

указывает на правильность предположения об образовании комплекса во флуоресцентном состоянии с катионом гетероцикла. С другой стороны, данные таблицы указывают на увеличение энергии сродства в ряду N-этилпиридиний- PuEt^+ , пиридиний, хинолиний, акридиний, т. е. увеличение размеров π -электронной системы, к которой присоединяется протон, приводит к росту энергии сродства к электрону.

Изложенные выше результаты свидетельствуют о том, что катионы азотных гетероциклов являются сильными акцепторами электронов, которые способны эффективно тушить флуоресценцию ароматических углеводородов. Для того чтобы выяснить, происходит ли перенос при взаимодействии π -систем или при этом существенную роль могут играть какие-либо активные центры, было проверено влияние хлористого пиридиния на флуоресценцию спиртовых растворов замещенных нафталина: 2-нафтола, его метилового эфира, 2-нафтойной кислоты при комнатной температуре. Во всех парах наблюдалось тушение флуоресценции со следующими константами (константы Штерн-Фольмера): 2-нафтол — 42 M^{-1} , его метиловый эфир — 31 M^{-1} , 2-нафтойная кислота — 36 M^{-1} . Эти три молекулы имеют общее ароматическое ядро (нафталиновое) и различные функциональные группы (заместители), которые в возбужденном состоянии проявляют по отношению к ядру либо электронодонорные (ОН, OCH_3), либо электроакцепторные свойства (COOH). Тем не менее, несмотря на различия в электронной плотности на заместителях во флуоресцентном состоянии, константы тушения хлористым пиридинием близки для этих молекул. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что образование КПЗ для исследованных систем происходит при взаимодействии непосредственно π -систем.

Очевидно, что катионы азотных гетероциклов еще эффективнее должны тушить ароматические молекулы с донорными заместителями, каковыми являются группы, от которых ушел протон: $-\text{NH}^-$, $-\text{O}^-$, $> \text{N}$ и др.

В то же время отсутствие тушения флуоресценции в присутствии анилина и триэтиламина, по нашему мнению, обусловлено их меньшей энергией сродства к электрону (в анилине из-за отсутствия сопряжения группы $-\text{NH}_2$ с бензольным кольцом).¹ Можно предположить, что аналогичное явление существует и для комплексов с Н-связью. Это предположение было проверено нами на примере комплекса N,N-диметил- α -нафтиламина с фенолом. Действительно, в растворе толуола при комнатной температуре тушения флуоресценции N,N-диметил- α -нафтиламина не наблюдалось, несмотря на то что при больших концентрациях фенола (1 M) спектр испытывает красный сдвиг (18 нм). Этот комплекс служит примером нарушения сопряжения функциональной группы ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) с π -системой (нафталинового ядра) при образовании Н-связи, что служит причиной отсутствия тушения.

Все полученные данные подтверждают высказанное нами в работе [4] предположение о том, что перенос протона в комплексе с Н-связью сопровождается образованием электронодонорноакцепторной пары с последующим переносом электрона. Скорость процесса тунелирования протона сквозь потенциальный барьер Н-связи, согласно [6], составляет в зависимости от формы и величины барьера $10^7 \div 10^{13} \text{ сек.}^{-1}$, что достаточно для объяснения отсутствия флуоресценции в комплексе с Н-связью.

Литература

- [1] A. Weller. «Progress in Reaction Kinetic», ed. Porter G., 1, 3, 1961.
- [2] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических молекул. Изд. «Химия», М., 1970.
- [3] N. Mataga. Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 487, 1957.
- [4] В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. Опт. и спектр., 32, 831, 1972.
- [5] Т. М. Вэмбер. ДАН СССР, 147, 123, 1962.
- [6] M. Itoh. Bull. Phys. Soc. Japan., 34, 736, 1967.

Поступило в Редакцию 16 мая 1972 г.

УДК 535.33+533.9

СПЕКТР ДВУХФОТОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА ЭЛЕКТРОНАХ ПЛАЗМЫ

В. А. Журавлев и Г. Д. Петров

Ранее [1-3] при рассмотрении явления рассеяния лазерного излучения на электронах плазмы исходили из того, что в каждом акте принимает участие два фотона (один поглощается, один излучается.) При достижимых в настоящее время потоках световой энергии заметную роль может играть двухфотонное рассеяние (два фотона поглощаются, один излучается). Анализу некоторых характеристик такого рассеяния в плазме и посвящена настоящая работа.

¹ На факт отсутствия тушения флуоресценции антрацена анилином указывалось ранее в работе [5].

