

техники позволят полнее выявить существенные (типичные) спектральные признаки и условия проявления резонансных эффектов как важного момента в понимании механизмов формирования флуоресцентной линии (полосы), диссипации колебательной энергии и т. п.

Список литературы

1. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. // Ураниловые соединения. Минск, 1981. Т. 1.
2. Абрамов А. П., Разумова И. К. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 3. С. 823.
3. Шалаховская Г. В., Бойков В. Н., Красовский А. Н., Умрейко Д. С. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1985. № 2. С. 23.

Поступила в редакцию 19.01.87.

УДК 535.375.55÷681.142.4÷546.791.6

А. М. ЛЮДЧИК, Т. Н. ТИМОЩЕНКО, Е. Ф. ТИТКОВ

К ВОПРОСУ О РАЗДЕЛЕНИИ ВКЛАДОВ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ И ОРИЕНТАЦИОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ В КОНТУРЫ ПОЛОС КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

Анализ спектров комбинационного рассеяния путем исследования колебательной и ориентационной релаксации позволяет получить информацию о молекулярной динамике жидкостей и газов [1]. Обычно изучение колебательной и ориентационной релаксации молекул в растворах проводят посредством раздельной регистрации изотропной $I_{из.}(\omega)$ и анизотропной $I_{ан.}(\omega)$ составляющих контуров полос спектров КР и последующего выделения вкладов колебательной $I_{кол.}(\omega)$ и ориентационной $I_{ор.}(\omega)$ релаксации. Последние связаны с $I_{из.}(\omega)$ и $I_{ан.}(\omega)$ соотношениями [2]:

$$I_{из.}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega - \omega') J_{кол.}(\omega') d\omega', \quad J_{ан.}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} J_{из.}(\omega - \omega') J_{ор.}(\omega') d\omega'. \quad (1)-(2)$$

Здесь $A(\omega)$ — измеренный при тех же условиях контур возбуждающей лазерной линии.

Задача решения интегральных уравнений (1), (2) относительно $I_{кол.}(\omega)$ и $I_{ор.}(\omega)$ является аналогом задачи редукции к идеальному прибору и относится к разряду некорректных задач математической физики [3]. Для их удовлетворительного решения требуется привлечение дополнительной априорной информации об искомой функции. Содержание этой информации может варьироваться в широких пределах в зависимости от конкретной ситуации, однако должно обеспечивать существование, единственность и устойчивость решения задачи по отношению к ошибкам измерений. Наибольшее распространение получил общий подход к регуляризации некорректных задач, предложенный А. Н. Тихоновым и заключающийся в использовании предположения о гладкости ожидаемого решения, количественная оценка которой согласована с погрешностями в исходных данных [3]. Иными словами, в рамках общего подхода возможность разрешения тонкой структуры в искомом решении ограничивается точностью исходных данных задачи [4]. И хотя в принципе осуществимо как угодно точное восстановление $I_{кол.}(\omega)$ или $I_{ор.}(\omega)$ по мере снижения ошибок измерений, несовершенство используемых приборов не позволяет в полной мере воспользоваться этой возможностью. Фактически, как отмечается в [5], обычно выполняется «...редукция не к идеальному прибору, а к прибору с аппаратной функцией некоторой конечной ширины». Поэтому отнюдь не редка ситуация, когда подобная «редукция» заметно искажает действительный вид контуров $I_{кол.}(\omega)$ и $I_{ор.}(\omega)$.

Распространенный метод получения корреляционных функций коле-

бательной и ориентационной релаксации посредством преобразования фурье-уравнений (1), (2) и последующего деления фурье-образов соответствующих контуров друг на друга с обрезанием части результата, отвечающего временам, большим некоторого граничного значения, представляет собой один из вариантов общего подхода к регуляризации некорректных задач. Таким образом, сказанное выше непосредственно относится и к данному методу. В частности, работа [5] основывается на таком подходе. Предпринятые нами попытки следовать при обработке эксперимента методике, изложенной в [5], не привели к успеху. Во-первых, весьма значительным оказался уровень шумов при измерении малоинтенсивных контуров $I_{\text{ан.}}(\omega)$. Во-вторых, идеи, лежащие в основе общего подхода к регуляризации некорректных задач [4], оказываются неэффективными в случае, когда восстанавливаемые контуры имеют ширину, сравнимую с шириной соответствующих «аппаратных функций».

