

лении устойчивость максимума 1.5 эв в сплавах Ni—Fe обеспечивается тем, что начальные состояния расположены гораздо ниже (~ 1 эв), а конечные — выше уровня Ферми [9–11]. Сдвиг же высокоэнергетического максимума при 4.7 эв в сплавах обусловлен тем, что при понижении уровня Ферми переходы типа $L'_1 \uparrow \rightarrow L_{32} \uparrow$ наступают при меньших энергиях фотонов (см., например, [9, 10]).

Литература

- [1] А. И. Головашкин, Е. Д. Доннер, И. С. Левченко, Г. П. Мотулевич. ЖЭТФ, 59, 1967, 1970.
- [2] D. A. Kiewit, J. O. Brittain. J. Appl. Phys., 41, 710, 1970.
- [3] И. И. Сасовская, М. М. Носков, Г. А. Болотин. Докл. симпозиума по электронной структуре переходных металлов и сплавов. Изд. «Наукова думка», Киев, 1970.
- [4] J. C. Phillips. J. Appl. Phys., 39, 755, 1968.
- [5] J. R. Beattie. Phil. Mag., 46, 235, 1955.
- [6] S. Roberts, Phys. Rev., 144, 104, 1959.
- [7] М. М. Кириллова. ЖЭТФ, 61, 336, 1971.
- [8] Г. А. Болотин, М. М. Кириллова, В. М. Маевский. ФММ, 27, 224, 1969.
- [9] J. W. D. Connolly. Phys. Rev., 159, 415, 1967.
- [10] E. I. Zornberg. Phys. Rev., B1, 244, 1970.
- [11] J. Hanus, J. Feinleib, W. J. Scouler. J. Appl. Phys., 39, 1272, 1968.
- [12] Г. С. Гринчик, В. С. Гущин. ЖЭТФ, 56, 1833, 1969.
- [13] G. C. Fletcher. Proc. Phys. Soc., London, A65, 192, 1952.
- [14] W. F. Krolkowski, W. E. Spicer. Phys. Rev., 185, 882, 1969.

Поступило в Редакцию 6 апреля 1973 г.

УДК 535.373.3

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СВЕЧЕНИЯ УРАНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. П. Абрамов и Н. А. Толстой

Люминесцентный механизм ураниловых соединений представлялся до сих пор сравнительно элементарным. Обширность экспериментальной информации уже давно стимулировала попытки цельной интерпретации свечения с помощью надлежащих спектроскопических моделей [1–3]. Несмотря на то что измерения релаксационных свойств свечения производились уже давно, теоретические модели мало использовали эти результаты, базируясь в основном на данных о спектрах свечения и поглощения. Это, очевидно, было связано с тем, что измерения времени затухания τ и поглощения, как правило, для интегрального свечения. При этом считалось бесспорным, что τ всех линий спектра свечения одинаково, иначе говоря, что все линии спектра испускаются из одного и того же возбужденного состояния [4]. Мы давно и неоднократно подчеркивали, что релаксационные измерения могут давать информацию первостепенной важности, если производить их не интегрально, а «спектрально» (см., например, [5, 6]). Получение подобных «релаксационных спектров» стало возможным, в частности, благодаря развитию метода тауметра [7]. В настоящей заметке излагаются предварительные результаты изучения релаксационных спектров ряда солей уранила при низких температурах.

Соединения уранила возбуждались импульсами (длительностью ≈ 10 нсек.) азотного лазера ($\lambda_{\text{возб.}} = 337$ мкм). Интенсивность возбуждения была достаточно слабой для того, чтобы исключить появление нелинейного тушения. Линии в спектре свечения выделялись монохроматором ДФС-12. Изучение свечения отдельных линий показало, что в каждом из соединений уранила при 4.2° К имеются линии с совершенно различной кинетикой: во-первых, линии, затухающие нормальным монотонным образом после прекращения короткого возбуждающего импульса (назовем их *N*-линиями); во-вторых, линии, разгорающиеся после окончания такого возбуждения, а затем затухающие (назовем их *A*-линиями, рис. 1). Наиболее коротковолновая линия спектра всегда относится к *N*-типу.

Наблюдаемые закономерности приводят к естественному предположению о том, что *N*- и *A*-линии обусловлены переходами из разных возбужденных состояний, между которыми происходит обмен энергией. При температуре 4.2° К эта передача идет только в одну сторону — от состояний с большей энергией, излучающих *N*-линии, к состояниям с меньшей энергией, ответственных за *A*-линии. При повышении температуры тепловая активация постепенно включает обратный переход *A* → *N*,

в результате чего состояния приходят в термическое равновесие, N -линии возрастают, а A -линии падают по интенсивности и релаксационный процесс становится единым и экспоненциальным по всему спектру. Действительно, все это удается наблюдать на опыте. Во многих случаях эти явления выражены достаточно резко. Например, в кристалле натрий уранилсульфата можно наблюдать возрастание головной линии спектра на порядок при повышении температуры от 4.2 до 20°K .

