

кванта падающего излучения может осуществляться ситуация преимущественного вклада состояний непрерывного спектра в сечение КР.

Проведенное сравнение вклада состояний непрерывного спектра в сечение КР с вкладом дискретного спектра вблизи границы континуума для атома водорода в случае рассмотренных схем КР позволяет сделать следующие выводы:

1) когда КР происходит на возбужденных уровнях, существует возможность выбора величины кванта падающего излучения таким образом, что вклад непрерывного спектра в сечение КР может оказаться больше вклада состояний дискретного спектра;

2) если величина кванта падающего излучения не отвечает требованиям п. 1, то вклад дискретного спектра превышает вклад континуума, при этом в случае, когда квант излучения превышает порог ионизации, эти вклады близки по порядку величины;

3) отношение вклада дискретного спектра к вкладу континуума в сечение КР растет с увеличением главных квантовых чисел состояний, на которых происходит рассеяние.

В заключение авторы выражают глубокую признательность С. А. Ахманову за постоянное внимание и поддержку при работе, Н. И. Коротееву за ценные советы и стимулирующие обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Vriens L., Adriaansz M. // J. Appl. Phys. 1975. 46, N 7. P. 3146—3150.
[2] Wiese W. L., Smith M. W., Glennon B. M. Atomic transitions probabilities. NSRDS-NBS. 1966. P. 1—6. [3] Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., 1977. С. 208—222. [4] Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., 1960. С. 260—321. [5] Haggiman J. M. // Phys. Rev. 1956. 101, N 2. P. 594—598.

Поступила в редакцию
19.11.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 23, № 2

УДК 621.373.826.038.824

СОТНОШЕНИЕ ГЕНЕРАЦИОННОГО И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ПРОЦЕССОВ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ГЕНЕРИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

М. Б. Левин, М. Г. Рева, В. В. Родченкова, Б. М. Ужинов

(кафедра химической кинетики химического факультета)

Изучен вопрос о доминирующем механизме переноса энергии в трех донорно-акцепторных парах красителей в зависимости от концентрации акцептора при лазерном возбуждении растворов.

Процессы переноса энергии электронного возбуждения, используемые в активных средах лазеров на органических соединениях [1—3], могут осуществляться как излучательным, так и безызлучательным путями. Излучательный перенос происходит при поглощении акцептором энергии либо спонтанного (люминесценция) [4], либо стимулированного испускания донора. Назовем условно первый тип переноса излучательным спонтанным (ИСП), а второй тип — генерационным переносом (ГП) энергии [5].

В работе [4] на примере донорно-акцепторных систем родамин 6Ж (Р6Ж) — оксазин 17 (О17), родамин 6Ж — крезоловый фиолето-

вый (КФ) и родамин С (РС) — оксазин 17 нами было изучено соотношение между скоростями излучательного и безызлучательного процессов переноса энергии. В [5] были теоретически рассчитаны константы скорости ИСП и ГП для указанных выше систем. В настоящей работе изучается соотношение люминесцентного и генерационного процессов переноса энергии в смешанных растворах красителей при лазерном возбуждении.

Активными растворами заполняли кварцевую прямоугольную кювету сечением 1×1 см², помещенную в неселективный резонатор, образованный диэлектрическими зеркалами с коэффициентами отражения 99 и 40%. Возбуждение, как и в [5], осуществлялось по поперечной схеме излучением второй гармоники лазера на Nd:YAG (532 нм) длительностью 10 нс и энергией 25 мДж. Активными средами служили этанольные растворы следующих пар красителей: Р6Ж — КФ, Р6Ж — О17 и РС — О17. В процессе измерений концентрация длинноволнового красителя — акцептора $C_{ак}$ (КФ и О17) варьировалась, а коротковолнового — донора $C_{дн}$ (Р6Ж и РС) поддерживалась постоянной (10^{-4} моль/л). В использованных условиях возбуждения наблюдалась генерация обеих компонент растворов. Поэтому в них наряду со спонтанными процессами переноса происходил и ГП с донора на акцептор.

