность управления скоростью световых импульсов – за счет резонанса излучений с автоионизационными уровнями. Показано, что специфика автоионизационных спектров позволяет сочетать резонансно высокую частотную дисперсию показателя преломления с малыми значениями поглощения излучения и его дисперсионного расплывания.

Практическая реализация сверхзамедления импульсов ВУФ излучений может быть осуществлена в области ридберговских серий перекрывающихся автоионизационных резонансов, когда характерное расстояние между уровнями δ значительно меньше конфигурационного уширения Γ . В этом случае спектр поглощения описывается выражением:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \left\{ 1 - \rho^2 + \rho^2 \frac{\left(1 + \sum_v \frac{\gamma_v q_v}{\omega - \omega_v} \right)^2}{1 + \left(\sum_v \frac{\gamma_v}{\omega - \omega_v} \right)^2} \right\}, \quad (1)$$

где γ_v , q_v и ω_v – характерная полуширина, параметр контура и частота v – го автоионизационного уровня, соответственно.

В области окна прозрачности скорость распространения импульсов излучения определяется выражением:

$$V \approx \frac{2\Gamma}{N\sigma_0\rho^2} \ll c. \quad (2)$$

Видно, что в резонансной области групповая скорость пропорциональна характерной ширине резонанса 2Γ . Если интерпретировать спектр как суперпозицию изолированных резонансов, то ширины отдельных резонансов Γ не превзойдут расстояния между уровнями δ . Качественно это можно пояснить следующим анализом. Для двух уровней ω_1 и ω_2 с уширениями γ_1 и γ_2 резонансный знаменатель в (1)

обеспечивает резонансное увеличение на частоте $\omega \approx \omega_m = \frac{\gamma_1\omega_2 + \gamma_2\omega_1}{\gamma_1 + \gamma_2}$. Тогда вблизи

этой частоты характерная ширина резонанса составляет величину $\Gamma \approx \frac{\gamma_1\gamma_2}{(\gamma_1 + \gamma_2)^3} \delta^2$,

которая, например, при $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ описывает «сужение» в $(\delta^2/8\gamma^2)$ раз. При большем числе членов «сужение» также будет определяться фактором $(\delta/\gamma)^2$.

Численный анализ (1) для случая пяти перекрывающихся автоионизационных резонансов приведен на рис. 1.

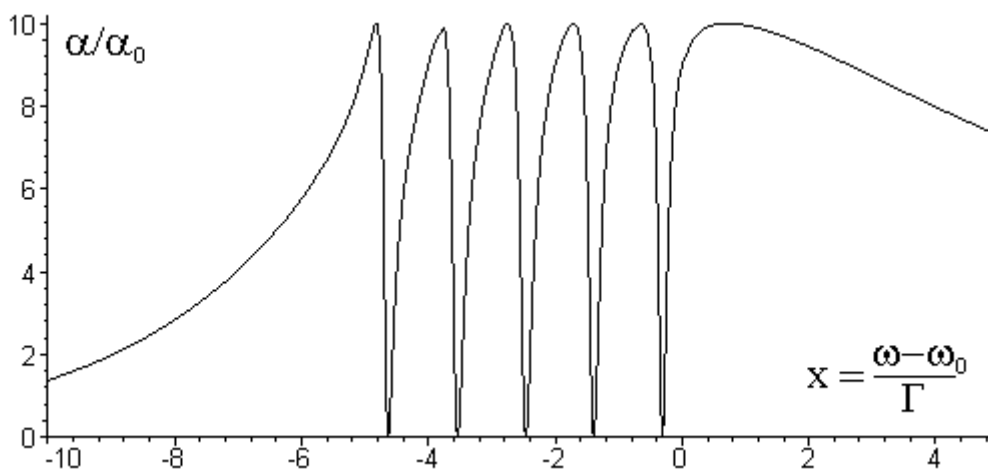


Рис. 1

Следовательно, сочетание «окон прозрачности» с интерференционным сужением спектральных линий значительно расширяет возможности управления импульсами излучений в диапазоне частот ридберговских серий автоионизационных уровней в атомах и молекулах.

Список публикаций:

[1] Harris S.E., Field J.E., Kasapi A. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. № 1. R29.

Исследование дисперсионных свойств монокристаллов двойных вольфраматов $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, активированных ионами Yb^{3+}

Срибная Олеся Андреевна

Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева

Рябочкина Полина Анатольевна, к.ф.-м.н.

Ryabochkinapa@yandex.ru

В настоящей работе методом призмы измерены оптические константы кристаллов $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ с Yb . Для проведения измерений из кристалла $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, активированного Yb^{3+} ($C_{\text{Yb}}=1.5$ ат.%) были вырезаны призмы, оптическая ось которых параллельна грани.

Свет от ртутной лампы после преломления в призме попадал на объектив зрительной трубы гониометра ГС-5, в фокальной плоскости которого наблюдались два дисперсионных спектра, обусловленных явлением двойного лучепреломления в анизотропном кристалле $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, активированного ионами Yb^{3+} .

С помощью поляризатора, установленного перед объективом зрительной трубы гониометра, были идентифицированы спектры, соответствующие обыкновенной и необыкновенной волнам.

