

Полоса 0.888 мкм состоит из четырех неоднородно уширенных компонент расщепления $^4I_{9/2}$ и наблюдаемый максимум есть огибающая сложного контура.

Таким образом, измерения ширины спектра люминесценции неодима в антистоксовской области при 4.2° К показывают, что уширение резонансных полос следует считать целиком неоднородным. Описанный метод можно применить и к другим активированным люминесцирующим системам с широкими спектральными линиями для определения вклада неоднородного уширения в общую ширину спектральных полос.

Автор глубоко признателен П. П. Феофилову за полезные обсуждения и советы.

Литература

- [1] E. Snitzer. Appl. Opt., 5, 1487, 1966.
- [2] E. Snitzer. Proc. IEEE, 54, 1249, 1966.
- [3] Б. Л. Лившиц, А. Т. Турсунов. ЖЭТФ, 52, № 6, 1967.
- [4] Г. О. Карапетян, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, В. Н. Шаповалов. Ж. прикл. спектр., 7, 174, 1967.
- [5] Г. О. Карапетян, Я. Э. Карисс, С. Г. Лунтер, П. П. Феофилов. Ж. прикл. спектр., 1, 193, 1964.
- [6] П. П. Феофилов, А. М. Бонч-Бруевич, В. В. Варгин, Я. Э. Карисс, Я. А. Имас, Г. О. Карапетян, М. Н. Толстой. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 466, 1963.
- [7] М. С. Соскин. Автореф. докт. дисс., Киев, 1968.
- [8] Г. Т. Петровский, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, Г. А. Цурикова, В. Н. Шаповалов. Опт. и спектр., 21, 126, 1966.
- [9] А. М. Морозов, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, В. Н. Шаповалов. Опт. и спектр., 22, 414, 1967.

Поступило в Редакцию 23 мая 1969 г.

УДК 535.373.2

НЕЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА В Н- И D-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. Л. Ермолаев и Е. Б. Свешникова

В ряде ранних работ по люминесценции ионов редких земель (РЗ) [1] было показано, что спектр их излучения не зависит от длины волны возбуждающего света, т. е. излучение всегда осуществляется при переходах с резонансного возбужденного уровня. Позднее было установлено, что в безводных кристаллах (например, LaCl_3 и др.) [2, 3], активированных трехзарядными ионами РЗ, излучение может осуществляться также и с более высоких возбужденных уровней.

В жидких Н- и D-содержащих растворах при 293° К люминесцируют только некоторые трехвалентные ионы РЗ: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} . Люминесценция в Sm^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} в этих условиях осуществляется всегда только с резонансного уровня (резонансным уровнем называют один из электронных возбужденных уровней, энергетический интервал между которым и ближайшим ниже расположенным уровнем является наибольшим) $^4G_{5/2}$ (Sm^{3+}), 5D_4 (Tb^{3+}), $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}), $^6P_{7/2}$ (Gd^{3+}), $^4F_{9/2}$ (Dy^{3+}). В Eu^{3+} , кроме резонансного уровня 5D_0 , слабое излучение осуществляется также с уровня 5D_1 .

Однако до сих пор оставалось неясным, каким путем осуществляется обмен энергии электронного возбуждения ионов РЗ на колебательную при возбуждении высоких электронных уровней. Возможен ли в РЗ быстрый безызлучательный переход с высоких возбужденных электронных уровней прямо на основной невозбужденный уровень или в них, так же как в многоатомных молекулах, сначала осуществляется быстрая каскадная конверсия с высоких возбужденных уровней на резонансный и лишь с резонансного уровня осуществляются процессы излучения и полной деградации электронной энергии (размен всего кванта электронной энергии на колебательную). Другими словами, зависит или нет квантовый выход люминесценции ионов РЗ от частоты поглощаемого света в жидких Н- и D-содержащих растворителях.

