

соответствие формул (1), (2) и (3) с опытом достигается лишь для центральной части линии рассеяния, однако по мере удаления от центра расчет и опыт все больше и больше различаются. В дальнейшем расчеты проводились только по формулам (1), (2) и (10). Из рис. 1 видно, что спектр рассеяния (истинный контур) представляет собой линию без тонкой структуры, она и не наблюдается в экспериментальном контуре линии рассеяния.

С повышением температуры линия рассеяния претерпевает уширение. Уширяются I_{VH} - и I_{HH} -компоненты. При 50° С полуширина линии I_{HH} -компоненты составляет величину 0.04 см⁻¹, при 100° С — 0.12 см⁻¹. Видоизменяется и форма контура линии рассеяния I_{VH} -компоненты. Для всех изученных температур были проведены расчеты I_{VH} -компонент и во всех случаях наблюдается удовлетворительное согласие между наблюдаемым контуром и сверткой. На рис. 1 приведен вид истинного контура при температурах 50 и 100° С, рассчитанный для случая наилучшего соответствия свертки и наблюдаемого контура. Из этого рисунка видно, что по мере уменьшения $k^2\eta/\rho\Gamma_0$ все более и более четко выявляется тонкая структура в крыле линии рассеяния. Однако аппаратный контур оказывает сильное влияние на разрешение тонкой структуры крыла. В нашем случае ширина аппаратной функции была достаточно большой (0.03 см⁻¹), и поэтому даже при 100° С, когда в истинном контуре существует довольно сильный провал, тонкая структура в видимом контуре отчетливо не проявляется.

По уширению I_{HH} -компоненты нами определены времена релаксации анизотропии для молекулы трикрезилфосфата при 20° С $\tau=550$ пс, при 50° С $\tau=260$ пс и при 100° С $\tau=90$ пс. Температурная зависимость времени релаксации дает для энергии активации значение 4.7 ккал/моль. Любопытно привести сравнение этих величин с данными дисперсии электромагнитных волн при комнатной температуре. $\tau_d=800$ пс, $U_d=8$ ккал/моль.¹ Сложное строение жидкости и сложная форма молекул является, по-видимому, причиной плохого соответствия результатов двух методов.

К числу переохлаждаемых жидкостей относится также парабромфенол. Для этого вещества форма контура линии рассеяния также была изучена в переохлажденном состоянии в интервале температур от 20 до 60° С. Для данного вещества параметр $k^2\eta/\rho\Gamma_0$ в этом интервале температур меняется в пределах от 13.0 до 0.61. Результаты опыта для этой жидкости были проанализированы в терминах теории Цей и Кивельсона с помощью ЭВМ. Как и в случае трикрезилфосфата, наблюдается постепенное видоизменение формы крыла линии рассеяния (компоненты I_{VH}) от узкой линии без провала в центре до сложной формы крыла с провалом в центре линии рассеяния.

Кинетика изменения формы крыла с изменением температуры представлена на рис. 2. В случае парабромфенола расстояние между компонентами дублета крыла при 60° С достаточно большое и при использованной ширине аппаратного контура компоненты структуры в видимом контуре разрешаются. На рис. 2 приведен вид контура линии рассеяния парабромфенола при 60° С, где точками нанесен рассчитанный спектр рассеяния. Как видно, наблюдается хорошее соответствие свертки и наблюдаемого контура. По уширению I_{HH} -компоненты определены величины времени релаксации анизотропии и энергии активации. Значение энергии активации $U_c=5.2$ ккал/моль.

Литература

- [1] D. Kivelson, T. Keyes. J. Chem. Phys., 56, 1876, 1972.
- [2] S.-J. Tsay, D. I. Kivelson. J. Mol. Phys., 29, 1, 1975.
- [3] А. Ф. Костко, Н. Б. Рождественская. В сб. докл. I Всесоюз. симп. по акустооптической спектроскопии, 80. Ташкент, 1976.
- [4] И. П. Клейнер, Ф. Х. Тухватуллин, А. К. Атаходжаев. ДАН УзССР, 8, 28, 1975.

Поступило в Редакцию 1 сентября 1977 г.

УДК 535.34.01

КОЭФФИЦИЕНТ ЭКСТИНКЦИИ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

Н. А. Немов

Согласно оценке, произведенной в работах Кузьмина [1], эффекты многократного рассеяния вблизи критической точки становятся существенными при $\tau \lesssim 10^{-9}$, где $\tau=(T-T_c)/T_c$.