В таблице 1 приведены значения n_0 и n_e кристалла $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ для различных длин волн в спектре излучения ртутной лампы ПРК-4, рассчитанные по формуле:

$$n = \frac{\sin\left(\frac{A + \delta_{\min}}{2}\right)}{\sin\left(\frac{A}{2}\right)},$$

где A - преломляющий угол призмы, δ_{\min} - угол наименьшего отклонения

Таблица 1

| λ , нм | n_0 | n_e |
|----------------|----------------|---------------|
| 404,66 | 2,0302 | 2,0147 |
| 546,07 | 1,9860 | 1,9821 |
| 576,96 | 1,98077 | 1,9784 |

Следует заметить, что каждая спектральная компонента в дисперсионном спектре представляет собой систему дифракционных максимумов и минимумов. Угол наименьшего отклонения измерялся по положению центрального максимума дифракционной картины каждой из спектральных компонент дисперсионного спектра.

Возможно появление дифракционных максимумов и минимумов спектральных компонент в дисперсионном спектре кристаллов $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}$ обусловлено дифракцией на пространственных оптических неоднородностях. Вероятно кристаллы $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}$ содержат участки с различными значениями показателей преломления.

В дисперсионном спектре кристалла $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ с Yb^{3+} не наблюдались спектральные компоненты, соответствующие длинам волн 435,83нм, 491,60нм, 690,76нм в спектре излучения ртутной лампы ПРК-4, что обусловлено поглощением кристалла в этой области.

Гигантское замедление скорости световых импульсов за счет интерференции переходов в континуум

Хакимьянов Азамат Тахирянович

Совков Денис Евгеньевич

Красноярский государственный университет

Геллер Юрий Исаевич, к.ф.-м.н.

asamat@mail.ru

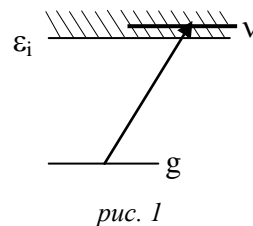
Анализируются особенности распространения импульсов излучения с частотой в области автоионизационных резонансов среды. Показано, что интерференционный характер автоионизационных спектров позволяет сочетать высокую частотную дисперсию показателя преломления с малой величиной поглощения при настройке частоты излучения в спектральный интервал «окна прозрачности» уединенного автоионизационного резонанса. Это позволяет управлять величиной задержки импульсов и их групповой скоростью. В зависимости от параметров среды

максимальное замедление групповой скорости импульсов может составлять $10^4 \div 10^5$ раз.

Интерференция переходов в континуум приводит к характерным асимметричным спектрам поглощения и ионизации в области частот автоионизационных уровней. Сечение поглощения для уединенного резонанса имеет вид:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left\{ 1 - \rho^2 + \rho^2 \frac{(x+q)^2}{1+x^2} \right\} \quad (1)$$

где $x = \frac{\omega - \omega_r}{\Gamma}$ – нормированная на ширину уровня Γ отстройка частоты излучения ω от частоты резонанса ω_r ; $\rho^2 \leq 1$ – степень интерференции переходов в континуум с уровнями v и g (рис. 1); σ_0 – сечение ионизации в континуум вне автоионизационного уровня; q – безразмерный параметр Фано контура линии.



Как следует из (1) особенностью спектров автоионизационных резонансов является то, что при $(1 - \rho^2) \ll 1$ существует окно прозрачности при $x = -q$. В области частоты окна прозрачности возможно введение понятия групповой скорости или времени распространения импульсов вакуумно-ультрафиолетового (ВУФ) излучения.

Замедление импульсов излучения в среде можно характеризовать временем задержки T_D при прохождении расстояния L [1]. Вблизи резонанса с характерной шириной $\Gamma \ll \omega_0$ время задержки будет определяться производной от восприимчивости:

$$T_D \approx 2\pi \frac{L}{c} \omega_0 \left. \frac{\partial \chi}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_0} \quad (2)$$

где v – групповая скорость; $\chi(\omega)$ – линейная восприимчивость; ω_0 – центральная частота цуга волн. Следовательно, строгое введение времени T_D возможно только в отсутствие дисперсии поглощения (т.е. $\text{Im} \frac{\partial k}{\partial \omega} = 0$).

Найдено, что время замедления для автоионизационных резонансов в области «окна прозрачности» определяется выражением:

$$T_D = \frac{\alpha_0 L \rho^2}{2\Gamma} \quad (3)$$

где $\alpha_0 = N\sigma_0$ – показатель поглощения в континуум, который был бы в отсутствие автоионизационного уровня; N – концентрация частиц среды.

Из (3) следует, что замедление скорости распространения импульсов определяется выражением:

$$\frac{c}{v} \approx \frac{cN\sigma_0\rho^2}{2\Gamma}, \quad v \approx \frac{2\Gamma}{N\sigma_0\rho^2} \quad (4)$$

Таким образом, в резонансной области групповая скорость пропорциональна характерной ширине резонанса 2Γ и обратно пропорциональна концентрации N . Увеличение N ограничено условием применимости этой формулы: $|\chi| \ll 1$, что соответствует не учету взаимодействия атомов среды.

Практический смысл имеют среды, для которых $\sigma_0 N \lambda < 10^{-1} \div 10^{-2}$. Таким образом, предельное замедление импульсов света характеризуется величиной:

$$\frac{c}{v} \approx \frac{\sigma_0 N \lambda}{4\pi} \rho^2 \frac{\omega}{\Gamma} \leq (10^{-1} \div 10^{-2}) \frac{\omega}{\Gamma} \quad (5)$$

Из (5) следует, что определяющими факторами выбора АР служат $(1 - \rho^2) \ll 1$ и максимальное значение производной $\frac{\partial \chi}{\partial \omega}$, т.е. $\frac{\omega}{\Gamma}$.

