Список литературы

1. Добрего В. П., Ермолаев О. П. // ФТП.—1976.— Т. 10.— Вып. 5.— С. 999.
2. Dobrego V. P., Ermolaev O. P. and Tkachev V. D. // Phys. Status Sol (a).— 1977.— V. 44.— № 2.— P. 435.
3. Кожух М. Л., Липкина И. С., Шлимак И. С. // ФТП.—1985.— Т. 19.— Вып. 2.— С. 331.
4. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.— М., 1979.— С. 416.
5. Pollak F. H. // Phys. Rev.— 1965.— V. 138A.— № 2.— P. 618.
6. Chroboczek J. A., Fritzsche H., Jiang C. L., Pollak M. and Wild R. L. // Phil. Mag. B.— 1981.— V. 44.— № 6.— P. 685.

Поступила в редакцию 17.09.85.

УДК 535.37

АЛЬ-МУТАВАЛЛИ МААД САБРИ, С. К. ГОРБАЦЕВИЧ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПО ЧАСТОТАМ 0-0-ПЕРЕХОДА В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

В последние годы возрос интерес к исследованию спектроскопических характеристик трехкомпонентных растворов (системы из сложной органической молекулы, помещенной в смесь полярного и неполярного растворителя), которые нашли широкое применение в качестве активных сред в лазерах на красителях.

Одной из количественных характеристик электронного спектра таких растворов является функция распределения молекул по частотам чисто электронного перехода. Вследствие того, что уширение электронных спектров трехкомпонентных растворов, обусловленное в основном флуктуациями числа молекул полярного растворителя в координационной сфере активатора, как правило, значительно больше уширения спектра в чисто полярном растворителе, представляется возможным определить функцию распределения молекул по частотам 0-0-перехода непосредственно из эксперимента.

Пусть $I^0(\nu)$ — неуширенный спектр некоторого вещества; $\rho(\xi)$ — функция распределения молекул по частотам чисто электронного перехода. Тогда для уширенного спектра можно записать:

$$I(\nu) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} I^0(\nu-\xi)\,\rho(\xi)\,d\xi. \qquad (1)$$

Выражение (1) является интегральным уравнением для нахождения функции распределения молекул по частотам чисто электронного перехода в трехкомпонентном растворе $\rho(\xi)$, если известны уширенный $I(\nu)$ и элементарный $I^0(\nu)$ спектры. В качестве элементарного (неуширенного) можно взять спектр активатора в неполярном растворителе [1].

Интегральные уравнения относятся к классу некорректных задач, поэтому для решения уравнения (1) воспользуемся методами регуляризации [2], т. е. при решении интегрального уравнения заложим информацию о гладкости искомой функции. С этой целью решение интегрального уравнения (1) сведем к минимизации функционала Ф:

$$\Phi = \int\limits_c^d [I(\nu) - \int\limits_a^b I^0(\nu,\ \xi)\cdot\rho(\xi)d\xi]\,d\nu + \alpha\int\limits_a^b [P(\xi)\cdot(\rho'(\xi)^2 + P^{(1)}(\xi)\,\rho^2(\xi)]. \qquad (2)$$

Здесь α — параметр регуляризации, который определяет гладкость и ошибку решения; $P(\xi)$, $P^{(1)}(\xi)$ — весовые коэффициенты; $[c, d]$ и $[a, b]$ — интервалы изменения величин ν и ξ соответственно.

Используя квадратурные формулы, выражение (2) можем переписать в виде:

$$\Phi = \sum_{k=1}^{m} [I(\nu_k) - \sum_{i=1}^{k} I^0(\nu_k,\ \xi_i \cdot \rho(\xi_i) h_\xi]^2 h_\nu +$$

$$+ \alpha \sum_{i=1}^{n} [P_i (\rho_{i+1} - \rho_{i-1})^2 \cdot \frac{1}{h_\xi^2} + P^{(1)} \rho_i^2] h_\xi. \quad (3)$$

Здесь $h_\nu = \nu_i - \nu_{i-1}$; $\rho_i = \rho(\xi_i)$; $h_\xi = \xi_i - \xi_{i-1}$.

