

- [1] В. В. Михо, А. П. Федчук, О. Ф. Шайкина. Письма в ЖЭТФ, 17, 241, 1973.
 [2] W. Krylova. Phys. Stat. Sol. (a), 7, 359, 1971.
 [3] Г. П. Пека. ФТТ, 5, 2017, 1963.
 [4] Т. Т. Карханин, Г. П. Пека, Т. М. Ярмола. ФТТ, 4, 2306, 1962.
 [5] Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, М., 1960.
 [6] Ф. И. Вилесов, В. А. Котельников, А. А. Лисаченко. Сб. «Молекулярная фотоника». Изд. «Наука», 1970.
 [7] В. А. Котельников, А. Н. Теренин. ДАН СССР, 174, 1366, 1967.

Поступило в Редакцию 14 марта 1975 г.

УДК 535.373.2

ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭФФЕКТА ШПОЛЬСКОГО

Г. В. Гобов, В. И. Конашенко и Р. Н. Нурмухаметов

1. В стеклообразных растворах при 77 К спектры донора и акцептора имеют диффузный характер, поэтому при изучении явления сенсibilизованной люминесценции из трех характеристик — спектров, квантового выхода и времени жизни — основное внимание уделялось двум последним [1]. Попытки получить квазилинейчатый сенсibilизованный спектр в условиях эффекта Шпольского [2] не дали положительного результата [3-8] — тонкая структура спектра люминесценции акцептора, наблюдаемая при возбуждении в его собственной полосе поглощения, размывается при переходе к сенсibilизованному донором возбуждению. Это позволило предположить, что взаимодействие акцептора с донором при миграции энергии электронного возбуждения нарушает условия, необходимые для получения квазилинейчатого спектра [9]. Наблюдение квазилинейчатого спектра сенсibilизованной фосфоресценции в кристаллах бензофенола с примесью нафталина [10] обусловлено возникновением триплетных экситонов, эффективно передающих энергию триплетного уровня от основного вещества к примеси. Для систем Шпольского в замороженных н.-парафиновых растворах возникновение экситонов невозможно.

Задачей данной работы являлось получение квазилинейчатого спектра сенсibilизованной фосфоресценции в условиях эффекта Шпольского с целью исследования явления $T-T$ -передачи энергии электронного возбуждения. В качестве партнеров для $T-T$ -передачи энергии нами были выбраны антрон (донор энергии) и дифениленоксид (акцептор энергии). Эта пара удовлетворяет тем ограничениям [1], которые накладываются на выбор партнеров для наблюдения сенсibilизованной фосфоресценции. Выбор дифениленоксида в качестве акцептора обусловлен еще и тем, что спектры люминесценции дифениленоксида становятся более резкими с увеличением концентрации [11]. В таблице приведены уровни чисто электронных состояний разных центров антрона и дифениленоксида, получающихся при их внедрении в гептановую матрицу. Центры дифениленоксида III д появляются при добавлении антрона в гептановый раствор дифениленоксида, при этом положение уровней Id и Id сохраняется.

Уровни энергии электронных состояний разных центров антрона и дифениленоксида в гептановой матрице при 77 К

Номер центра	Антрон (а)		Дифениленоксид (д)	
	$T_{лп*}$, см ⁻¹	$S_{лп*}$, см ⁻¹	T_1 , см ⁻¹	S_1 , см ⁻¹
I	24890	32300	24560	33060
II	24780	32000	24370	33040
III	24610	32430	24730	32910

2. Все спектры регистрировались при 77 К на спектрометре ДФС-12. Возбуждающий свет от лампы ДКСШ-1000 выделялся с помощью двойного монохроматора ДМР-4. В качестве растворителей использовались этиловый спирт, н.-гексан и н.-гептан.

Вещества тщательно очищались методом зонной плавки. Отделение флуоресценции донора от сенсibilизованной флуоресценции акцептора производилось с помощью флуороскопа.

3. Спектр флуоресценции дифениленоксида в н.-гептане (см. рисунок, *a*) состоит из двух последовательностей, причем квазилинии коротковолновой последовательности доминируют в общем спектре [12]. В спектре флуоресценции дифениленоксида, полученном при возбуждении гептанового раствора смеси дифениленоксида и антрацена в собственной полосе поглощения дифениленоксида по сравнению со спектром в чистом растворителе, появляется с коротковолновой стороны пучок и наблюдается незначительное перераспределение интенсивности полос в спектре (см. рисунок, *e*). Это связано с наложением на основной спектр молекул дифениленоксида, находящихся в чисто гептановой микроматрице, спектра молекул дифениленоксида, в микроматрице которых входят, кроме гептановых, молекулы антрацена. Аналогичная картина наблюдается и в спиртовом растворе смеси (см. рисунок, *d* и *e*).