Наиболее прямым методом решения вопроса о путях деградации электронной энергии является сопоставление их спектров возбуждения со спектрами поглощения в тех же условиях. Этот метод и был использован в нашей работе. Измерения истинных спектров возбуждения Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Eu^{3+} тетраakis бензоилацетоната

с пиперидином $[\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}]$ были проведены на установке Шабли и Лашкова, состоящей из источника света лампы ДКСШ-1000, монохроматора с дифракционной решеткой, автоматического устройства, поддерживающего постоянную квантовую интенсивность на выходе монохроматора. Приемником света люминесценции служил ФЭУ-28, охлаждаемый до 77°K , или ФЭУ-27 при 293°K . Спектральная ширина щели была во всех случаях уже исследуемых линий ионов РЗ. Использовались такие концентрации растворов ионов, чтобы поглощение в максимуме наиболее сильных

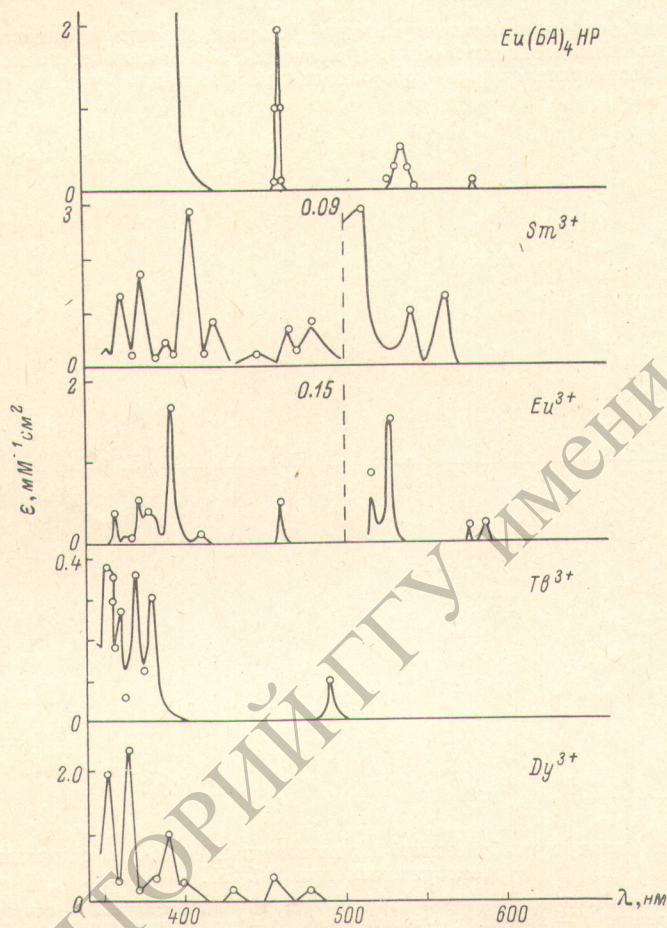


Рис. 1. Сравнение спектров возбуждения и поглощения ионов РЗ $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ в ацетоне и спектров $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}$ в этаноле при 293°K .

Сплошная линия — спектры поглощения; кружки — спектры возбуждения. Максимум спектра возбуждения совмещен с максимумом спектра поглощения.

полос не превышало 10–15%. Спектр возбуждения Gd^{3+} измерить не удалось, так как он расположен короче 310 нм, а интенсивность используемых нами источников света сильно падает в ультрафиолетовой области. Спектры поглощения измерялись на регистрирующих спектрофотометрах Shimadzu SP-50 A, Unicam H-700. Спектр поглощения $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}$ ввиду плохой растворимости был измерен в 76 см кювете на ДФС-12.¹

Были исследованы растворы азотнокислых солей Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} в ацетоне и Tb^{3+} изучался также в ацетонитриле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, H_2O и D_2O , $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}$ в этаноле. Растворители предварительно перегонялись.

На рис. 1 приведены полученные нами спектры возбуждения и спектры поглощения растворов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} в ацетоне и $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}$ в этаноле. Согласно Ельяшевичу [1], константы скоростей безызлучательных переходов в ионах РЗ су-

¹ Мы сердечно благодарим Н. А. Казанскую, проведшую эти измерения на своей установке.

щественно зависят от величины электронно-колебательного взаимодействия с окружением. Оно минимально для Eu^{3+} , Gd^{3+} и Tb^{3+} и увеличивается при переходе к Nd^{3+} и Pr^{3+} и к Ho^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} . Из рисунка видно, что для всех изученных ионов РЗ, независимо от силы их взаимодействия с окружением, спектры возбуждения ионов РЗ с точностью эксперимента (5—10%) совпадают со спектрами поглощения. Это свидетельствует о том, что в исследованных случаях прямой безызлучательный переход с высоких возбужденных уровней на основной отсутствует, т. е. осуществляется каскадный переход на резонансный уровень, с которого происходит излучение и деградация энергии.