Пусть на плазменный объем падает плоская поляризованная по кругу волна с частотой ω_0 . (Здесь и далее принимается система единиц с $\hbar = c = 1$). Обозначим угол рассеяния через θ . Вектор скорости электрона ($|v| = v$) составляет с волновыми векторами падающей и рассеянной волн соответственно углы θ_1 и θ_2 . Введем параметр $X = ea/m$ [4], где e, m — соответственно заряд и масса электрона, a — амплитуда потенциала поля падающей волны. Существующие в настоящее время лазеры позволяют реализовать $X \sim 0.1 - 0.2$ [5]. Пренебрегая относительно 1 величинами порядка X^2 и $\omega_0/m \leq 10^{-5}$, из выражений (9'), (9'') работы [4] после некоторых преобразований находим дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma^{(s)}/d\omega$ для однофотонного ($s = 1$) и двухфотонного ($s = 2$) процессов

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\omega} = \frac{r_0^2}{2} \frac{\vartheta_1^2}{\vartheta_2^4} (1 + \cos^2 \theta') \delta\left(\omega - \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}\right), \quad (1)$$

$$\frac{d\sigma^{(2)}}{d\omega} = \frac{r_0^2 X^2}{2} \frac{\vartheta_1^2}{\vartheta_2^2} \sin^2 \theta' (1 + \cos^2 \theta') \delta\left(\omega - \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}\right). \quad (2)$$

Здесь $r_0 = e^2/4\pi m$ — радиус электрона, $\vartheta_j \equiv 1 - v \cos \theta_j$ ($j = 1, 2$), θ' — угол рассеяния в системе координат в среднем покоящегося электрона, $\cos \theta' = (1 - \vartheta^2) \times \times (1 - \cos \theta) \vartheta_1^{-1} \vartheta_2^{-1}$, $\delta(\omega - \vartheta_1/\vartheta_2)$ — дельта-функция, $\omega = \omega_s/s\omega_0$, ω_s — частота рассеянного излучения.

При сделанных ранее предположениях из законов сохранения энергии и импульса находим

$$\omega_s = s\omega_0 \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}. \quad (3)$$

Уравнения (1) и (2) можно также представить в виде

$$\frac{d\sigma^{(s)}}{d\omega} = \frac{r_0^2}{2} \sum_{p=0}^4 b_{sp} \vartheta_1^{-2(p+1)} \delta\left(\omega - \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}\right), \quad (4)$$

где

$$b_{sp} = a_{sp} (1 - v^2)^{p+1} (1 - \cos \theta)^p \omega^{p+1},$$

$a_{sp} = \begin{pmatrix} 2 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4X^2 & -6X^2 & 4X^2 & -X^2 \end{pmatrix}$ — коэффициенты в разложении сечения $\sigma^{(s)}$ по степеням ϑ_1^2 .

Если $|k - k'| r_D \gg 1$ (где k, k' — волновые векторы соответственно падающего и рассеянного излучения, а r_D — дебаевский радиус), то рассеяние некогерентно [1]. Спектр некогерентно рассеянного плазмой излучения может быть найден усреднением [3] нормированной к единице релятивистской функции распределения электронов $f(v)$ [6]

$$\frac{d}{d\omega} S^{(s)}(\theta, \omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^1 f(v) dv \int_{4\pi} \frac{d\sigma^{(s)}}{d\omega} d\Omega, \quad (5)$$

где

$$f(v) = \frac{av^2 \exp\{-a(1-v^2)^{-1/2}\}}{K_2(a)(1-v^2)^{3/2}},$$

T — температура электронов, $a = m/T$, $K_2(a)$ — функция Макдональда второго порядка.

При изотропной функции распределения $f(v)$ усреднение, как и в [3], сводится к вычислению интеграла

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\omega} S^{(s)}(\theta, \omega) &= \frac{r_0^2}{4\pi} \sum_{p=0}^4 \int_0^1 b_{sp} f(v) dv \int_0^\pi \vartheta_1^{-2(p+1)} \sin \theta_1 d\theta_1 \times \\ &\times \int_{|\theta-\theta_1|}^{\pi-|\theta-\theta_1|} \frac{\delta\left(\omega - \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}\right) \sin \theta_2 d\theta_2}{\sqrt{[\cos \theta_2 - \cos(\theta_1 + \theta)] [\cos(\theta_1 - \theta) - \cos \theta_2]}}. \end{aligned} \quad (6)$$