Типичные значения величины $\frac{\omega}{\Gamma}$ составляет $10^2 \div 10^4$, и соответствующее замедление скорости распространения импульсов $10 \div 10^3$ раз. Следует ожидать значительного увеличения производной $\chi(\omega)$ в области частот узких АР благородных газов Ar, Kr, Xe. Для таких АР значения $\frac{\omega}{\Gamma}$ могут составлять $4 \cdot 10^4 \div 7 \cdot 10^5$, и соответствующее замедление скорости распространения импульсов $10^4 \div 10^5$ раз.

Приведенные результаты непосредственно переносятся и на автоионизационно-подобные резонансы, индуцированные мощным лазерным излучением на смежных переходах в континуум.

Таким образом, использование специфики автоионизационных или искусственных автоионизационно-подобных резонансов позволяет эффективно управлять импульсами ВУФ излучений, что представляет интерес для квантовой обработки сигналов и изображений.

Список публикаций:

[1]. Harris S.E., Field J.E., Kasapi A. // *Phys. Rev. A.*, V. 46, №1, R29 (1992).

Исследование тонкой колебательно – вращательной структуры спектров полосы $\nu_4+\nu_6$ молекулы PH_2D .

Чудинова Татьяна Дмитриевна

Улеников Олег Николаевич

Бехтерева Елена Сергеевна

Онопенко Галина Александровна

Томский Государственный Университет

Улеников Олег Николаевич, д.ф.-м. н.

CTD@mail2000.ru

Данная работа посвящена анализу колебательно–вращательной структуры спектра поглощения высокого разрешения молекулы PH_2D в спектральном диапазоне 1700-2100 cm^{-1} . Молекула является изотопозамещенной модификацией молекулы фосфина PH_3 . Сама молекула PH_3 являлась объектом спектроскопических исследований в целом ряде работ (например, [1-2]). В то же время ее изотопические разновидности PH_2D и PHD_2 изучались лишь в нескольких работах в микроволновой области. Что касается спектров ИК диапазона, то известны только две работы по исследованию спектра молекулы PH_2D [3-4].

В нашей лаборатории совместно с экспериментальными группами Вуперталя (Германия) и Лилля (Франция) были начаты исследования тонкой колебательно – вращательной структуры спектров молекул PH_2D и PHD_2 в широком спектральном диапазоне. В рамках данной программы был проведен анализ колебательной полосы $\nu_4+\nu_6$ молекулы PH_2D .

Молекула PH_2D – это молекула типа ассиметричного волчка и для исследуемой полосы $\nu_4+\nu_6$ возможны переходы двух типов а и b. Правила отбора для нее следующие:

$$\Delta J = 0; \pm 1; \quad \Delta K_a = 0; \pm 1; \quad \Delta K_c = \pm 1.$$

Анализ спектра был выполнен на основе известного в спектроскопической литературе метода комбинационных разностей, который предполагает знание вращательной структуры основного колебательного состояния рассматриваемой молекулы [5].

Исследуемая полоса достаточно удалена от других полос молекулы PH_2D , ее можно рассматривать в модели изолированного состояния. В этом случае колебательно-вращательный гамильтониан выбирается в форме оператора Уотсона [6], который может быть записан в следующем виде:

$$\begin{aligned} H^n = E^n + & \left[A^n - \frac{1}{2}(B^n + C^n) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^n + C^n) J^2 + \frac{1}{2}(B^n + C^n) J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^n J_z^4 - \Delta_{JK}^n J_z^2 J^2 - \Delta_J^n J^4 - \delta_K^n [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^n J^2 J_{xy}^2 \\ & + H_K^n J_z^6 + H_{KJ}^n J_z^4 J^2 + H_{JK}^n J_z^2 J^4 + H_J^n J^6 \\ & + [J_{xy}^2, h_K^n J_z^4 + h_{JK}^n J^2 J_z^2 + h_J^n J^4] \\ & + L_K^n J_z^8 + L_{KKJ}^n J_z^6 J^2 + L_{JK}^n J_z^4 J^4 + L_{JJK}^n J_z^2 J^6 + L_J^n J^6 \end{aligned}$$

$$+ [J_{xy}^2, l_K^n J_z^6 + l_{KJ}^n J_z^4 J^2 + l_{JK}^n J_z^2 J^4 + l_j^n J^6] + P_K^n J_z^{10} + [J_{xy}^2, P_K^n J_z^8],$$

где $J^2 = \sum_{\alpha} J_{\alpha}^2$, J_{α} -компоненты полного углового момента; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$. E –

центр полосы; A, B, C – вращательные постоянные; Δ_K^n, \dots, H_K^n и др. - коэффициенты центробежного искажения.

В результате анализа было проинтерпретировано около 500 переходов до значений квантовых чисел $\Delta J = 16$, $\Delta K_a = 13$ для полосы $\nu_4 + \nu_6$. Эти данные затем были использованы для определения значений энергетических уровней верхнего состояния (000101). Для исследуемой полосы была решена обратная спектроскопическая задача, определены центр полосы, вращательные и центробежные параметры гамильтониана, которые позволяют воспроизвести энергетические уровни состояния (000101) с точностью, близкой к экспериментальной.