Наши данные опровергают точку зрения Давсона, Кроппа и Виндзора [4], измеривших выходы люминесценции солей и хелатов РЗ в метаноле, этаноле и других органических растворителях при возбуждении на различные уровни и Баумика и

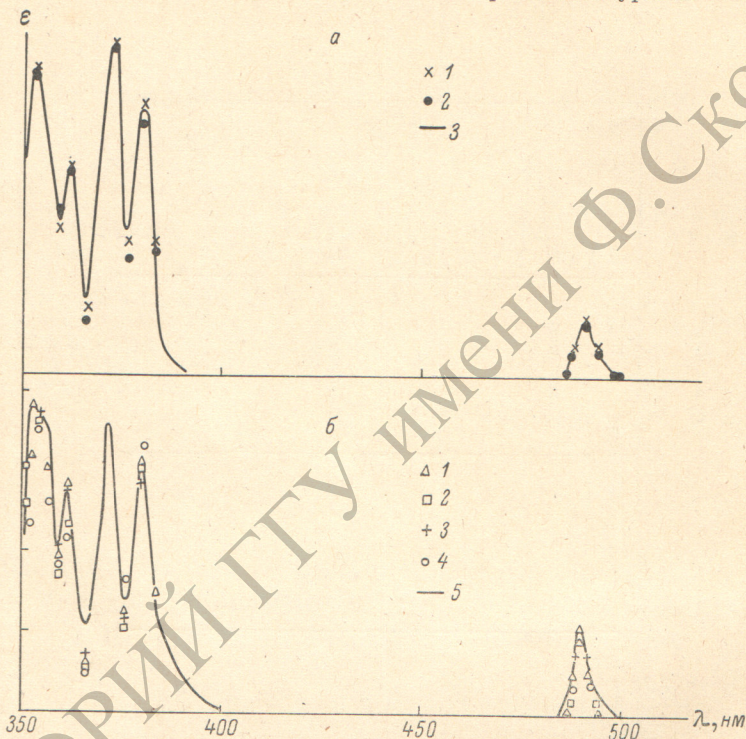


Рис. 2. Спектры возбуждения и поглощения $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ в различных растворителях при 293° К.

а — спектры возбуждения в H_2O (1) и D_2O (2); 3 — поглощение. б — спектры возбуждения: 1 — ацетон, 2 — ацетонитрил, 3 — диметилформамид, 4 — диметилсульфоксид, 5 — спектр поглощения (одинаковый в этих растворителях).

Наджента [5], определявших выходы и τ хелатов РЗ, которые считают возможным осуществление прямой деградации энергии из высоких возбужденных состояний РЗ в основном.

Для выяснения вопроса об общности сделанного нами вывода мы исследовали спектры возбуждения иона Tb^{3+} , имеющего наибольший интервал между резонансным и ближайшим вышерасположенным возбужденным уровнем ${}^5D_3({}^5D_3 - {}^5D_4 \approx 6000 \text{ см}^{-1})$ в различных растворителях.

На рис. 2 приведены спектры возбуждения раствора $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ацетоне, ацетонитриле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, H_2O и D_2O . Спектры поглощения Tb^{3+} в первых четырех растворителях совпадают в пределах нашей точности и отличаются от спектров в H_2O и D_2O .

Во всех изученных растворителях спектры возбуждения и спектры поглощения полностью совпадают, т. е. закон Вавилова (независимость квантового выхода люминесценции от частоты возбуждающего света) соблюдается для ионов РЗ в Н- и D-содержащих растворителях, если интервал между возбужденными уровнями $\leq 6000 \text{ см}^{-1}$.

Приблизительно при том же интервале $\Delta E = 6000 - 7000 \text{ см}^{-1}$ между резонансным и основным уровнем ионы РЗ также перестают люминесцировать в Н- и D-содержащих растворителях. Sm^{3+} и Dy^{3+} ($\Delta E \approx 7500 \text{ см}^{-1}$) еще люминесцируют, но люминесцируют слабо, Gd^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} ($\Delta E = 3200, 15\,000$ и $12\,300 \text{ см}^{-1}$) имеют высокий выход люминесценции, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} ($E \leq 6500 \text{ см}^{-1}$) практически в Н- и D-содержащих растворителях не люминесцируют.

