

где  $k^{III}$  — константа скорости процесса трехчастичной фоторекомбинации атомов хлора. Константа  $k^{III}$  нами оценивалась по формуле (4), используя измеренные значения абсолютной интенсивности излучения  $I$  и определенные расчетным путем концентрации атомов хлора при данной температуре. Для двух случаев, приведенных на рис. 1,  $k^{III} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3/\text{с}$  при  $T = 1500 \text{ К}$  и  $k^{III} = 1.5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3/\text{с}$  при  $T = 960 \text{ К}$ . Полученные нами оценки удовлетворительно согласуются с вычисленными теоретически в работах [2, 3].

Результаты по зависимости пространственного распределения свечения хлора вдоль координаты сопла (рис. 2) можно пояснить следующим образом. Во-первых, более быстрый спад интегральной интенсивности (кривая б), чем ее инфракрасная составляющая (кривая а), при расстояниях от критического сечения, меньших 5 мм, вызван уменьшением удельного вклада в коротковолновой области двухчастичного механизма фоторекомбинации в  $^1\Pi_{1u}$ -состояние хлора, скорость которого экспоненциально уменьшается при уменьшении температуры [3]. Во-вторых, немонотонный характер падения интенсивности излучения вдоль координаты сверхзвуковой струи хлора возможно вызван конкуренцией двух факторов, по-разному определяющих величину интенсивности рекомбинационного излучения. Это — монотонное падение плотности атомов хлора в сопле, предопределяющее падение интенсивности излучения при данной температуре и отрицательная температурная зависимость константы скорости процесса трехчастичной фоторекомбинации, приводящая к увеличению интенсивности излучения при понижении температуры. Заметим, однако, что количественная интерпретация требует дальнейшего теоретического и экспериментального изучения неравновесно протекающих физико-химических процессов в хлоре, сопровождающихся излучением света.

#### Литература

- [1] Т. Каррингтон, Д. Гарвин. В сб.: Возбужденные частицы в химической кинетике, 123. «Мир», М., 1973.
- [2] А. С. Башкин, А. Н. Ораевский. Квант. электрон., 3, 29, 1976.
- [3] Г. Д. Курманалиева, Г. В. Шляпников, И. П. Шматов. Опт. и спектр., 46, 850, 1979.
- [4] Н. С. Белокриницкий, Л. А. Кернажицкий, Н. Д. Курмей, В. И. Романенко, М. Т. Шпак. ДАН УССР, сер. А, 1003, 1978.
- [5] Н. С. Белокриницкий, Л. А. Кернажицкий, Н. Д. Курмей, М. Т. Шпак. УФЖ, 22, 493, 1977.

Поступило в Редакцию 11 марта 1980 г.

УДК 535.375 : 548.0

### ИЗМЕНЕНИЯ В СПЕКТРАХ КР КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

Б. А. Колесов, А. Е. Семёнов и Е. В. Черкасов

При освещении кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$  светом в них происходит локальное обратное изменение показателя преломления, так называемое оптическое повреждение (ОП). Для указанных кристаллов ОП начинает появляться при длине волны меньше 800 нм и значительно увеличивается при длине волны меньше 500 нм, повреждение вблизи пика  $\lambda = 415 \text{ нм}$  примерно в 10 раз больше, чем для  $\lambda = 632.8 \text{ нм}$  [1]. Нами были проведены измерения поляризованных спектров КР кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$  в зависимости от длины волны возбуждающего света с целью установления кор-



реляций между ОП, которое вызывается возбуждающим спектр лучом лазера, и возможными изменениями спектров КР.

Были изучены спектры монокристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$  с концентрацией железа  $C_{\text{Fe}}=0.005; 0.05$  вес.%. Чувствительность к ОП кристаллов с концентрацией  $C=0.05$  вес.% на порядок выше, чем для  $C=0.005$  вес.% [2]. Кристаллы ориентировались с помощью рентгеноструктурного анализа и имели размеры  $8 \times 8 \times 8$  мм. Ос  $z$  совпадала соптической осью  $c$ ,  $x$  перпендикулярна к плоскости скольжения,  $y$  перпендикулярна  $z$  и  $x$ .

Для возбуждения спектров использовались следующие лазеры He—Cd ( $\lambda_0=441.6$  нм), He—Ne ( $\lambda_0=632.8$  нм), АИГ:  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\lambda_0=1060.0$  нм). Для регистрации спектров применялся спектрометр ДФС-24, рассеянный свет регистрировался под углом  $90^\circ$  к падающему. При получении спектров, возбуждаемых ИК лазером, стандартная установка ДФС-24 была несколько изменена, использовался охлаждаемый ФЭУ-83 с регистрацией «счет фотонов».

