

Для нормированной степенной дисперсии в повернутой системе координат

$$D_l^* = \sum_{k=0}^l (a_{lk}^2 + b_{lk}^2) = 2 \sum_{k=-l}^l \frac{(-1)^k}{\sigma_k^2} c_{lk}^* c_{l,-k}^* =$$

$$= 2 \sum_{n=-l}^l \frac{1}{\sigma_n} c_{ln} e^{-in\lambda_0} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{\sigma_m} c_{lm} e^{-im\lambda_0} \sum_{k=-l}^l (-1)^k {}'P_{kn}^l(\cos \theta_0) {}'P_{-k,m}^l(\cos \theta_0).$$

Используя равенство [1]

$$\sum_{k=-l}^l (-1)^k {}'P_{kn}^l(z) {}'P_{-k,m}^l(z) = (-1)^n \delta_{n,-m},$$

получим

$$D_l^* = 2 \sum_{n=-l}^l \frac{(-1)^n}{\sigma_n^2} c_{ln} c_{l,-n} = D_l,$$

т. е. нормированная степенная дисперсия не меняется при повороте системы координат.

В заключение отметим, что другое решение поставленной проблемы было получено в работе [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Виленкин Н. Я. Специальные функции и теория представления групп. М.: Наука, 1965. [2] Levis S. L. J. Astronaut. Sc., 1971, 18, N 4, p. 217.

Поступила в редакцию
03.03.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 6

УДК 621.373.826.038.824

ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ЛАМПОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А. М. Салецкий, В. И. Южаков, В. И. Примак

(кафедра общей физики для физического факультета)

Использование в качестве активных лазерных сред многокомпонентных растворов красителей, позволяющих за счет переноса энергии возбуждения увеличить мощность и расширить спектральный диапазон генерации, обусловило в последние годы повышенный интерес к ним [1, 2]. В то же время бинарные растворители, вызывая спектральную неоднородность среды [2] и препятствуя интеркомбинационным процессам $S_1 \xrightarrow{h\nu} T_1$ и нежелательным фотохимическим реакциям [3], могут довольно значительно улучшать генерационные свойства растворов красителей. Действительно, различие в соотношении состава сольватных оболочек молекул красителей, которое наблюдается в бинарных растворителях и которое может достигать нескольких сотен процентов [4], приводит к значительному уширению электронных уровней молекул красителей. Влияние этих эффектов на ге-

нерациональные характеристики красителей при лазерном возбуждении было исследовано в работе [2].

В настоящей работе изучены процессы преобразования энергии электронного возбуждения и генерационные свойства многокомпонентных люминесцирующих систем при ламповом возбуждении. Исследованы системы: родамин 110 (Р110 — донор) + родамин 6Ж (Р6Ж — акцептор) — система I, Р110 (донор) + родамин В (РВ — акцептор) — система II и Р6Ж (донор) + оксазин 17 (О17 — акцептор) — система III. В качестве растворителя использовались спирты с добавкой диметилсульфоксида (ДМСО). В системах I и II, которые отличаются расположением спектров поглощения акцептора по отношению к спектру люминесценции донора (для системы I $v_{\text{max}}^{\text{погл}} > v_{\text{max}}^{\text{люм}}$, для системы II $v_{\text{max}}^{\text{погл}} < v_{\text{max}}^{\text{люм}}$), изменялась концентрация донорной компоненты (Р110), в системе III — акцепторной (О17).