По результатам [5], в исследуемых системах в диапазоне концентрации акцептора $C_{ак} \leq 10^{-4}$ моль/л среди других процессов переноса энергии доминирует ГП. Высокая эффективность ГП в сравнении с ИСП обусловлена тем, что ГП локализован преимущественно в тонкой приповерхностной зоне генерации донора в активном растворе. Как следует из [5], эффективность ГП с ростом $C_{ак}$ снижается. Однако (см. таблицу) в исследованных системах даже при наибольших из использованных в этой работе $C_{ак}$ ГП по скорости переноса возбуждения ($K_{ГП}$) заметно превосходил ИСП ($K_{исп}$). В таблице приведены также

Параметры процессов излучательного переноса энергии в смешанных растворах красителей

Параметр	Смешанные растворы		
	Р6Ж — КФ	Р6Ж — О17	РС — О17
$K_{ГП}^*$, с ⁻¹	$2,0 \cdot 10^8$	$3,7 \cdot 10^8$	$6,2 \cdot 10^8$
$K_{исп}^*$, с ⁻¹	$1,2 \cdot 10^8$	$0,56 \cdot 10^8$	$0,15 \cdot 10^8$
$E_{дн}^0$, мДж	0,08	0,025	0,01
$C_{ак}^0 \cdot 10^4$, моль/л	1,6	1,8	8,0

* Применительно к $C_{ак} = (1,4; 0,7; 0,5) \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно [5].

расчетные оценки значений энергии генерации доноров ($E_{дн}^0$), при которых скорости переноса энергии в обоих процессах становятся одинаковыми ($K_{ГП} = K_{исп}$). Очевидно, что лишь при выполнении условия $E_{дн} < E_{дн}^0$, соответствующего в свою очередь превышению концентрацией $C_{ак}$ некоторого критического значения $C_{ак}^0$, ИСП начинает доминировать над ГП.

Малость значений $E_{дн}^0$ позволяет приравнять их к нулю. Поэтому оценить значения $C_{ак}^0$ на опыте можно по таким концентрациям акцептора, которые вызывают прекращение вынужденного излучения донора. Эти величины могут быть найдены и по экспериментальным данным, полученным в настоящей работе. В наших экспериментах изме-

рялись зависимости энергий генерации акцепторной компоненты раствора от ее концентрации. Для выделения свечения акцептора из общего применялся светофильтр КС-10 толщиной 0,4 см. Этот фильтр характеризуется полным поглощением в спектральной области генерации Р6Ж и РС и высоким пропусканием света, излучаемого акцепторами — КФ и О17. Этот же фильтр, размещенный в резонаторе лазера, исключал генерацию донорных красителей, а тем самым и ГП с донора на акцептор [6]. При этом наблюдалось понижение энергии генерации акцептора.

Пусть при введении светофильтра в резонатор лазера на смешанном растворе (донор + акцептор) энергия генерации акцептора уменьшается от величины $E_{ак}$ до $E_{ак}^{\Phi}$, а в случае однокомпонентного раствора (только акцептор) — от $E'_{ак}$ до $E_{ак}^{\Phi'}$ соответственно. Можно принять, что в условиях мощной лазерной накачки фильтр как источник потерь в резонаторе в спектральной области свечения акцептора приводит к одинаковому относительному уменьшению энергии его генерации как в однокомпонентном, так и в смешанном растворах, поэтому учет прямого возбуждения акцептора не является необходимым. Тогда изменение энергии генерации длинноволновой компоненты смешанного раствора, обусловленное введенным в резонатор светофильтром, можно выразить в виде

$$\kappa = \frac{E_{ак}^{\Phi}}{E_{ак}} \cdot \frac{E'_{ак}}{E_{ак}^{\Phi'}} \quad (1)$$

Измерения показали, что отношение $E'_{ак}/E_{ак}^{\Phi'}$ практически не зависело от $C_{ак}$ и составило 1,28 и 1,72 для растворов О17 и КФ соответственно. Вместе с тем было обнаружено, что величина $E_{ак}^{\Phi}/E_{ак}$ (см. (1)) увеличивается с повышением $C_{ак}$.