Из изложенного следует, что безызлучательные переходы в ионах РЗ в Н- и D-содержащих растворителях осуществляются аналогично переходам в сложных органических молекулах и укладываются в рамки теории безызлучательных переходов, развиваемой Робинсоном и Фрошем [6]. Разница заключается лишь в том, что при размене электронной энергии в колебательную в органических молекулах основную роль играют внутримолекулярные взаимодействия, в то время как для ионов РЗ такую роль берут на себя взаимодействия ионов РЗ с колебаниями сольватной оболочки.

Литература

- [1] М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. ГИТТЛ, М., 1953.
 [2] П. П. Феофилов. Proc. Intern. Confer. Luminescence, Budapest, 2, 1727, 1968; Acad. Kiado; Acta Physica Polonica, 26, 331, 1964.
 [3] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite. Appl. Optics, 2, 675, 1963.
 [4] W. R. Dawson, J. L. Kropp. JOSA, 55, 822, 1965; W. R. Dawson, J. L. Kropp, M. W. Windsor. J. Chem. Phys., 45, 2410, 1966.
 [5] M. L. Bhaumik, L. J. Nugent. J. Chem. Phys., 43, 1680, 1965.
 [6] G. W. Robinson, R. P. Frosch. J. Chem. Phys., 37, 1962, 1962; 38, 1187, 1963.

Поступило в Редакцию 23 мая 1969 г.

УДК 535.375 : 621.375.9 : 535

РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ СТОКСОВЫХ КОМПОНЕНТ ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В СРЕДЕ С ПОТЕРЯМИ

Ю. Е. Дьяков

1. В одномерной стационарной модели ВКР интенсивность волны накачки I_L и интенсивности $I_{S,n}$ ($n=1, 2, \dots$) стоксовых компонент различного порядка определяются системой нелинейных уравнений

$$\frac{dI_L}{dx} = -g_0 I_L I_{S,1} - \alpha_0 I_L; \quad \frac{dI_{S,n}}{dx} = I_{S,n} (g_n I_{S,n-1} - g'_n I_{S,n+1}) - \alpha_n I_{S,n}, \quad (1)$$

где $g_0 = 16 \left(\frac{\pi}{c}\right)^3 \varphi_0 \chi''_{S,1}$, $g_n = g_0 \left(\frac{\varphi_n \chi''_{S,n}}{\varphi_0 \chi''_{S,1}}\right)$, $g'_n = g_n \left(\frac{\chi''_{S,n+1}}{\chi''_{S,1}}\right)$, $\chi''_{S,n}$ и α_n — резонансная нелинейная восприимчивость и коэффициент потерь для стоксовой волны n -го порядка с частотой $\omega_{S,n}$ и волновым числом $k_{S,n}$, возбуждаемой от спонтанного уровня $I_{S,n}^0$, $\varphi_n = \frac{\omega_{S,n}^2}{k_{S,n}}$ [1]. Машинное решение (1) выявило четко выраженный последовательный характер распределения интенсивностей $I_{S,n}$ по длине x области взаимодействия. При этом в каждой точке заметную величину имеют не более двух волн, порядки которых различаются на единицу [1, 2]. Эта особенность использована ниже для отыскания приближенных аналитических выражений для $I_{S,n}$.

Если дисперсия потерь несущественна ($\alpha_n \approx \alpha_0$), то задачу можно упростить, полагая

$$I_{S,n} = N_n \varphi_n e^{-\alpha_0 x}, \quad \xi = \frac{(1 - e^{-\alpha_0 x})}{\alpha_0}, \quad \gamma_n = 16 \left(\frac{\pi}{c}\right)^3 \varphi_n \varphi_{n-1} \chi''_{S,n}.$$

Тогда уравнения (1) примут вид

$$\frac{dN_0}{d\xi} = -\gamma_1 N_0 N_1, \quad \frac{dN_n}{d\xi} = N_n (\gamma_n N_{n-1} - \gamma_{n+1} N_{n+1}). \quad (2)$$

Легко видеть, что величина N_n пропорциональна плотности потока фотонов в стоксовой волне n -го порядка. Как следует из (2), выполняется закон сохранения

$$N_0(\xi) + N_1(\xi) + N_2(\xi) + \dots = \text{const} \quad (3)$$