Проведенные для исследуемых систем измерения эффективности переноса энергии электронного возбуждения по тушению люминесценции донора и сенсibilизированной люминесценции акцептора показали, что изменение сольватации молекул красителей приводит не только к неоднородному уширению спектров, но и к уменьшению их люминесцентной способности. При этом в многокомпонентных растворах красителей увеличивается вероятность деградации энергии электронного возбуждения при миграции в цепочках донор — донор и донор — акцептор. Увеличение скорости передачи энергии в системе донорных молекул, обусловленное ростом концентрации донорной компоненты в условиях неоднородного уширения спектров, приводит к уменьшению вероятности безызлучательной деградации электронного возбуждения в цепочке донор — акцептор [5], но одновременно с этим происходит увеличение заселенности триплетного состояния донорных молекул [6]. Все эти процессы существенно влияют на генерационные характеристики лазеров на красителях.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости, характеризующие изменения энергетических и спектральных характеристик вынужденного излучения систем I и II при ламповом возбуждении, связанные с флуктуациями ориентационной структуры сольватных оболочек молекул растворенных веществ. При этом во всех измерениях концентрация акцепторной компоненты была постоянна и выбиралась оптимальной для получения ее генерации ($C_A = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Кривые 1, 2 характеризуют концентрационные зависимости отношения мощностей генерации $W_{\text{отн}}^n / W_{\text{отн}}$, где $W_{\text{отн}} = W_{\text{см}} / W_A$ ($W_{\text{см}}$ и W_A соответственно мощности генерации смешанного раствора и раствора акцепторного красителя, W^n — мощность генерации смеси с добавлением ДМСО). Кривыми 3, 4 представлены значения разницы максимумов спектров генерации $\Delta\lambda^r = [(\lambda_{\text{см}}^r - \lambda_A^r)^n - (\lambda_{\text{см}}^r - \lambda_A^r)]$, а 5, 6 — изменения полуширины спектра генерации $\delta\lambda^r = [(\delta\lambda_{\text{см}}^r - \delta\lambda_A^r)^n - (\delta\lambda_{\text{см}}^r - \delta\lambda_A^r)]$. Кривые 1, 3, 5 характеризуют систему I, а 2, 4, 6 — систему II (индекс «n» относится к растворам с неоднородно уширенными спектрами).

Из рис. 1 видно, что можно выделить три области концентраций C_D (а, б, в), в которых генерационные характеристики исследованных систем изменяются по-разному. В области а с ростом концентрации донора C_D происходит увеличение эффективности переноса энергии возбуждения с донора на акцептор [5]. А так как частота генерируемого излучения при ламповом возбуждении находится в максимуме спектрального контура, соответствующего разности спектров усиления

и потерь [7], то увеличение интенсивности свечения акцепторной компоненты из-за переноса возбуждения с донора вызывает смещение спектра генерации в длинноволновую сторону. Одновременно с этим изменение структуры сольватных оболочек молекул красителей увеличивает заселенность триплетного состояния донора [6]. В результате возрастает $T-T$ -поглощение, которое при квазистационарном возбуждении «сужает» спектр генерации (кривые 5, 6). При этом мощность

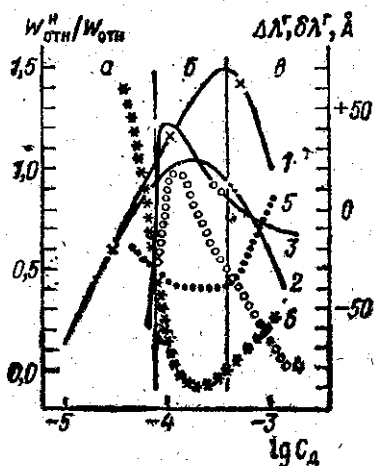


Рис. 1. Зависимости отношения энергии генерации $W_{отн}^H/W_{отн}$ (1, 2), разницы максимумов спектра генерации $\Delta\lambda$ (3, 4) и изменения полуширины спектра генерации $\delta\lambda$ (5, 6) от концентрации родамина 110 для системы I (1, 3, 5) и II (2, 4, 6)

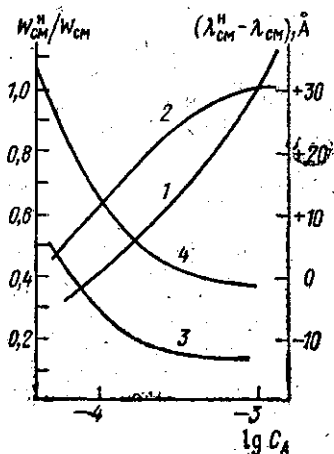


Рис. 2. Зависимости отношения $W_{см}^H/W_{см}$ (1, 2) и разницы максимумов спектра генерации $(\lambda_{см}^H - \lambda_{см})$ (3, 4) системы III от концентрации оксазина 17 для различных смесей растворителей: этанол+ДМСО (1, 3), изопропанол+ДМСО (2, 4)