Изменение параметра κ с концентрацией $C_{ак}$ для исследованных систем отражено на рис. 1. Видно, что с повышением $\lg C_{ак}$ величины κ возрастают. Наибольшее возрастание κ с ростом $C_{ак}$ наблюдается в системе Р6Ж — КФ, наименьшее — в паре РС — О17.

Увеличение параметра κ свидетельствует о снижении вклада в возбуждение акцептора ГП с донора. Из полученных данных следует, что с ростом $C_{ак}$ снижение возбуждения акцептора в смешанном растворе, вызываемое введением светофильтра, уменьшается и при $\kappa=1$ практически исчезает. При этом прекращается и генерация донора.

Соответствующие этому условию значения концентраций $C_{ак}^0$ ($C_{ак}^0$) легко найти по данным рис. 1, экстраполируя зависимости $\kappa(\lg C_{ак})$ до пересечения с линией $\kappa=1$. Определенные таким образом величины $C_{ак}^0$ также приведены в таблице. Из таблицы видно, что в паре РС — О17 величина $C_{ак}^0$ заметно выше, чем в других случаях. По-видимому, в этой системе условия генерации коротковолновой компоненты раствора более благоприятны, чем в других.

Оценить значения $C_{ак}$, при которых прекращается генерация донора, можно и по спектроскопическим характеристикам активных растворов. Знание этих расчетных концентраций позволит нам сравнить их с полученными выше по экспериментальным данным величинами $C_{ак}^0$. Повышение $C_{ак}$ в смешанном растворе вызовет возрастание потерь в резонаторе в полосе генерации донора. Повышение потерь потребует и соответствующего увеличения населенности молекул донора в возбужденном состоянии. В настоящей работе при импульсном

возбуждении растворов реализуется освещенность, близкая к $3 \cdot 10^{25}$ квант·см⁻²·с⁻¹. В отсутствие генерации донора при этом может быть достигнуто практически полное просветление, сохраняющееся в течение значительной части импульса накачки. При полном просвет-

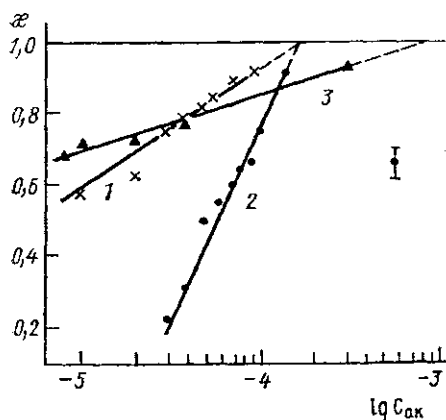


Рис. 1. Зависимость параметра η от концентрации $C_{ак}$ для систем Р6Ж—О17 (1), Р6Ж—КФ (2) и РС—О17 (3)

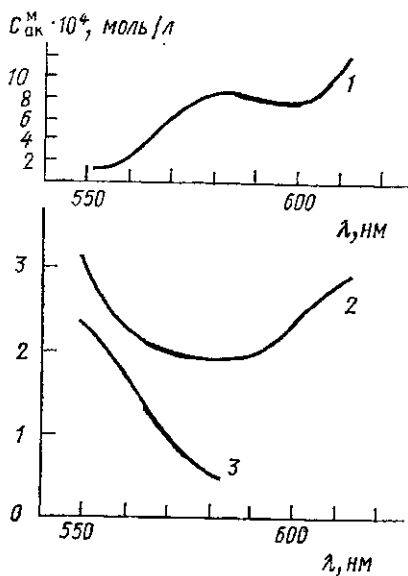


Рис. 2. Спектральные зависимости величин $C_{ак}^M$ для систем РС—О17 (1), Р6Ж—О17 (2) и Р6Ж—КФ (3). Полосы генерации отмечены на кривых утолщенными участками