После преобразований (6) сводится к следующему выражению:

$$\frac{d}{d\omega} S^{(s)}(\theta, \omega) = \frac{r_0^2 a \omega^2}{8K_2(a) \pi \sin^2 \theta/2} \sum_{p=0}^4 \sum_{k=1}^{p+1} d_{kp}^{(s)} D_{kp}, \quad (7)$$

где

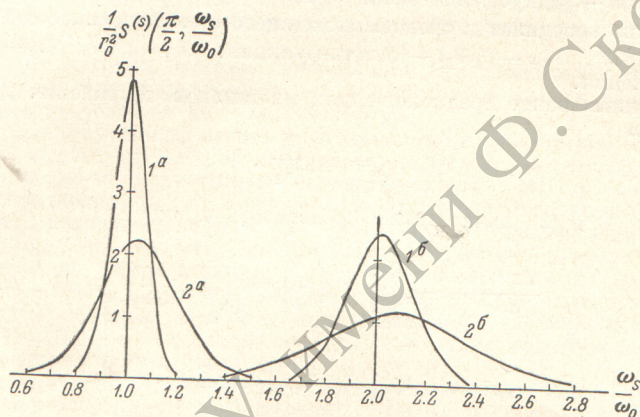
$$D_{kp} = \int_1^{\infty} \frac{(x^2 - 1)^{k-1} \exp\left\{-\frac{\alpha}{x} X\right\} X}{(X^2 + \gamma^2)^{p+k-1/2}} dX, \quad (8)$$

$$d_{kp}^{(s)} = 2^p a_{sp} C_{pk} \gamma^{2(k-1)},$$

$$x^2 = \frac{4\omega \sin^2 \theta/2}{1 - 2\omega \cos \theta + \omega^2}, \quad \gamma^2 = x^2 \operatorname{ctg}^2 \theta/2,$$

$$C_{pk} = \frac{1}{[(2p)! (k-1)!]} (2p - 2k + 2)!! |2p + 2k - 3|!!,$$

$\binom{p}{k-1}$ — биномиальные коэффициенты.



Спектр плотности рассеянного под углом $\Theta = \pi/2$ излучения при $T=1$ кэВ (1) и $T=5$ кэВ (2). Однофотонное рассеяние — кривые 1^a , 2^a , двухфотонные — 1^b , 2^b .

При $s=1$, $p=0$ и переходе от круговой к плоской поляризации (7) совпадает с полученным ранее [3] выражением для дифференциального сечения. При $\alpha/x \gg 1$, т. е. если

$$T \ll m \frac{1 - 2\omega \cos \theta + \omega^2}{4\omega \sin^2 \theta/2}, \quad (9)$$

асимптотическое значение (8) равно

$$D_{kp} \approx \frac{2^k (k-1)! \exp\left\{-\frac{\alpha}{x}\right\}}{\left(\frac{\alpha}{x}\right)^k (1+\gamma^2)^{p+k-1/2}} \left[1 + \frac{k}{\left(\frac{\alpha}{x}\right)} \left(\frac{k+1}{2} - \frac{2p+2k-1}{1+\gamma^2}\right)\right]. \quad (10)$$

Как видно из (10), $D_{kp} \ll D_{1p}$. Тогда из (7), (10)

$$\frac{d}{d\omega} S^{(s)}_{\vec{k}}(\theta, \omega) = \frac{r_0^2 \alpha \omega^2 \exp\left\{-\frac{\alpha}{x}\right\}}{8K^2(\alpha) \sin^2 \theta/2 \sqrt{1+\gamma^2}} \sum_{p=0}^4 2^p \frac{a_{sp}}{(1+\gamma^2)^p}. \quad (11)$$

Выражение (11) описывает спектральную плотность излучения, рассеянного в телесном угле $d\omega$ по направлению θ для одно- ($s=1$) и двухфотонного ($s=2$) процесса.

На рисунке приведены вычисленные по (11) для $T=1$ и 5 кэВ спектры одно- и двухфотонного рассеяния. Масштаб по оси ординат для двухфотонного рассеяния увеличен в X^{-2} раз. Видно, что спектр двухфотонного рассеяния существенно шире спектра однофотонного, а величина сдвига максимума спектральной плотности вдвое больше. Угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения при низких ($T \approx 1$ кэВ) температурах описывается для однофотонного рассеяния функцией $1 + \cos^2 \theta$, а для двухфотонного — $\sin^2 \theta (1 + \cos^2 \theta)$, получаемыми непосредственно из (11).

