

около 1060 нм. При комнатной температуре генерация возникла в области 1055 нм с порогом ≈ 6 Дж/см.

Как и в других средах со значительным неоднородным уширением спектральных линий, спектры генерируемого излучения представляют собой наборы узких линий вблизи максимумов полос люминесценции. При пятикратном превышении порога область, занимаемая этими линиями, составляет около 6 \AA .

Следует заметить, что исследованные нами кристаллы фторванадата свинца $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$, активированные неодимом, обнаруживают спектры, сходные со спектрами $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_2\text{F-Nd}$, и, судя по всему, также не обладают структурой апатита.

Литература

- [1] А. М. Коровкин, Ю. М. Лагуненко, А. М. Морозов, П. П. Феофилов. Тр. IV Всес. совещ. по росту кристаллов. Выращивание кристаллов и их структура. Цахкадзор, 1972. Изд. АН АрмССР, часть I, стр. 159. Сб. «Рост кристаллов», том 11, 1975.
 [2] L. Merker, H. Wondratschek. Z. anorg. allgem. Chem., 300, 41, 1959.
 [3] А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, А. К. Трофимов, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 29, 1106, 1970.

Поступило в Редакцию 2 апреля 1975 г.

УДК 535.37.535.5

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ИОНОВ

Е. Н. Бодунов

Теория концентрационной деполаризации развивалась в большом числе работ [1-3]. Все они посвящены исследованию деполаризации излучения растворов нейтральных молекул. В данном сообщении теория обобщается на растворы ионов и выясняется роль электростатических сил, действующих между ионами, в рассматриваемом явлении.

Среди всех вариантов предложенных теорий наиболее простой и наглядной, на наш взгляд, является теория Оре [4]. Она правильно передает ход зависимости анизотропии испускания γ во всем диапазоне изменения концентрации c люминесцирующих молекул и не содержит параметров, определяемых из условия лучшего согласия теории и эксперимента. В этой теории предполагается, что среда достаточно вязкая и вращательной деполаризацией можно пренебречь, а состояния рассматриваемых молекул не вырождены (в поглощении и излучении участвует один и тот же дипольный переход). Делается также предположение о диполь-дипольном механизме миграции энергии по молекулам. В соответствии с расчетами [5] полагается, что каждый акт переноса энергии приводит к полной деполаризации излучения, поскольку испускание с первоначально возбужденных линейно поляризованным светом молекул M_1 дает подавляющий вклад в поляризацию ближайших соседей M_2 , причем M_2 энергия может вернуться на M_1 только в том случае, если M_1 в свою очередь является ближайшим соседом M_2 .

Теорию Оре нетрудно обобщить на случай растворов ионов. Если $U(R)$ — энергия электростатического взаимодействия ионов, расположенных на расстоянии R друг от друга, то

$$r/r_0 = 3\gamma \int_{x_0}^{\infty} \frac{1 + 1/x^6}{(1 + 1/x^6)^2 - (1/x^{12}) \exp(-\xi)} \times \\ \times \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \exp\left\{-3\gamma \int_{x_0}^x \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) x^2 dx\right\} x^2 dx, \quad (1)$$

$$\xi = \frac{3}{2} \gamma \int_{x_0}^x y^2 \left(1 + \frac{y}{2x}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dy. \quad (2)$$

Здесь γ_0 — анизотропия испускания при $c \rightarrow 0$, $\gamma = c/c_0$, $c_0 = \left(\frac{4\pi}{3} R_0^3\right)^{-1}$ — критическая концентрация, R_0 — критический радиус переноса энергии по диполь-дипольному механизму, $x = R/R_0$, $x_0 = R_m/R_0$, R_m — расстояние наибольшего сближения ионов. При $x_0 = 0$ и $U = 0$ выражение (1) переходит в известную формулу теории Оре [4].

Энергия электростатического взаимодействия ионов находится численным решением уравнения Пуассона при условии электронейтральности раствора. Если люминесцирующее вещество диссоциирует только на две части с равными по абсолютной величине зарядами, то эти уравнения можно представить в виде [6-8]

$$V(x) = U/kT, \quad (3)$$

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{d}{dx} V \right) = -3a\gamma \{ \exp(-V) - \exp(V) \}, \quad (4)$$

$$3\gamma \int_{x_0}^{\infty} | \exp(V) - \exp(-V) | x^2 dx = -1, \quad (5)$$

$$V(x) \rightarrow A \frac{a}{x} \exp(-\lambda x), \quad (6)$$

$$\lambda^2 = 6a\gamma, \quad a = (ze)^2 / \epsilon kT R_0. \quad (7)$$

Здесь ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя, ze — электростатический заряд ионов, A — константа.

Результаты расчетов на ЭВМ приведены на рисунке. Из него видно, что учет отталкивания ионов (кривые 2 и 3) при концентрациях, близких к критической ($\gamma \sim 1$), приводит к увеличению r/r_0 примерно на 15%. Это связано с тем, что отталкивание уменьшает эффективность переноса энергии, приводящего к деполяризации излучения. С ростом параметра a , характеризующего отношение энергии электростатического взаимодействия ионов на расстоянии R_0 к энергии теплового движения, увеличивается отталкивание и анизотропия растет. Отметим, что выбор расстояния наибольшего сближения, т. е. параметра x_0 , не влияет существенно на величину r/r_0 . Так, в области концентраций, близких к критической, изменение x_0 от 0.05 до 0.25 приводит к увеличению r/r_0 лишь на 2%.

Литература

- [1] E. L. Brikson, A. Ore. *Physica Norvegica*, **2**, 159, 1967.
- [2] R. S. Knox. *Physica*, **39**, 361, 1968.
- [3] А. М. Саржевский, А. Н. Севченко. Анизотропия поглощения и испускания света молекулами, 153. Минск, 1971.
- [4] A. Ore. *J. Chem. Phys.*, **31**, 442, 1959.
- [5] М. Д. Галанин. Тр. ФИАН, **5**, 341, 1950.
- [6] Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. М., 1963.
- [7] Е. Н. Бодунов. Опт. и спектр., **34**, 490, 1973.
- [8] Т. А. Шахвердов, Е. Н. Бодунов. Опт. и спектр., **34**, 1112, 1973.

Поступило в Редакцию 20 сентября 1974 г.