Список публикаций:

- [1] Lara L.- M., Bezart B., Griffith C. A., Lasy J. H., and Owen T. *Rotational Structure and Spectroscopic Constants of the PH₃ Molecule.* // UCARUS. - 1988. - v. 131. - p. 317 – 333.
 [2] Ainetschian A., Haring H., Spiegl G., and Kriener W. A. *The ν_2/ν_4 diad of PH₃* // J. Mol. Spectrosc. – 1996. – v. 184, - p. 99 – 107.
 [3] Kshirsagar R. J. and Job V. A. *Vibration – Rotation bands of phosphine – d₁: analysis of the ν_{3a} and ν_2 bands* // J. Mol. Spectrosc. – 1993. – v. 161, - p. 170 – 185.
 [4] Kshirsagar R. J. and Job V. A. *Coriolis Interaction in the $\nu_2, \nu_{4a}, \nu_{4b}$ and ν_{3a} states phosphine – d₁* // J. Mol. Spectrosc. – 1997. – v. 185, - p. 272 – 281.
 [5]. O.N.Ulenikov, H.Burger, and W.Jerzembeck, G.A.Onopenko, E.S.Bekhtereva, and O.L.Petrulina, *On the Ground Vibrational States of the PH₂D and PHD₂ Molecules* // J. Mol. Struct.- 2001.- V.522.- P.614-621.
 [6] J. K. W. Watson. *Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric – Top Molecules* // J. Chem. Phys. – 1967. – v. 46, - p. 1935 – 1949.

Влияние заселенности триплетного уровня молекул акцептора на эффективность тушения фосфоресценции донора.

Шальнев Андрей Юрьевич

Авдеев Андрей Валерьевич

Ставропольский Государственный Университет

Дерябин Михаил Иванович, к.ф-м.н

Andrey Shalnev@mail.ru

Межмолекулярный триплет-триплетный перенос энергии электронного возбуждения осуществляется в результате обменных взаимодействий[1]. Тушение люминесценции по обменно-резонансному механизму, согласно теории, можно описать в рамках модели Ф. Перрена. Относительный квантовый выход люминесценции донора при этом определяется выражением

$$\frac{q_{\partial}}{q_{0\partial}} = \exp(-\nu n_a) \quad (1)$$

где q_{∂} и $q_{0\partial}$ – квантовый выход люминесценции донора в присутствии и в отсутствии молекул акцептора в растворе; ν – сфера тушения; n_a – концентрация молекул акцептора в растворе. Тушение триплетных молекул донора осуществляется

молекулами акцептора в основном состоянии. Все расчеты с использованием формулы (1) производятся в предположении, что большая часть молекул акцептора находится в основном состоянии их концентрации, n_{0a} можно считать равной общей концентрации молекул акцептора в растворе n_a , однако опыты показывают, что при сенсibilизированном возбуждении нафталина и аценафтена, когда донором является бензофенон в триплетном состоянии, может накапливаться до 50% молекул акцептора при возбуждении молекул акцептора светом ртутных ламп типа ПРК и ДРК, которые часто используются на практике [2,3].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния обеднения основного состояния молекул акцептора в процессе заселения триплетного уровня на эффективность тушения фосфоресценции донора.

Показано, что когда концентрация триплетных молекул акцептора n_{Ta} изменяется в процессе их накопления по экспоненциальному закону [2].

$$n_{Ta} = \alpha n_a \left[1 - \exp\left(-t/\tau_n\right) \right] \quad (2)$$

то выражение (1) с учетом (2) при выполнении условия $\tau_\partial \ll \tau_a$ приобретает вид

$$\frac{q_\partial}{q_{0\partial}} = \exp(-\nu n_a) \exp\left\{ \alpha \nu n_a \left[1 - \exp\left(-t/\tau_n\right) \right] \right\} \quad (3)$$

где α - коэффициент, показывающий какая часть молекул акцептора находится в триплетном состоянии (при $t \rightarrow \infty$); τ_∂ и τ_a - время жизни триплетных молекул донора и акцептора соответственно; τ_n - время накопления триплетных молекул акцептора.

Обычно $\alpha > 0,5$, поэтому (3) можно приближенно записать в виде

$$\frac{q_\partial}{q_{0\partial}} = \exp(-\nu n_a) + \alpha \nu n_a \exp(-\nu n_a) \left[1 - \exp\left(-t/\tau_n\right) \right] \quad (4)$$

таким образом, если тушение фосфоресценции донора описывается в рамках модели Ф. Перрена, но в процессе заселения триплетного уровня молекул акцептора должно наблюдаться увеличение интенсивности фосфоресценции донора. Однако такого роста интенсивности молекул донора обнаружить, экспериментально не удается. Например, для пары бензофенон-нафталин в твердом растворе при 77 К при $\alpha = 0,45$ и $\nu n_a = 1$ такое увеличение должно составлять 45% от первоначальной интенсивности не смотря на то, что эта величина намного превышает все погрешности измерения, на опыте такого изменения интенсивности обнаружить не удается.

Анализ решения кинетических уравнений для донора энергии в присутствии молекул акцептора так же показывает, что при выполнении вышеуказанных условий интенсивность фосфоресценции донора должна увеличиваться в процессе накопления триплетных молекул акцептора.

На основании результатов исследования и результатов других экспериментов выдвинуто предположение о том, что в эксперименте наблюдается фосфоресценция молекул донора, которые не участвуют в переносе энергии триплетного возбуждения.

Список публикаций:

[1]. Ермолаев В.Р., Бодинов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. –Л.:Наука 1977. 311с.

[2]. Голубин М.А., Дерябин М.И., Куликова О.И. Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки.-1988.- №1.-С.52-55.

[3]. Дерябин М.И., Куликова О.И., Солодунов В.В. Журнал прикладной спектроскопии.-2000.-Т.67, №6.- Северо-Кавказский регион. Естественные науки.-1988.- №1.-С.735-737.