При использовании неодимового лазера ($\lambda = 1.06$ мкм) спектр двухфотонного рассеяния лежит в сине-зеленой области, что облегчает обнаружение эффекта.

- [1] E. E. Salpeter. Phys. Rev., 120, 1528, 1960.
 [2] J. Ward, R. E. Pechaser, A. W. Trivelpiece. Phys. Rev. A, 3, 1721, 1971.
 [3] В. А. Журавлев, Г. Д. Петров. Опт. и спектр., 33, 36, 1972.
 [4] Н. Б. Нарожный, А. И. Никишов, В. И. Ритус. ЖЭТФ, 47, 931, 1964.
 [5] Н. Г. Басов, П. Г. Крюков, Ю. В. Сенатский, С. В. Чекалин. ЖЭТФ, 57, 1175, 1969.
 [6] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, М., 1964.

Поступило в Редакцию 23 июня 1972 г.

УДК 535.33+535.36

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТ ДЕПОЛЯРИЗОВАННОГО РАССЕЯННОГО СВЕТА В ХИНОЛИНЕ

Л. А. Зубков и Н. Б. Рождественская

В последние годы деполаризованное рассеяние света от неассоциированных молекулярных жидкостей с сильно анизотропными молекулами стало предметом широкого обсуждения. При изучении формы линии деполаризованного рассеяния было обнаружено, что контур линии может быть представлен двумя дисперсионными контурами: узким (с острым максимумом), так называемым диффузионным, и широким (с пологим максимумом), которые характеризуют различные релаксационные процессы с временами τ_d и τ_b [1, 2].

Если плоскости поляризации падающего и рассеянного света совпадают с плоскостью рассеяния (I_{xy} -компонента), в деполаризованном рассеянии наблюдаются два небольших пика на частоте Мандельштама—Бриллюэна [4]. В случае, когда плоскость поляризации падающего света перпендикулярна, а плоскость поляризации рассеянного света параллельна плоскости рассеяния (I_{xx} -компонента), было обнаружено экспериментально [3, 4] предсказанное Леонтовичем [6] расщепление I_{xx} -компоненты, т. е. провал на нулевой частоте.

В литературе существует много попыток теоретического объяснения тонкой структуры деполаризованной компоненты I_{xx} . Наряду с феноменологическими теориями [5-8], появилось много работ, где развиваются молекулярные теории деполаризованного рассеяния с использованием временно зависящих авто-корреляционных функций для описания кинетики флуктуаций в жидкости [9-12]. Причина возникновения широкого фона (с временем релаксации τ_b) до сих пор остается невыясненной.

Определение времени релаксации по полуширине диффузионного контура в I_{xx} и I_{xy} -компонентах приводит к разным величинам для τ_d . Различие между спектрами I_{xx} - и I_{yx} -компонент должно выражаться только в существовании провала на нулевой частоте в первой компоненте; величина τ_d , определяемая из полуширины, должна быть одной и той же, так как за появление I_{xx} и I_{yx} -компонент ответствен один и тот же релаксационный процесс. Поэтому представляло интерес исследовать подробно особенности контура линии I_{xx} (ω).

Для этой цели была собрана установка высокой разрешающей силы с фотоэлектрической регистрацией методом сканирования давлением спектров эталона Фабри—Перо.

Измерения были проведены в хинолине, где отчетливо наблюдается тонкая структура. Типичный спектр представлен на рис. 1. Данные по измерению полуширины I_{xx} - и I_{xy} -компонент при различных температурах приведены в таблице. Измерения относятся к области дисперсии 1.66 см⁻¹. Полуширина определялась методом последовательных приближений [13], полуширина аппаратной функции, представляющей свертку контуров возбуждающей линии и спектрального прибора, описывается функцией Фойгта [14], в нашем случае $\Delta\nu=0.016$ см⁻¹.

Из таблицы видно, что для всех температур $\Delta\nu_{xx} > \Delta\nu_{yx}$. Для того чтобы правильно определить величину $\Delta\nu_{xx}$, необходимо проверить, в какой области частот экспериментальный контур I_{xx} -компоненты отличается от лорентциана. График зависимости $1/I$ от $(\Delta\nu)^2$ показывает, что в I_{xx} (ν)-компоненте отклонение от дисперсионного закона ока-

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta\nu_{xx},$ см ⁻¹	$\Delta\nu_{yx},$ см ⁻¹	$\tau_{yx} \cdot 10^{12},$ сек.
11	0.124	0.108	54
26	0.171	0.155	35
49.5	0.260	0.240	23
69	0.380	0.360	15