При возбуждении раствора смеси в полосе поглощения антрацена наблюдается сенсibilизованная флуоресценция дифениленоксида (см. рисунок, *c*, *f*). Подтверждением наличия процесса миграции энергии по уровням *T* от антрацена к дифениленоксиду является присутствие в спектре возбуждения сенсibilизованной флуоресценции дифениленоксида спектра возбуждения антрацена.

В спектре сенсibilизованной флуоресценции дифениленоксида (ССФД) относительная интенсивность полос спектра, связанных с центрами типа IIIд, возрастает, что приводит к заметному различию ССФД и спектра дифениленоксида в чистом растворителе (см. рисунок, *a* и *c*, *d* и *f*). Выделение из ССФД квазилинейчатого спектра, обусловленного излучением центров Id и IIд, оказывается возможным благодаря зависимости относительной интенсивности этого спектра и спектра, обусловленного центрами типа IIIд, от длины волны возбуждающего света. Максимумы основной части ССФД полностью совпадают с максимумами спектра дифениленоксида, полученного в чистом растворителе. Однако в сенсibilизованном квазилинейчатом спектре превалирует длинноволновая последовательность, обусловленная излучением центров IIд. Вибрационный анализ квазилинейчатого сенсibilизованного спектра дал колебательные частоты, одинаковые с полученными ранее [12]. Интервалы между максимумами полос центров IIIд ССФД по величине близки к основным колебательным интервалам квазилинейчатого спектра дифениленоксида.

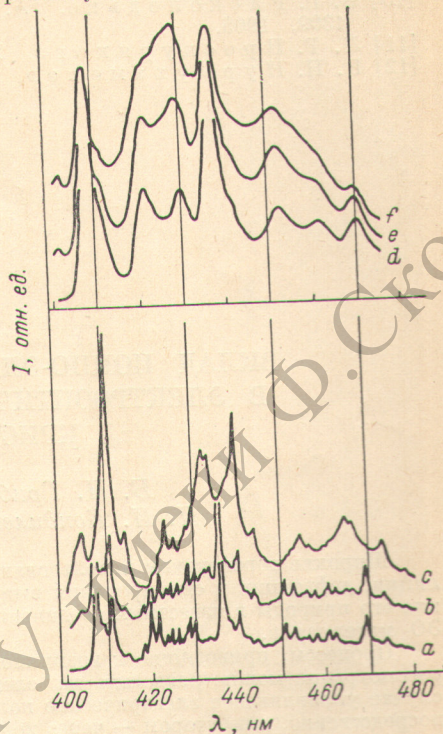
Изучение спектров возбуждения сенсibilизованной флуоресценции показало, что в передаче энергии участвуют не все центры антрацена, а лишь два — Ia и IIa, причем их вклад в передачу энергии возбуждения различным центрам дифениленоксида неодинаков: от Ia эффективнее перенос на IIIд, от IIa — на IIд.

Сенсibilизованный спектр флуоресценции дифениленоксида в спирте наблюдался лишь при концентрации 10^{-2} м/л и выше. Исследование сенсibilизованной флуоресценции дифениленоксида в н.-гептане проводилось в основном при концентрации 10^{-3} м/л. Более того, в н.-гептане удалось наблюдать ССФД и при концентрации порядка 10^{-5} м/л (во всех случаях соотношение числа молекул донора и акцептора было 1 : 1). Это оказалось возможным благодаря значительной неоднородности замороженного н.-парафинового раствора смеси.

Авторы выражают благодарность Н. М. Лукьянову за помощь в создании установки.

Литература

- [1] В. Л. Ермолаев. Усп. физ. наук, 80, 3, 1963.
- [2] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 68, 51, 1959; 71, 215, 1960; 77, 321, 1962; 80, 255, 1963.
- [3] В. К. Доброхотова, В. А. Кульчицкий, Ю. В. Набойкин. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 690, 1963.



Спектры флуоресценции дифениленоксида в н.-гептане (*a*, *b*, *c*) и этиловом спирте (*d*, *e*, *f*) при 77 К, полученные в чистом растворителе (*a*, *d*) и с добавлением в раствор антрацена.

e и *e* — при возбуждении в собственной полосе поглощения дифениленоксида, *c* и *f* — при возбуждении в полосе поглощения антрацена.