Нами показано, что учет затухания электромагнитных волн меняет поведение рассеивающей среды в области малых τ . Получено выражение для предельного значения коэффициента экстинкции h в критической точке.

¹ Значения τ_d и U_d получены Х. Т. Туракуловым.

Уравнение для поляризационного оператора электромагнитного поля Π имеет вид [2].

$$\Pi = \text{[diagram 1]} + \text{[diagram 2]} + \text{[diagram 3]} + \dots \quad (1)$$

Здесь сплошная линия обозначает функцию Грина D электромагнитного поля, а вершина с n волнистыми линиями соответствует неприводимой корреляционной функции плотности n -го порядка [3]. Жирные точки изображают взаимодействие света с веществом; их число определяет порядок диаграммы. Совокупность диаграмм в уравнении (1) обозначим посредством Π_n .

В области $kr_c \gg 1$, где k — волновой вектор распространяющейся волны, r_c — корреляционный радиус, существенны два параметра обрезания r_c и \hbar^{-1} . Оценки, аналогичные проделанным в [1], дают

$$\frac{\Pi_{n+1}}{\Pi_n} \sim (\alpha\rho) (ka)^{1/2} (kd)^{1/2} \equiv x. \quad (2)$$

Здесь α — поляризуемость, ρ — плотность, a — межатомное расстояние, $d = \min\{r_c; \hbar^{-1}\}$. Отметим, что результаты работы [1] получены для $d=r_c$ (т. е. для случая $r_c \ll \hbar^{-1}$).

Из условия $x \ll 1$, полагая $ka \sim 10^{-3}$, $\alpha\rho \sim 5 \cdot 10^{-2}$, для параметра обрезания получим оценку $d \ll 10$ см. В этом случае в уравнении (1) достаточно ограничиться первыми членами разложения

$$\Pi^{ij}(\mathbf{k}) = \alpha\rho\delta^{ij} + \alpha^2 \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} D^{ij}(\mathbf{r}) G_2(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3)$$

$G_2(\mathbf{r}) = \ll \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \gg$ — неприводимая корреляционная функция плотности. При $r_c \gg \hbar^{-1}$ исчезает зависимость Π от температуры. Критическое значение коэффициента экстинкции определяется уравнением

$$\hbar c = -k\gamma \ln \frac{\hbar c}{k}, \quad \gamma = 2\pi a^2 k \frac{T_c}{c}, \quad (4)$$

где c — коэффициент перед градиентным членом в разложении Ландау для свободной энергии. С учетом того, что коэффициент перед логарифмом в формуле (4) мал, получим с логарифмической точностью $\hbar c = -k\gamma \ln \gamma$. Отсюда следует оценка $\hbar c^{-1} \sim 0.1$ см в области температур $\tau \ll 10^{-9}$.

Таким образом, во всей окрестности критической точки при $kr_c \gg 1$ главный вклад в эффекты распространения и рассеяния электромагнитных волн вносят парные корреляции.

Автор благодарен А. З. Паташинскому за постоянное внимание к работе, В. М. Набутовскому и Е. В. Холопову за полезные обсуждения.

Литература

- [1] В. Л. Кузьмин. Опт. и спектр., 38, 745, 1975; 39, 546, 1975; 40, 552, 1976.
 [2] А. Х. Найфэ. Методы возмущений. «Мир», М., 1976.
 [3] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. «Наука», М., 1975.

Поступило в Редакцию 4 октября 1977 г.

УДК 535.372 : 548.0

НЕЛИНЕЙНОЕ ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В СМЕШАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

П. Г. Филиппов, В. А. Бендерский и В. Х. Брикентштейн

При высоких концентрациях экситонов в молекулярных кристаллах возникает ряд нелинейных процессов, связанных с передачей энергии на электронно-возбужденные состояния, — бимолекулярная рекомбинация экситонов, обусловленная возбуждением из нижнего экситонного состояния S_1 в высшее вибронное S_2 за счет передачи энергии второго экситона [1-3]; обнаруженная в [4] флуоресценция матрицы при двухступенчатой оптической накачке примеси связана с передачей энергии с высших возбужденных синглетных уровней примеси на экситоны. Возможен еще один процесс