Многokратное рассеяние фотонов резонансных линий

Шапиро Александр Ильич

Санкт-Петербургский Государственный Университет

Иванов Всеволод Владимирович, доктор физ. – мат. наук

AlexSh82@mail.ru

Многokратное рассеяние фотонов резонансных линий в оптически толстых средах представляет собой неброуновское случайное блуждание. Рассматривается модельная задача о расчете степени возбуждения двухуровневых атомов в оптически толстом слое газа. Считается, что происходит консервативное рассеяние (нет гибели фотонов при рассеянии) с полным перераспределением по частотам в пределах линии (отсутствует корреляция частот фотона до и после рассеяния). Численным методом получено решение интегрального уравнения Бибермана-Холстейна. Найдено новое представление ядра этого интегрального уравнения в виде суммы экспонент с весовыми коэффициентами. Полученные численные результаты сравнены с тем, что дает расчет по формулам асимптотической теории для неброуновских случайных блужданий. На основании асимптотической теории, при различных видах коэффициента поглощения найдено положение максимумов интенсивности в седлообразных профилях линий, образующихся в слое газа.

Влияние триплетного уровня молекул на формирование спектров испускания многокомпонентных смесей

Шишлина Марина Васильевна

Ставропольский государственный университет

Дерябин Михаил Иванович, к.ф.-м.н.

Shishlina@mail.ru

Квазилинейчатые спектры люминесценции сложных органических молекул в поликристаллических н.-парафиновых растворах (эффект Шпольского) широко используются как метод при решении многих вопросов молекулярной спектроскопии и при спектрофлуориметрическом анализе сложных органических смесей. Поэтому проблема формирования квазилинейчатых спектров люминесценции многокомпонентных смесей является весьма актуальной. В данной работе приведены результаты исследования влияния триплетного уровня молекул на формирование таких спектров.

1. Изучено влияние заселенности триплетного уровня молекул на распределение интенсивности в спектре многокомпонентных смесей. При использовании известных методик количественного спектрального анализа органических смесей по квазилинейчатым спектрам люминесценции [1] не учитывается заселенность триплетного уровня. В [2] показано, что применять стандартную формулу для определения концентрации, предложенную в [1], можно в том случае, если интенсивность люминесценции пропорциональна интенсивности возбуждения. Однако эта пропорциональность реализуется, если число молекул в триплетном состоянии мало, но число молекул в триплетном состоянии может достигать большой величины в системах Шпольского даже при сравнительно слабом возбуждении [3]. Изменение мощности возбуждения по какой-либо причине (в том числе за счет эффекта внутреннего фильтра) может привести к изменению заселенности триплетного уровня. На примере двухкомпонентной смеси 1,2-бензпирена и 1,12-бензперилена в н.-гексане при 77 К было исследовано влияние мощности возбуждения на характер распределения интенсивности в квазилинейчатом спектре флуоресценции. Показано, что при уменьшении мощности возбуждения происходит перераспределение интенсивности в спектре за счет изменения заселенности триплетного уровня. Это может приводить к ошибочному определению концентрации компонент смеси. Предложена методика исключения подобной ошибки путем введения поправочного коэффициента и методика его расчета.

2. Исследовано влияние фотопревращений примесных центров с участием триплетного состояния молекул в н.-парафиновых растворах при 77 К на формирование квазилинейчатых спектров люминесценции. На примере растворов трифенилена в н.-парафинах от н.-гексана до н.-декана показано, что центры, ответственные за квазилинейчатый спектр, могут испытывать фотопревращение с образованием люминесцирующего фотопродукта [4], спектр которого совпадает со спектром фотопродукта трифенилена, приведенного в [5]. Фотореакция имеет двухквантовый характер, а поглощение второго кванта осуществляется триплетной молекулой. Фотопревращение молекул трифенилена может влиять на формирование спектров люминесценции многокомпонентных смесей по следующим причинам: а) в спектре смеси добавляется спектр молекул фотопродукта; б) в результате фотопревращения происходит уменьшение концентрации исходного вещества, что приводит к уменьшению интенсивности его линий в спектре смеси; в) фотопродукт может интенсивно поглощать возбуждающий свет (эффект внутреннего фильтра), в результате чего возбуждение компонент смеси ослабляется, что в свою очередь может привести к перераспределению интенсивности в спектре по, указанной в п.1, причине.

3. В н.-парафиновых растворах трифенилена проведена идентификация примеси, присутствовавшей во всех его образцах. Определено, что примесью является 1-азатрифенилен. Исследована кинетика фотореакции 1-азатрифенилена. Показано, что при облучении н.-парафинового раствора излучением азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda=337,1$ нм) можно практически полностью «выжечь» спектр 1-азатрифенилена. Свечение фотопродукта в исследуемой области при этом не наблюдается и поэтому его появление не влияет на спектр. Подобный метод спектральной очистки предлагается использовать для упрощения спектра и повышения достоверности качественного и количественного анализа в случае, когда другими методами это сделать сложно или нежелательно.

Список публикаций:

- [1] Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеоиздат, 1981. – 215 с.
[2] Шишлина М.В., Голубин М.А., Дерябин М.И. Материалы VI Региональной научно-технической конференции «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону», Ставрополь: Сев-Кав ГТУ, 10-11 (2002).
[3] Гребенчиков Д.М., Дерябин М.И., Колосов А.К. и др., Журнал прикладной спектроскопии, 46, №2, 323 (1987).
[4] Дерябин М.И., Шишлина М.В. Материалы 47 научной конференции преподавателей и студентов «Университетская наука – региону» – Ставрополь: Изд-во СГУ, 25-26 (2002).
[5] Lamotte M., J. Phys. Chem., 85, No. 18., 2632-2636 (1981)

Динамика электронных возбуждений системы двухуровневых атомов, взаимодействующих с диссипативной системой при абсолютном нуле температуры

Щеколдин Дмитрий Георгиевич

Кубанский государственный университет

Тумаев Евгений Николаевич, к.ф.-м. н.

tumayev@phys.kubsu.ru

Изучение динамики процессов релаксации электронного возбуждения для системы атомов, взаимодействующих с диссипативной системой (термостатом) является одной из наиболее актуальных проблем современной физики твердого тела. Несмотря на значительное количество исследований, посвященных этой теме, динамика процесса релаксации энергии электронного возбуждения исследована не в полной мере, что связано с необходимостью выбора модели, описывающей процессы релаксации. В настоящей работе в качестве такой модели, принята модель Давыдова [1,2], при которой термостат представляет собой совокупность подсистем, при этом каждый атом, взаимодействующий с термостатом, взаимодействует в любой момент времени только с одной подсистемой термостата в течение конечного промежутка времени τ .