лении донора в смешанном растворе существует некоторая наибольшая концентрация акцептора, $C_{ак}^M$, при которой еще выполняется пороговое условие генерации донора. Если принять, что при $C_{ак} \approx C_{ак}^M$ потери в резонаторе в полосе генерации донора в основном обусловлены поглощением молекулами акцептора, то концентрацию $C_{ак}^M$ можно определить следующим образом:

$$C_{ак}^M \approx \frac{K_{дн}^{ус}(\lambda)}{2,3 \varepsilon_{ак}(\lambda)}, \quad (2)$$

где $K_{дн}^{ус}(\lambda)$ — предельный коэффициент усиления донора в условиях просветления, $\varepsilon_{ак}(\lambda)$ — коэффициент экстинкции акцептора.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости величины $C_{ак}^M$, вычисленные для трех смешанных растворов. Видно, что в случае донора — Р6Ж (полоса генерации 565—575 нм) в сочетании с КФ критическое значение $C_{ак}^M$ составляет $(0,8 \div 1,4) \cdot 10^{-4}$ моль/л, а в сочетании с О17— $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Оценки, выполненные для системы РС — О17, показывают, что генерация донора (585—600 нм) должна прекратиться при существовании больших концентрациях акцептора — $(6 \div 8) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Значения концентраций $C_{ак}^м$ практически совпадают с полученными ранее по экспериментальным данным величинами $C_{ак}^0$, что свидетельствует в пользу методики их определения.

Таким образом, в исследованных системах в изученном диапазоне концентраций перенос энергии между компонентами активного раствора осуществляется излучательным путем. При концентрациях акцептора, допускающих собственную генерацию донора $C_{ак} < C_{ак}^0$, в растворе доминирует генерационный перенос энергии. При концентрациях акцептора, превышающих критическое значение, $C_{ак} > C_{ак}^0$, генерация донора прекращается и перенос энергии осуществляется люминесцентным путем. При дальнейшем увеличении концентрации акцептора начинает проявляться и безызлучательный перенос энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Pavlopoulos T. G. // Opt. Comm. 1978. 24. P. 170—174. [2] Салеевский А. М., Левшин Л. В., Южаков В. И. // Журн. прикл. спектр. 1980. 33. С. 100—106. [3] Козма Л. Автореф. докт. дис. Минск (ИФАН БССР), 1977. [4] Левин М. Б., Рева М. Г., Родченкова В. В., Ужинов Б. М. // Квант. электроника. 1986. 13, № 6. С. 1272—1275. [5] Левин М. Б., Рева М. Г., Родченкова В. В., Ужинов Б. М. // Там же. 1987. 14, № 1. С. 27—32. [6] Рева М. Г. и др. // Там же. 1985. 12, № 12. С. 2494—2496.

Поступила в редакцию
03.12.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 2

АКУСТИКА

УДК 534.222.2

АКУСТИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ МОЛИБДАТА ГАДОЛИНИЯ

Л. К. Зарембо, Г. П. Морозова, О. Ю. Сердобольская

(кафедра акустики)

Измерено критическое поведение амплитуды второй акустической гармоники в молибдате гадолия. Экспериментальные результаты согласуются с теоретическими, полученными методом ренормгруппы.

Вблизи структурных фазовых переходов наряду с аномалиями тепловых и диэлектрических свойств существенные аномалии испытывают модули упругости 2-го и более высоких порядков. Для редкоземельных молибдатов, имеющих несобственные сегнетоэлектрические фазовые переходы, аномалии диэлектрической проницаемости малы, поэтому акустические измерения скорости и коэффициента затухания звука в критической области приобретают особую ценность. Скачки скорости и нарастание затухания вблизи фазового перехода удовлетворительно объясняются в рамках теории Ландау.

Для молибдата гадолия (ГМО) и тербия (ТМО) параметр порядка является двухкомпонентным: $\eta = \{\eta_1, \eta_2\}$. Фазовый переход происходит с изменением симметрии $42m \rightarrow m\bar{m}2$, с удвоением и поворотом на 45° элементарной ячейки. Термодинамический потенциал, описывающий несобственный переход, можно представить в виде

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha (\eta_1^2 + \eta_2^2) + \frac{1}{4} \beta_1^0 (\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \frac{1}{4} \beta_2^0 (\eta_1^4 + \eta_2^4) +$$