Рассмотрены следующие геометрии рассеяния  $x(zz)y$ ,  $z(xz)y$ ,  $x(zx)y$ ,  $z(yu)x$ , в которых наблюдались поперечные оптические фононы  $A_1(TO)$  симметрии  $A_1$ , поперечные оптические фононы  $E(TO)$  симметрии  $E$ , продольные и поперечные фононы  $(LO, TO)$  симметрии  $E$ , квазипродольные и квазипоперечные  $(qLO, qTO)$  смешанной симметрии  $(A_1+E)$  соответственно.

При измерениях поляризованных спектров КР кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$  в зависимости от длины волны возбуждающего излучения наблюдается значительное увеличение интенсивностей линий, соответствующих  $E(LO)$  фононам, при увеличении длины волны лазерного излучения (см. рисунок), причем возрастание интенсивностей линий  $E(LO)$  фононов для концентрации железа  $C=0.05$  больше, чем для  $C=0.005$ . Наиболее наглядно это проявляется для пар линий ( $\omega_{TO}=236 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{LO}=245 \text{ см}^{-1}$ ), ( $\omega_{TO}=261 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{LO}=271 \text{ см}^{-1}$ ) и ( $\omega_{TO}=580 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{LO}=628 \text{ см}^{-1}$ ). Перераспределения интенсивностей линий  $E(TO)$  и  $A_1(TO)$  фононов при этом не происходит. Установлено, что наблюдаемые изменения в спектрах нельзя объяснить различием поглощения на некоторых частотах в области спектра КР.

Согласно теории рассеяния Борна [3], интенсивность спектров КР зависит от частоты возбуждающего света как  $\omega_i^4$ . В наших измерениях эта зависимость, в общем, выполняется. Однако для линий, соответствующих  $LO$  фононам, наблюдается отклонение частотной зависимости величины интенсивности КР от закона  $\omega_i^4$ .

Указанные особенности КР в  $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$  связаны, по-видимому, с проявлением ОП, которое вызывается лазерным излучением, возбуждающим спектр, так как при уменьшении длины волны возбуждающего излучения и росте концентрации железа ОП растет. Таким образом, можно предположить, что ОП сопровождается такими изменениями в кристаллической решетке, которые приводят к уменьшению интенсивности  $LO$ -фононов.

Для интерпретации обнаруженного изменения интенсивностей линий  $LO$ -фононов в спектрах КР кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$  обратимся к результатам, полученным Джонстоном в [4], где эффективность сечения комбинационного рассеяния на  $LO$ -фононах дается уравнением

$$S_{ij, m}^{(LO)}/L\Omega = \sigma_m^{(LO)} \left[ \sum_{n=1}^{3N} \alpha_{ij, n} U_{nm} - 16 \sum_{\gamma, \beta} (\epsilon_{\infty}^{-1})^{\gamma\beta} \sum_{n=1}^{3N} Z_n^3 U_{nm} d_{\gamma, ij} \right]^2, \quad (1)$$

где  $S_{ij, m}^{(LO)}$  — относительная интенсивность рассеянного в телесный угол  $\Omega$  света с поляризацией вдоль оси  $j$  (падающий свет с частотой  $\omega_i$  имеет поляризацию вдоль  $i$ ) на  $m$ -й оптической моде. В рассматриваемом случае  $S_{ij, m}^{(LO)} = S_{zx, m}^{(LO)}$ ;  $\sigma_m^{(LO)} = \hbar(\omega_i - \omega_m^{(LO)})^4 (n_{LO} - 1) / 2\omega_m^{(LO)} c^4$ ;  $\alpha_{ij, n} = \partial \alpha_{ij} / \partial W_n^{(TO)}$  — производная тензора поляризуемости по смещениям, соответствующим  $n$ -м поперечным колебаниям;  $U_{nm}$  — матрица короткодействующего потенциала взаимодействия между ионами  $n$  и  $m$ ;  $Z_n^3$  —



эффективный заряд  $n$ -й моды в направлении  $\beta = x, y, z$ ;  $\hbar$  и  $c$  имеют обычные значения,  $n_{LO}$  — числа заполнения для  $LO$ -фононов,  $d_{\gamma,ij}$  — тензор генерации второй гармоники. Выполнимость этого уравнения показана на примере  $\text{LiNbO}_3$  [4].