Рассмотрим систему двух тождественных атомов, помещенную в термостат.

Гамильтониан системы выберем в виде [1,2]:

$$H = H_a + H_{int} + H_T + H_F + H_{rel} \quad (1)$$

где $H_a = E(D_1^+ D_1 + D_2^+ D_2)$ – гамильтониан свободных атомов, $H_{int} = L(D_1^+ D_2 - D_2^+ D_1)$ – гамильтониан взаимодействия между атомами, $H_T = \sum E c_n^+ c_n$ – гамильтониан термостата, $H_F = \sum E a_n^+ a_n$ – гамильтониан

электромагнитного поля. Гамильтониан, описывающий процессы релаксации, выберем в виде:

$$H_{rel} = \sum_{n=1}^N \{ \theta[t - n\tau] - \theta[t - (n+1)\tau] \} H_n,$$

где $H_n = f_T (c_n^+ D_1 + c_n^+ D_1 + c_n D_2^+ + c_n D_2^+) + f_F (a_n D_1^+ + a_n^+ D_1 + a_n D_2^+ + a_n^+ D_2)$. В эти гамильтонианы входят операторы a_n , a_n^+ рождения и уничтожения фотонов, c_n , c_n^+ –

рождения и уничтожения возбуждений в подсистемах термостата, D_i , D_i^+ – рождения и уничтожения электронных возбуждений I -го атома.

Для определения временной динамики системы используем уравнение Лиувилля для матрицы плотности в представлении взаимодействия:

$$i \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H_{\text{int}} + H_{\text{rel}}, \rho(t)] \quad (2)$$

Считая, что состояния термостата и поля не изменяются при их взаимодействии с атомной подсистемой, т.е. $\rho(t) = \rho_a(t) \rho_F(0) \rho_T(0)$, и принимая температуры $T_T = T_F = 0$, преобразуем уравнение (2) в уравнение для матрицы плотности атомной подсистемы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_\phi}{\partial t} = \frac{1}{i} [H_{\text{int}}, \rho_a(t)] = \frac{\kappa}{2} \{ & [D_1^+ D_1, \rho_a]_+ + [D_2^+ D_2, \rho_a]_+ + [D_2^+ D_1, \rho_a]_+ + [D_1^+ D_2, \rho_a]_+ \} - \\ & - \kappa \{ D_1 \rho_a D_1^+ + D_2 \rho_a D_2^+ + D_1 \rho_a D_2^+ + D_2 \rho_a D_1^+ \}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\kappa = \tau(f_T^2 + f_F^2)$. Решение уравнения (3) находится путем разложения матрицы плотности ρ_a по полной системе взаимно ортогональных операторов атомной подсистемы $\rho_a(t) = \sum_{k=1}^6 M_k W_k(t)$, где $M_1 = D_1^+ D_1 D_2 D_2^+$, $M_2 = \frac{i}{\sqrt{2}} (D_1^+ D_2 - D_1 D_2^+)$, $M_3 = D_1 D_1^+ D_2^+ D_2$, $M_4 = D_1 D_1^+ D_2 D_2^+$, $M_5 = D_1^+ D_1 D_2^+ D_2$, $M_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_1^+ D_2 + D_1 D_2^+)$.

Физический смысл коэффициентов W_k следующий: что W_1 и W_2 – вероятности обнаружить первый (второй) атом в возбужденном состоянии, а второй (первый) – в невозбужденном, W_4 – вероятность того, что оба атома невозбуждены, W_5 – вероятность того, что оба атома возбуждены. Коэффициент W_2 имеет смысл вероятности переноса энергии за счет взаимодействия между атомами, и W_6 – вероятность переноса энергии электронного возбуждения за счет обмена с термостатом. Уравнение (3) преобразуется при подстановке разложения ρ_a в систему из шести уравнений для коэффициентов разложения, имеющую вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_1}{\partial t} &= -\kappa W_1 - \sqrt{2} L W_2 + \kappa W_5 - \frac{\kappa}{\sqrt{2}} W_6, & \frac{\partial W_2}{\partial t} &= -\kappa W_2 + \sqrt{2} L (W_1 - W_3), \\ \frac{\partial W_3}{\partial t} &= -\kappa W_3 + \sqrt{2} L W_2 + \kappa W_5 - \frac{\kappa}{\sqrt{2}} W_6, & \frac{\partial W_4}{\partial t} &= -\kappa (W_1 + W_3) - \sqrt{2} \kappa W_6, \\ \frac{\partial W_5}{\partial t} &= -2\kappa W_5, \\ \frac{\partial W_6}{\partial t} &= -\kappa W_6 - \frac{\kappa}{\sqrt{2}} (W_1 + W_3) - \sqrt{2} \kappa W_5 \end{aligned}$$