Естественно ожидать, что увеличение объема априорной информации об искомом решении позволит понизить чувствительность к ошибкам измерений существующих методов редукции. При решении уравнений (1), (2) мы использовали сведения о неотрицательности контуров $I_{\text{кол.}}(\omega)$ и $I_{\text{ор.}}(\omega)$ в совокупности с предположениями о конечной ширине деталей их тонкой структуры. Рассматриваемый подход основывается на идеях, впервые изложенных в [6] в отношении задач редукции к идеальному прибору и использованных в [7] для сглаживания результатов спектроскопических измерений. Наличие подобной информации эквивалентно наложению следующих условий на функцию $I(\omega)$:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\omega - \omega') i(\omega') d\omega', \quad \left. \begin{array}{l} i(\omega) \geq 0 \\ B(\omega) \geq 0 \end{array} \right\}. \quad (3)-(4)$$

Здесь $B(\omega)$ характеризует форму элементарных составляющих, из которых с помощью свертки с неотрицательной функцией $i(\omega)$ строится искомый контур $I(\omega)$. Очевидно, что при выполнении условий (3), (4) $I(\omega)$ не может иметь деталей более узких, чем $B(\omega)$ *.

На полезность информации о неотрицательности решения в задачах восстановления сигналов указывается во многих работах (см., например, [8, 9]). В то же время нам неизвестны другие источники (кроме [6, 7]), где предлагается вводить ограничения на допустимую ширину самых узких деталей в решении. В [10] довольно подробно исследованы вопросы устойчивости при нахождении не самого решения задачи редукции, а свертки восстанавливаемого сигнала с некоторой неотрицательной функцией. Нетрудно заметить, что результаты этой работы могут быть непосредственно применены к нашему случаю, следовательно, удастся сформулировать задачу редукции для функции $i(\omega)$ из (3). Тогда $I(\omega)$ будет представлять собой свертку подобного типа.

Подставляя выражение (3) в уравнение (1) или (2), получаем интегральное уравнение для функции $i_{\text{кол.}}(\omega)$ или $i_{\text{ор.}}(\omega)$ с новой аппаратной функцией:

$$A'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega - \omega') B_{\text{кол.}}(\omega') d\omega',$$

$$I'_{\text{из.}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{из.}}(\omega - \omega') B_{\text{ор.}}(\omega') d\omega'$$

для уравнений (1) и (2) соответственно.

Далее интегральные уравнения заменяются своими дискретными аналогами и с условием неотрицательности находим их приближенное решение, при котором среднеквадратичное отклонение правых частей уравнений от левых минимально.

* Здесь существенно, что функции $i(\omega)$ и $B(\omega)$ неотрицательны. Иначе результат вычисления $I(\omega)$ по (3) может обладать тонкой структурой с характерными размерами, меньшими, чем у функции $B(\omega)$.

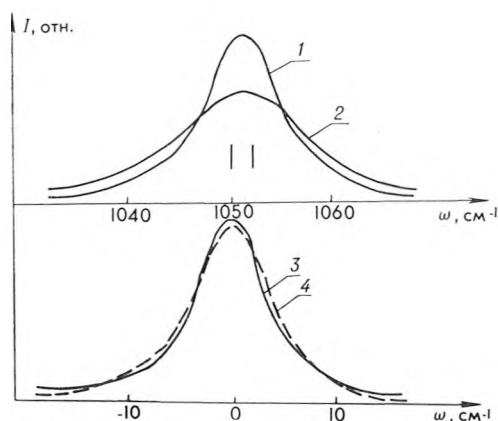


Рис. 1. Контуры полос полностью симметричного колебания группы NO_3 , нормированные к единице площади:

1 — изотропный $I_{\text{из.}}(\omega)$; 2 — анизотропный $I_{\text{ан.}}(\omega)$; 3 — колебательный $I_{\text{кол.}}(\omega)$; 4 — ориентационный $I_{\text{ор.}}(\omega)$

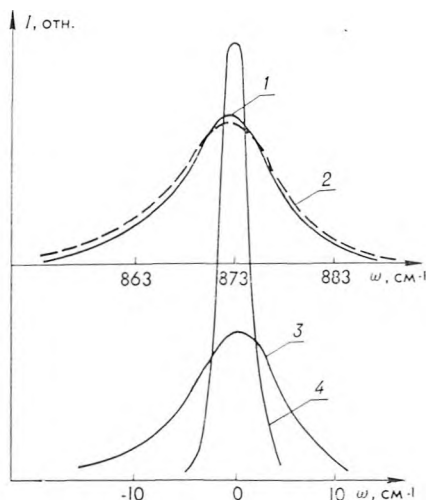


Рис. 2. Контуры полос полностью симметричного колебания группы UO_2 , нормированные к единице площади. Обозначения те же, что и на рис. 1.

В ходе вычислений предполагалось, что $B(\omega)$ имеет форму лоренцевой кривой с полушириной, в три—пять раз меньшей ожидаемой полуширины $I_{\text{кол.}}(\omega)$ или $I_{\text{ор.}}(\omega)$. Результаты численных экспериментов, описанных в [6], показывают, что в таких условиях представление (3) может быть реализовано с весьма высокой точностью. Предусмотрена также возможность дополнительной регуляризации задачи в рамках общего подхода, однако устойчивые решения в описанных ниже случаях получены без использования этой возможности. Этот результат подробно обосновывается в работе [9].

Фурье-преобразование контуров $I_{\text{кол.}}(\omega)$ и $I_{\text{ор.}}(\omega)$, рассчитанных изложенным методом, дает возможность получить корреляционные функции колебательной и ориентационной релаксации. Поскольку первоначально находится удовлетворительное приближение для контуров $I_{\text{кол.}}(\omega)$ и $I_{\text{ор.}}(\omega)$, получаемые корреляционные функции являются информативными и при достаточно больших временах. Это выгодно отличает предложенный метод от метода прямого деления корреляционных функций. Времена колебательной $\tau_{\text{кол.}}$ и ориентационной $\tau_{\text{ор.}}$ релаксации находятся по формуле: $\tau = \int_0^t G(t) dt$.

Программа для ЭВМ серии ЕС, реализующая данный подход, применена для анализа механизмов формирования контуров полос полностью симметричных колебаний групп NO_3 ($\nu_1(A_1) = 1051 \text{ см}^{-1}$) и UO_2 ($\nu_1(A_1) = 873 \text{ см}^{-1}$) в водном растворе гексагидрата уранилнитрата ($C = 1 \text{ моль/дм}^3$). На рис. 1, 2 представлены результаты расчетов контуров $I_{\text{кол.}}(\omega)$ и $I_{\text{ор.}}(\omega)$, нормированных к единице площади, для соответствующих колебаний. На рис. 3 показаны кор-

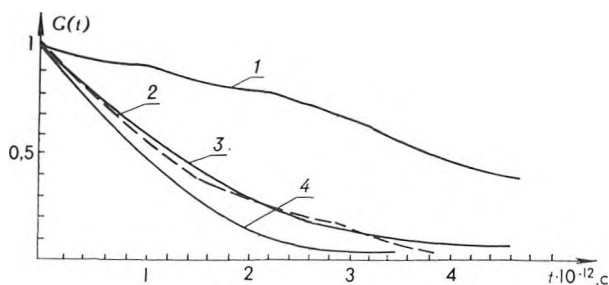


Рис. 3. Корреляционные функции ориентированной $G_{\text{ор.}}(t)$ релаксации:

1 — для группы UO_2 ; 2 — для группы NO_3 и колебательной $G_{\text{кол.}}(t)$ релаксации для групп NO_3 (3) и UO_2 (4)

реляционные функции $G_{\text{кол.}}(t)$ и $G_{\text{ор.}}(t)$, полученные фурье-преобразованием контуров $I_{\text{кол.}}(\omega)$ и $I_{\text{ор.}}(\omega)$. Определяющим механизмом формирования контуров полос группы UO_2 является колебательная релаксация, а для колебания группы NO_3 колебательная и ориентационная релаксация — сравнимые по величине процессы (см. таблицу). Можно заключить, что реориентации главной молекулярной оси группы UO_2 сильно ограничены по сравнению с группой NO_3 .

Полуширины контуров полос и времена релаксации полносимметричных колебаний групп UO_2 и NO_3 в водном растворе гексагидрата уранилнитрата

Группа	C , моль/дм ³	ν , см ⁻¹	$\Gamma_{\text{из.}}$, см ⁻¹	$\Gamma_{\text{ан.}}$, см ⁻¹	$\Gamma_{\text{кол.}}$, см ⁻¹	$\Gamma_{\text{ор.}}$, см ⁻¹	$\tau_{\text{кол.}}$, пс	$\tau_{\text{ор.}}$, пс
UO_2	1	873	11	11,3	10,8	2,8	1,25	8,8
NO_3	1	1051	8,3	13,6	8	9	1,55	1,4

Таким образом, предложенный подход позволяет изучать процессы колебательной и ориентационной релаксации в системах, где анизотропная компонента характеризуется низким значением отношения сигнал/шум, восстанавливаемые контуры имеют ширину, сравнимую с шириной соответствующих «аппаратных функций», и расширяет возможности спектроскопии комбинационного рассеяния света в исследовании молекулярной динамики жидкостей и газов.

Список литературы

1. Погорелов В. Е. и др. // УФН. 1979. Т. 127. Вып. 4. С. 683.
2. Nafie L. A., Peticolas W. L. // Journ. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 8. P. 3145.
3. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1979.
4. Тихонов А. Н. и др. // Астрономич. журн. 1969. Т. 46. № 3. С. 472.
5. Болдескул А. Е., Есьман С. С., Погорелов В. Е. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. Вып. 5. С. 912.
6. Людчик А. М. // ЖПС. 1986. Т. 44. № 5. С. 802.
7. Людчик А. М. Там же. 1987. Т. 46. № 3. С. 461.
8. Фриден Б. // Обработка изображений и цифровая фильтрация / Под ред. Т. Хуанга. М., 1979. С. 193.
9. Турчин В. Ф., Туровцева Л. С. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 36. № 2. С. 280.
10. Bertoro M., Dovi V. // Opt. Acta. 1981. V. 28. N 12. P. 1635.

Поступила в редакцию 30.03.87.

УДК 535.37

В. А. ГАЙСЕНКО, В. В. ГРУЗИНСКИЙ,
Г. Н. СИЦКО, Л. Ш. АФАНАСИДИ

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Решение многих задач спектроскопии сложных молекул и квантовой электроники требует внедрения молекул в жесткие матрицы, в частности в полимерные пленки [1]. Интерес к исследованию спектрально-люминесцентных свойств пленок, активированных красителями, возрос в связи с изучением неоднородного уширения [1, 2]. До недавнего времени в подобных системах изучалась лишь спектральная неоднородность. Нами был обнаружен новый вид неоднородности — спектрально-ориентационная [3, 4]. Как оказалось, при растяжении пленок молекулы, отвечающие за флуоресценцию в длинноволновой области спектра, ориентируются в меньшей степени, чем центры, ответственные за коротковолновую часть свечения. Целью данной работы является выяснение причин подобной не-