- [4] A. Rousset, R. Lochet, J. Sogaes. J. Phys. Radium., 24, 141, 1963.
 [5] Л. А. Климова, Г. П. Нерсесова. Ж. прикл. спектр., 2, 45, 1965.
 [6] В. И. Глядко́вский, Л. А. Климова, Г. П. Нерсесова. Опт. и спектр., 23, 407, 1967.
 [7] Л. А. Климова, Г. П. Нерсесова, Т. М. Наумова, А. И. Оглоблина, В. И. Глядко́вский. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1471, 1968.
 [8] Т. М. Наумова. Автореф. канд. дисс., М., 1969.
 [9] В. Л. Ермолаев. Автореф. докт. дисс., Л., 1969.
 [10] В. Г. Раско́лодько, А. Н. Фа́йдыш. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1309, 1965.
 [11] Л. Г. Проскура́кова, Г. В. Гобов. Опт. и спектр., 24, 411, 1968.
 [12] Р. Н. Нурмухаметов, Г. В. Гобов. Опт. и спектр., 18, 227, 1965.

Поступило в Редакцию 14 марта 1975 г.

УДК 548.0:535

ВКЛАД ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

r_{63} КРИСТАЛЛА KN_2PO_4

Б. Н. Гриб, В. А. Клименко,
 И. И. Кондиленко и П. А. Коротков

Широкие перспективы использования электрооптического (ЭО) эффекта для модуляции, дефлекции и свипирования вынужденного излучения стимулируют исследование его природы в известных соединениях с целью поиска новых высокоэффективных ЭО материалов.

Процессы, приводящие к возникновению ЭО эффекта в кристалле, для удобства рассмотрения можно разделить на электронные и ионно-электронные [1]. В первом случае управляющее электрическое поле изменяет электронную поляризуемость непосредственно, а во втором — через ионы решетки. По оценкам авторов [1], электронные и ионно-электронные процессы дают одинаковые вклады в ЭО коэффициент r_{63} кристалла KN_2PO_4 (KDP). Величину второго вклада, чему и посвящена настоящая работа, можно определить, исследуя спектры ИК и КР кристалла.

Согласно работе [2], выражение для ионно-электронного вклада в ЭО коэффициент кристалла имеет вид

$$r_{ijk}^{n-s} = (\epsilon_0 n_i^2 n_j^2)^{-1} \left\{ \pm \left(\epsilon_0 \sum_m \Delta K_{km} S_{ijk} m / \sigma_m \right) \right\}^{1/2} \quad (1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, n_i и n_j — главные показатели преломления кристалла, ΔK_{km} — вклад моды с волновым вектором \mathbf{K} и частотой ω^m в действительную часть низкочастотной (радиодиапазон) диэлектрической проницаемости кристалла — $\epsilon'_{\text{вч}}$; S_{ijk} — эффективность комбинационного рассеяния на m -й моде с единицы длины кристалла в единицу телесного угла, $\sigma_m = \hbar \omega_m \omega_s^4 (g^m + 1) n_s / 32 \pi^2 \epsilon_0^2 c^4 n_p$, где в свою очередь n_s и n_p — показатели преломления рассеянной и падающей волн, ω_s и ω_m — угловые частоты рассеянного света и m -й моды кристалла соответственно, g^m — фактор населенности Бозе.

Отличными от нуля компонентами тензора КР кристалла KDP (симметрия D_{2d}) являются: $S_{xyz} = S_{63}$; $S_{zyx} = S_{41} = S_{xyx} = S_{52}$. Мы ограничились определением коэффициента r_{63} , который с учетом (1) равен

$$r_{63} = (\epsilon_0 n_0^4)^{-1} \left[\pm \left(\epsilon_0 \sum_m \frac{\Delta K_{zm} S_{xyz}}{\sigma_m} \right)^{1/2} \right]. \quad (2)$$

Согласно дисперсионным соотношениям, вклад каждой моды кристалла с волновым вектором, направленным вдоль оси z в $\epsilon'_{\text{вч}}$, определяется выражением

$$\Delta K_{zm} = \frac{2}{\pi} \frac{\epsilon''_z(\nu_m)}{\nu_m} \Delta \nu_m, \quad (3)$$

где $\epsilon''_z(\nu_m)$ — значение мнимой части диэлектрической проницаемости кристалла на частоте ν_m , соответствующей центру m -й полосы, $\Delta \nu_m$ — полуширина этой полосы.