Появление ОП в кристаллах  $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$  связано с перезарядкой ионов железа под действием лазерного излучения, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  переходят в  $\text{Fe}^{3+}$  [5].



Поляризованные спектры КР кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$  ( $C=0.05$  вес. %) в зависимости от длины волны возбуждающего света.

$\lambda_0$ , нм; 1 — 441.6, 2 — 632.8, 3 — 1060.0.

При этом будет происходить изменение эффективного заряда  $n$ -х продольных оптических мод, что приведет к изменению интенсивности КР на  $LO$ -фононах. Излучение ИК лазера не производит ОП [1], поэтому эффективный заряд  $Z_n^{\beta}$  не будет изменяться, в то время как действие на кристалл излучения с  $\lambda_0=441.6$  нм и  $\lambda_0=632.8$  нм приведет к возрастанию  $Z_n^{\beta}$ , причем, для  $\lambda_0=441.6$  нм в большей степени, а следовательно, и к уменьшению интенсивностей линий  $LO$ -фононов.

Из уравнения (1) можно рассчитать величины изменения эффективных зарядов оптических мод, что дает новую информацию об изменении микроструктуры кристаллов в процессе ОП.



## Литература

- [1] H. B. Serreze, R. B. Goldner. Appl. Phys. Lett., 22, 626, 1973.  
 [2] В. В. Воронов, Ю. С. Кузьминов, В. В. Осико. Квант. электрон., 3, 2101, 1976.  
 [3] М. Борн, Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллической решетки. ИЛ, М., 1958.  
 [4] W. D. Johnston. Phys. Rev. B., 1, 3494, 1970.  
 [5] M. G. Clark, F. J. Disalvo, A. M. Glass, G. E. Peterson. J. Chem. Phys., 59, 6209, 1973.

Поступило в Редакцию 17 марта 1980 г.

УДК 535.372.01

## ТЕОРИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ С УЧЕТОМ ОРИЕНТАЦИОННОГО ФАКТОРА

Е. Н. Бодунов

Хорошо известно, что концентрационная деполаризация флуоресценции вязких растворов молекул, имеющих невырожденное возбужденное состояние, обусловлена миграцией энергии возбуждения с первоначально возбужденных линейно поляризованным светом молекул на молекулы с другой ориентацией дипольных моментов переходов. Теория этого явления развивалась в ряде работ [1-4] при следующих предположениях. 1. Вращательная деполаризация и концентрационное тушение флуоресценции отсутствуют. 2. Перенос энергии между молекулами осуществляется по диполь-дипольному механизму с вероятностью  $P_{ij}$ , независящей от ориентаций дипольных моментов переходов молекул

$$P_{ij} = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6, \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — время жизни возбужденного состояния,  $R_0$  — критический радиус переноса энергии,  $R_{ij}$  — расстояние между молекулами  $i$  и  $j$ . 3. В анизотропию испускания  $\gamma$  дает вклад излучение только первоначально возбужденных молекул, поскольку излучение остальных молекул практически полностью деполаризовано [5]. Последнее предположение позволяет выразить  $\gamma$  через квантовый выход флуоресценции первоначально возбужденных молекул  $q_1$

$$r/r_0 = q_1/q. \quad (2)$$

Здесь  $r_0$  — анизотропия испускания при бесконечном разбавлении,  $q$  — суммарный квантовый выход флуоресценции.

Точное решение задачи в этих общих для всех теорий предположениях было получено методом Монте-Карло [6, 7]. Зависимость  $r/r_0$  от концентрации молекул  $c$  в интервале  $0 \leq c/c_0 \leq 10$  была аппроксимирована формулой ( $\gamma = c/c_0$ ,  $c_0 = (4\pi R_0^3/3)^{-1}$ )

$$\frac{r}{r_0} = \left\{ 1 + \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \gamma + 0.555\gamma^2 + 0.035\gamma^3 \right\}^{-1}. \quad (3)$$

В работе [8] была предпринята попытка учесть в теории концентрационной деполаризации флуоресценции зависимость вероятности  $P_{ij}$  от направлений в пространстве дипольных моментов переходов  $\mathbf{n}_i$  и  $\mathbf{n}_j$  взаимодействующих молекул. Как известно,

$$P_{ij} = \frac{\chi_{ij}^2}{\tau_0} \left( \frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6, \quad (4)$$