Для минимизации функционала (3) необходимо приравнять к нулю частные производные по ρ_j ($j = 1, 2, \ldots, n$):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \rho_j} = 2 \sum_{k=1}^{m} \left\{ \sum_{i=1}^{n} [I^0(\nu_k,\ \xi_i)\, \rho(\xi_i)\, h_\xi - I(\nu_k) \right\} \cdot I(\nu_k,\ \xi_i)\, h_\nu h_\xi + \alpha G_j = 0; \quad (4)$$

$$\frac{1}{2} G_1 = -[P_1(\rho_2 - \rho_1) + P_2(\rho_3 - \rho_1)] \cdot \frac{1}{h_\xi} + P_1^1 P_1 h_\xi;$$

$$\frac{1}{2} G_2 = [P_1(\rho_2 - \rho_1) - P_3(\rho_4 - \rho_2)] \cdot \frac{1}{h_\xi} \rho_2 h_\xi;$$

. . . .

$$\frac{1}{2} G_j = [P_{j-1}(\rho_j - \rho_{j-2}) - P_{j+1}(\rho_{j+2} - \rho_j)] \cdot \frac{1}{h_\xi} + P_j^1 \rho_j h_\xi;$$

. . . .

$$\frac{1}{2} G_{n-1} = [P_{n-2}(\rho_{n-1} - \rho_{n-3}) - P_n(\rho_n - \rho_{n-1})] \frac{1}{h_\xi} + P_{n-1}^1 \rho_{n-1} h_\xi;$$

$$\frac{1}{2} G_n = [P_{n-1}(\rho_n - \rho_{n-2}) + P_n(\rho_n - \rho_{n-1})] \frac{1}{h_\xi} + P_n^1 \rho_n h_\xi.$$

Таким образом, для нахождения функции $\rho(\xi)$ необходимо решить систему линейных уравнений вида:

$$A \cdot \rho = B. \quad (5)$$

Здесь $A(1,\ 1) = \sum_{k=1}^{m} [I^0(\nu_k - \xi_1) \cdot I^0(\nu_k - \xi_1)]\, h_\nu h_\xi^2 + \frac{\alpha}{h_\xi} \cdot (P_1 + P_2);$

$$A(1,\ 2) = \sum_{k=1}^{m} [I^0(\nu_k - \xi_2) \cdot I^0(\nu_k - \xi_1)]\, h_\nu h_\xi^2 - \frac{\alpha}{h_\xi} P_1;$$

$$A(1,\ 3) = \sum_{k=1}^{m} [I^0(\nu_k - \xi_3) \cdot I^0(\nu_k - \xi_1)]\, h_\nu h_\xi^2 - \frac{\alpha}{h_\xi} P_2;$$

$$A(2,\ 2) = \sum_{k=1}^{m} [I^0(\nu_k - \xi_2) \cdot I^0(\nu_k - \xi_2)]\, h_\nu h_\xi^2 + \frac{\alpha}{h_\xi} (P_1 + P_2);$$

$$A(2,\ 1) = \sum_{k=1}^{m} [I^0(\nu_k - \xi_1) \cdot I^0(\nu_k - \xi_2)]\, h_\nu h_\xi^2 - \frac{\alpha}{h_\xi} P_1;$$

$$A(2,\ 3) = \sum_{k=1}^{m} [I^0(\nu_k - \xi_2) \cdot I^0(\nu_k - \xi_2)]\, h_\nu h_\xi^2 - \frac{\alpha}{h_\xi} \cdot P_3;$$

. . . .

$$A(j, j) = \sum_{k=1}^{m} [I^0(\nu_k - \xi_j) \cdot I^0(\nu_k - \xi_j)] \cdot h_\nu \cdot h_\xi^2;$$

. . . .