Решение этой системы при начальных условиях, отвечающих возбужденному состоянию атома 1 в начальный момент времени, имеет вид:

$$W_1(t) = \exp(-\kappa t) \frac{\cosh(\kappa t) + \cos(2Lt)}{2}, \quad W_2(t) = \frac{\exp(-\kappa t) \sin(2Lt)}{\sqrt{2}}, \quad W_5(t) = 0, \quad (4)$$

$$W_3(t) = \exp(-\kappa t) \frac{\cosh(\kappa t) - \cos(2Lt)}{2}, \quad W_4(t) = \exp(-\kappa t) \sinh(\kappa t),$$

$$W_6(t) = \frac{\exp(-\kappa t) \sinh(\kappa t)}{\sqrt{2}}$$

Выражения (4) описывают кинетику релаксации возбужденных состояний атомов при произвольном соотношении между константами связи атомов с термостатом κ и между собой L . В предельном случае, когда взаимодействие атомной системы с термостатом исчезает, выражения (4) переходят в хорошо известные выражения, описывающие давидовские осцилляции энергии электронного возбуждения в отсутствие процессов релаксации. В противоположном случае отсутствия взаимодействия между атомами выражения (4) описывают процесс экспоненциальной релаксации энергии возбуждения.

Характерной особенностью рассматриваемой модели является возможность переноса энергии электронного возбуждения не только при помощи «классического» механизма взаимодействия атомов друг с другом, но и через третье тело – термостат.

Список публикаций:

- [1] Давыдов А.С. *Квантовая механика*. М., «Наука», 1973, 704 с.
 [2] Davydov A.S., Serikov A.A. *Physic Status Solidi*, 51, 57-62 (1972).

Динамика электронных возбуждений системы двухуровневых атомов, взаимодействующих с диссипативной системой при конечных температурах

Щеколдин Дмитрий Георгиевич

Кубанский государственный университет

Тумаев Евгений Николаевич, к.ф.-м. н.

tumayev@phys.kubsu.ru

Проблема изучения динамики неравновесных процессов в физике конденсированных сред приобретает в настоящее время большое значение. Одним из подходов к изучению динамики процессов релаксации возбужденных атомов, является метод, разработанный Давыдовым [1]. Суть этого метода заключается в том, что термостат: считается состоящим из отдельных подсистем, каждая из которых взаимодействует с атомной подсистемой только в течение ограниченного момента времени τ .

Рассмотрим процесс релаксации энергии электронного возбуждения для системы двух взаимодействующих друг с другом атомов, находящихся в термостате. окруженных диссипативной средой. Гамильтонианы атомов и термостата выберем в

виде $H_a = E(D_1^+ D_1 + D_2^+ D_2)$, $H_T = \sum_{n=1}^N E c_n^+ c_n$. Гамильтониан межатомного

взаимодействия выберем в виде $H_{\text{int}} = L(D_1^+ D_2 - D_2^+ D_1)$. Гамильтониан взаимодействия атомной системы с термостатом выберем в виде

$$H_{\text{rel}} = \sum_{n=1}^N \{\theta[t - n\tau] - \theta[t - (n+1)\tau]\} H_n, \quad H_n = f_T (c_n^{(1)} D_1^+ + c_n^{(1)+} D_1 + c_n^{(2)} D_2^+ + c_n^{(2)+} D_2),$$

где D_i, D_i^\dagger – Ферми-операторы рождения и уничтожения электронного возбуждения i -го атома, c_n^\dagger, c_n – Бозе-операторы рождения и уничтожения возбуждений в подсистемах термостата с энергией, равной энергии возбужденного состояния атомов. Верхние индексы отмечают, что подсистема термостата взаимодействует с определенным атомом.

Для определения временной зависимости процессов релаксации воспользуемся уравнением Лиувилля для матрицы плотности в представлении взаимодействия:

$$i \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H_{\text{int}} + H_{\text{rel}}, \rho(t)]. \quad (1)$$

Считая, что состояние термостата не изменяется при взаимодействии с атомной подсистемой, выберем $\rho(t)$ в виде $\rho(t) = \rho_a(t) \rho_T(0)$, где $\rho_a(t)$ – матрица плотности атомной подсистемы, ρ_T – матрица плотности равновесного состояния термостата. Тогда из уравнения (1) после усреднения по состояниям термостата следует уравнение для матрицы плотности атомной подсистемы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_a}{\partial t} = & \frac{1}{i} [H_{\text{int}}, \rho_a] - \frac{\kappa}{2} \{ [D_1^+ D_1, \rho_a]_+ + [D_2^+ D_2, \rho_a]_+ - 2D_1 \rho_a D_1^+ - 2D_2 \rho_a D_2^+ \} - \\ & - \frac{\chi}{2} \{ [D_1^+ D_1, \rho_a]_+ + [D_2^+ D_2, \rho_a]_+ - 2D_1^+ \rho_a D_1 - 2D_2^+ \rho_a D_2 \}. \end{aligned} \quad (2)$$

где введены обозначения $\mathcal{F}_T^2 \langle c_n c_n^+ \rangle = \kappa$, $\mathcal{F}_T^2 \langle c_n^+ c_n \rangle = \chi$.