генерации смеси увеличивается, и при концентрациях $C_d \sim 10^{-4}$ моль/л для системы I $W_{отн}^H/W_{отн} > 1$, а для системы II $W_{отн}^H/W_{отн} \sim 1$. Спектр генерации сдвигается в длинноволновую сторону (кривые 3, 4). В области б заселенность триплетных уровней, связанная с изменением сольватации молекул красителей, уменьшается [6], что вызывает сдвиг спектра генерации в коротковолновую область (кривые 3, 4). Ширина спектра генерации при этом остается неизменной (кривые 5, 6). В области больших концентраций донора (в) за счет процессов перепоглощения возбуждающего света молекулами донора происходит уменьшение мощности генерации (кривые 1, 2). Благодаря участию молекул акцептора в процессе генерации ширина ее спектра увеличивается (кривые 5, 6), а его максимум с ростом концентрации донорных молекул сдвигается в коротковолновую область (кривые 3, 4).

В пользу такого механизма изменения генерационных характеристик свидетельствуют и результаты их исследования для системы III в бинарных (спирт+ДМСО) растворителях, где флуктуации состава сольватных оболочек могут достигать большой величины из-за изменения концентраций компонент смешанного растворителя.

Из термодинамики растворов известно, что величина флуктуаций концентрации в жидкой фазе определяется количественным соотношением компонент в смеси. Причем для использованного нами состава по объему растворителей (этанол+15% ДМСО и изопропанол+15%

ДМСО) уровень такой флуктуации больше для второго бинарного растворителя [8]. На рис. 2 представлены энергетические и спектральные характеристики смесей красителей Р6Ж+О17 в этих бинарных растворителях в зависимости от концентрации акцепторной компоненты (О17), полученные при ламповом возбуждении. Так как концентрация донорной компоненты (Р6Ж) постоянна ($C_d = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), изменение характеристик вынужденного излучения с ростом концентрации акцепторной компоненты при различных величинах флуктуаций может быть обусловлено направленным переносом энергии возбуждения, который при этом должен увеличивать энергию генерации. Действительно, как видно из рис. 2, с ростом концентрации О17 происходит увеличение энергии генерации (кривые 1, 2). Причем в исследованной области концентраций О17 отношение $W_{см}^h/W_{см}$ больше для системы, величина флуктуаций концентраций в смеси растворителей которой больше: изопропанол+ДМСО (кривая 2). Одновременно с этим происходит сдвиг спектра генерации смеси в коротковолновую область (кривые 3, 4). Причем в исследованной области концентраций величина этого сдвига значительнее для системы с большим значением флуктуации (кривая 4).

Таким образом, флуктуации состава сольватных оболочек, вызывающие расстройку энергетических уровней молекул растворенного вещества, приводят к изменению энергетических и спектральных характеристик генерации многокомпонентных систем при ламповой накачке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Burlamachi P., Panca Sandora I. H. F. Opt. Comm., 1979, 31, p. 185.
 [2] Акимов А. И. и др. Квант. электроника, 1981, 8, с. 2339. [3] Рубин А. Н. и др. Тез. докл. 4-й конф. по люминесценции. Сегед, 1982, с. 297. [4] Тихомолов А. А. Автореф. канд. дис. Л., ЛГУ, 1974. [5] Левшин Л. В., Салетский А. М., Южаков В. И. Опт. и спектр., 1983, 54, № 5, с. 807. [6] Левшин Л. В. и др. ДАН СССР, 1982, 263, с. 1161. [7] Рубинов А. Н., Томин В. И. Итоги науки и техники. Серия радиотехники ВИНТИ. М., 1976, с. 5—127.
 [8] Вукс М. Ф., Шурупова Л. В. Опт. и спектр., 1976, 40, № 1, с. 154.

Поступила в редакцию
16.03.83