$$A(j,\ j-2) = \sum_{k=1}^{m} [I^0(\nu_k - \xi_{j-2})\, I^0(\nu_k - \xi_j)] \cdot h_\nu \cdot h_\xi^2 - \alpha P_{j-1} \cdot \frac{1}{h_\xi};$$

$$A(j,\ j-1)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_{j-1})\,I^0(\nu_k-\xi_j)\cdot h_\nu\cdot h_\xi^2;$$

$$A(j,\ j)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_j)\cdot I^0(\nu_k-\xi_j)\cdot h_\nu\cdot h_\xi^2+\alpha\left[P_j^1 h_\xi+\frac{P_{j-1}+P_{j+1}}{h_\xi}\right];$$

$$A(j,\ j+1)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_{j+1})\cdot I^0(\nu_k-\xi_j)]\,h_\nu h_\xi^2;$$

$$A(j,\ j+2)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_{j+2})\cdot I^0(\nu_k-\xi_j)]\,h_\nu h_\xi^2-\alpha P_{j+1}\cdot\frac{1}{h_\xi};$$

. . . .

$$A(n-1,\ n-3)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_{n-3})\,I^0(\nu_k-\xi_{n-1})]\,h_\nu h_\xi^2-\frac{\alpha}{h_\xi}P_{n-2};$$

$$A(n-1,\ n-1)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_{n-1})\cdot I^0(\nu_k-\xi_{n-1})]\,h_\nu\cdot h_\xi^2+$$

$$+\frac{\alpha}{h_\xi}(P_{n-2}+P_n);$$

$$A(n-1,\ n)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_n)\cdot I^0(\nu_k-\xi_{n-1})]\,h_\nu\cdot h_\xi^2-\frac{\alpha}{h_\xi}P_n;$$

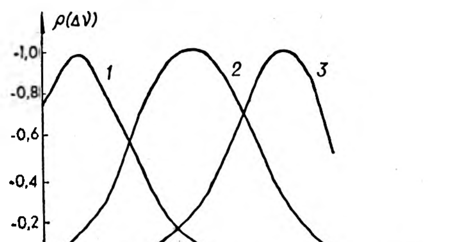
$$A(n,\ n-2)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_{n-2})\cdot I^0(\nu_k-\xi_n)]\cdot h_\nu\cdot h_\xi^2-\frac{\alpha}{h_\xi}P_{n-1};$$

$$A(n,\ n-1)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_{n-1})\cdot I^0(\nu_k-\xi_n)]\,h_\nu\cdot h_\xi^2-\frac{\alpha}{h_\xi}P_n;$$

$$A(n,\ n)=\sum_{k=1}^{m}[I^0(\nu_k-\xi_n)\cdot I^0(\nu_k-\xi_n)]\,h_\nu\cdot h_\xi^2+\frac{\alpha}{h_\xi}(P_{n-1}+P_n);$$

Из уравнения (5) находим функцию $\rho(\xi)$ для некоторого значения параметра регуляризации α, затем вычисляем ошибку решения:

$$\delta=\sum_{k=1}^{m}\left\{I(\nu_k)-\sum_{i=1}^{n}[I^0(\nu_k-\xi_i\cdot\rho(\xi_i)\,h_\xi]\right\}^2 h_\nu. \tag{6}$$



Функция распределения молекул по частотам 0—0-перехода для спектров флуоресценции раствора 3-амино-N-метилфталимида в смеси декалин — пропанол. Концентрация пропанола 0,1 (*1*), 1 (*2*), 6 % (*3*). T=300 К

Если δ оказывалась меньше ошибки эксперимента, параметр регуляризации α увеличивался (гладкость решения увеличивалась), а если больше, то уменьшался. Уравнение (5) решали еще раз с новым параметром α, и так до тех пор, пока не достигали точности решения, соответствующей точности эксперимента.

Из рисунка видно, что в области низких (0,1 %) концентраций полярного растворителя (кривая *1*) и в области относительно больших концентраций (6 %) полярного растворителя (кривая *3*) функция $\rho(\xi)$ достаточно асимметрична, а в области промежуточных концентраций (1 %) — подобна гауссову контуру (кривая *2*).

Список литературы

1. Горбацевич С. К., Гулис И. М., Комяк А. И. Эффекты насыщения реактивного поля в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий / Ред. ж. «Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, физ., мат. и мех.» — Минск, 1983.— Деп. в БелНИИНТИ 25.04.83.
2. Арсенин В. А., Иванов В. В. // Ж. выч. мат. и мат. физ.—1968.— Т. 8.— № 2.— С. 310.

Поступила в редакцию 18.11.85.