Для решения уравнения (2) разложим матрицу плотности $\rho_a(t)$ по полной системе взаимно ортогональных операторов атомной подсистемы $\rho_a(t) = \sum_{k=1}^6 M_k W_k(t)$, где

$$\begin{aligned} M_1 &= D_1^+ D_1 D_2 D_2^+, \quad M_2 = \frac{i}{\sqrt{2}} (D_1^+ D_2 - D_1 D_2^+), \quad M_3 = D_1 D_1^+ D_2^+ D_2, \quad M_4 = D_1 D_1^+ D_2 D_2^+, \\ M_5 &= D_1^+ D_1 D_2^+ D_2, \quad M_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_1^+ D_2 + D_1 D_2^+). \end{aligned}$$

Уравнение (2) после подстановки в него вышеприведенного разложения превращается в систему уравнений для величин $W_k(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_1}{\partial t} &= -(\kappa + \chi) W_1 - \sqrt{2} L W_2 + \kappa W_5 + \chi W_4, \quad \frac{\partial W_2}{\partial t} = -(\kappa + \chi) W_2 - \sqrt{2} L (W_1 - W_3), \\ \frac{\partial W_3}{\partial t} &= -(\kappa + \chi) W_3 + \sqrt{2} L W_2 + \kappa W_5 + \chi W_4, \quad \frac{\partial W_4}{\partial t} = -2\chi W_4 + \kappa (W_1 + W_3), \\ \frac{\partial W_5}{\partial t} &= -2\chi W_5 + \kappa (W_1 + W_3), \quad \frac{\partial W_6}{\partial t} = -(\kappa + \chi) W_6. \end{aligned} \quad (3)$$

Начальные условия выбираем в виде, соответствующем локализации возбуждения в начальный момент времени на первом атоме. Тогда решение системы уравнений (3) принимает вид:

$$\begin{aligned}
 W_1(t) &= \left\{ \frac{(\kappa - \chi)^2}{(\kappa + \chi)^2} + \cos(2Lt) \right\} \frac{\exp(-(\kappa + \chi)t)}{2} + \frac{\kappa\chi}{(\kappa + \chi)^2} \exp(-2(\kappa + \chi)t) + \frac{\kappa\chi}{(\kappa + \chi)^2}, \\
 W_3(t) &= \left\{ \frac{(\kappa - \chi)^2}{(\kappa + \chi)^2} - \cos(2Lt) \right\} \frac{\exp(-(\kappa + \chi)t)}{2} + \frac{\kappa\chi}{(\kappa + \chi)^2} \exp(-2(\kappa + \chi)t) + \frac{\kappa\chi}{(\kappa + \chi)^2}, \\
 W_4(t) &= -\frac{\kappa(\kappa - \chi)}{(\kappa + \chi)^2} \exp(-(\kappa + \chi)t) - \frac{\kappa\chi}{(\kappa + \chi)^2} \exp(-2(\kappa + \chi)t) + \frac{\kappa^2}{(\kappa + \chi)^2}, \\
 W_5(t) &= -\frac{\chi(\kappa - \chi)}{(\kappa + \chi)^2} \exp(-(\kappa + \chi)t) - \frac{\kappa\chi}{(\kappa + \chi)^2} \exp(-2(\kappa + \chi)t) + \frac{\kappa^2}{(\kappa + \chi)^2}, \\
 W_2(t) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \exp(-(\kappa + \chi)t) \sin(2Lt), \quad W_6(t) = 0.
 \end{aligned} \tag{4}$$

При абсолютном нуле температуры решение (4) упрощается, описывая процесс релаксации как затухающие давидовские осцилляции. При произвольных температурах и достаточно больших временах ($\kappa t, \chi t \ll 1$) W_1, W_3 стремятся к равновесным населенностям двухатомной системы, находящейся в равновесии с термостатом.

Список публикаций:

[1] Давыдов А.С. Квантовая механика. М., «Наука», 1973, 704 с.

Перенос энергии с высоких электронных уровней лигандов в связанных системах макромолекула-хромофор

Якунов Генар Сагитович

Оренбургский Государственный Университет

Летуца Сергей Николаевич, к. ф.-м. н.

Jacob79@mail.ru

Безызлучательный перенос энергии с электронно-возбужденных уровней люминофоров на молекулы окружения универсальное явление, встречающееся в различных системах [1]. В настоящей работе исследованы явления переноса с высоких электронных уровней лигандов в связанных системах макромолекула-хромофор. Донорами энергии служили молекулы органических красителей, в роли акцепторов выступали хромофорные группы полимерных цепей.

Селективное заселение заданного квантового состояния донора достигалось за счет ступенчатого поглощения молекулой двух фотонов через промежуточный нижний электронно-возбужденный уровень. В органических многоатомных молекулах, как правило, сильно перекрываются полосы $S_0 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_m$ поглощения. Поэтому мы использовали лазерное излучение видимого диапазона ($\lambda = 532$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 10$ нс, $E = 70$ мДж), резонансное основной частоте поглощения красителей, для возбуждения всех трех перечисленных переходов. Акцепторы возбуждающего излучения не поглощали, но квазирезонансно поглощали на удвоенной (за вычетом стоковского сдвига на уровне S_1) частоте.

Динамика заселенности различных энергетических состояний сложных молекул при воздействии насыщающим лазерным излучением определяется эффективностью комбинирующих внутримолекулярных каналов дезактивации возбужденных состояний. Особое значение в этой связи приобретают интеркомбинационные переходы между высокими возбужденными состояниями (ВВС) молекул, определяющие преимущественное заселение уровней данной мультиплетности в донорах. Учет интерконверсии между ВВС важен потому, что этот процесс определяет доминирующий канал (синглетный или триплетный) заселения акцепторов при заданных условиях возбуждения. В свою очередь акцепторы, находящиеся в различных состояниях, имеют разное время жизни, отличаются реакционной и генерационной способностью, эффективностью обмена возбуждением с окружением и т. д.

В работе экспериментально и теоретически исследовано сенсibilизированное возбуждение акцепторов с учетом перераспределения заселенности различных уровней энергии доноров, обусловленного интеркомбинационными переходами между нижними и высокими электронно-возбужденными состояниями.

Список публикаций:

[1] Ермолаев В.В., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения // Л.: Наука, 1977.