Указанные особенности релаксационного спектра ураниловых соединений могут наблюдаться и при обычном возбуждении свечения прямоугольными импульсами света с длительностью, достаточной для установления стационарного свечения (ксеноновая лампа ДКШС-120, форсируемая прямоугольными импульсами тока). При использовании обычного тауметра видно, что N -линии чисто экспоненциальны с одинаковым τ во всех колебательных группах спектра люминесценции. A -линии оказываются резко неэкспоненциальными, однако могут быть «спрямлены» при использовании для развертки двух последовательных тауметрирующих RC -цепей, имитирующих «экспоненциальное возбуждение экспоненциального центра». При этом τ экспоненциального возбуждения берется равным τ N -линий. «Истинное» τ , с которым затухают A -линии, во всех случаях превосходит τ N -линий. Следует, впрочем, заметить, что канал возбуждения A -линий через N -линии не является единственным. Анализ релаксации A -линий показывает, что они в некоторой степени возбуждаются и непосредственно светом. Из этого следует, что в спектре поглощения должны проявляться резонансные линии как N -, так и A -типа. На рис. 2

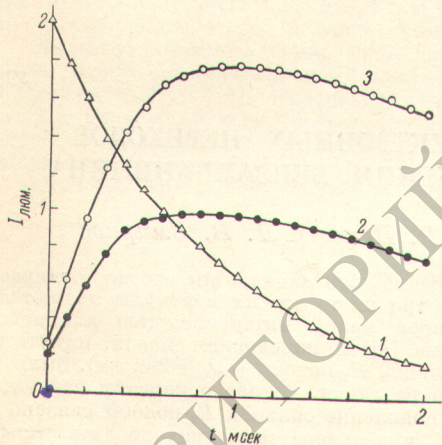


Рис. 1. Кинетика свечения линий головной группы аммоний-уранилпропионата при 4.2°K .

- 1 — линия типа N (4751 \AA , $\tau = 8.3 \cdot 10^{-4}$ сек.),
 2 — линия типа A (4754 \AA , $\tau \approx 4.0 \cdot 10^{-3}$ сек.),
 3 — линия типа A (4756 \AA , $\tau \approx 4.8 \cdot 10^{-3}$ сек.).
 Приведенные значения τ измерены методом тауметра при возбуждении прямоугольными импульсами.

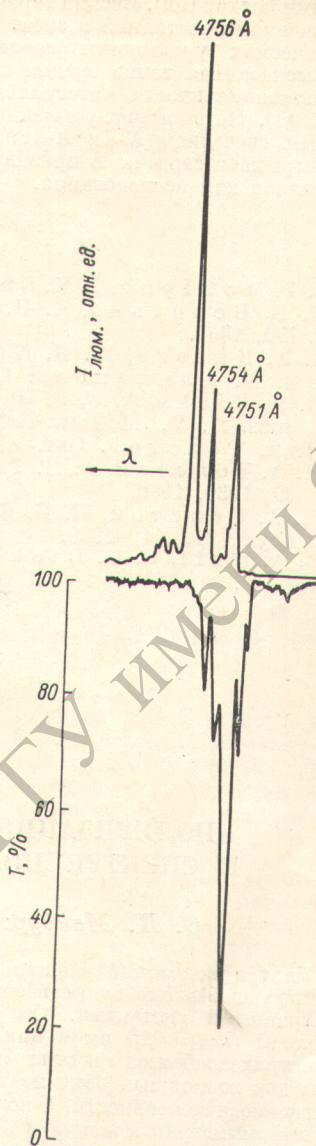


Рис. 2. Перекрывание линий головной группы аммоний-уранилпропионата при 4.2°K .

в качестве примера приведены спектры люминесценции и пропускания кристалла NH_4UO_2 -пропионата в области головной группы. Как видно, головным линиям как N -, так и A -типа отвечают резонансные линии поглощения. В других исследованных соединениях уранила наблюдается то же. Заметим, что интенсивность A -линий поглощения соизмерима с интенсивностью поглощения в N -линиях. Этот факт, а также большое различие в τ A - и N -линий, указывающее на значительно меньшую силу осциллятора A -линий, позволяет заключить, что свечение A -линий не связано с присутствием каких-либо малых примесей, а присуще основному веществу. (В настоящем сообщении мы не рассматриваем вопрос о спектроскопической природе состояний, ответственных за A - и N -линии, а описываем лишь основные феноменологические закономерности наблюдаемого явления).

Отметим, что совместное существование *N*- и *A*-линий присуще не каким-либо специально выбранным соединениям уранила, а наблюдалось нами на всех восьми бывших в нашем распоряжении кристаллах (сульфаты, пропионаты и хлориды с различными катионами). Весьма вероятно, что обнаруженное нами проявление нескольких возбужденных состояний в спектрах люминесценции является общим свойством кристаллических ураниловых соединений.

Высказанная точка зрения позволяет понять отмеченный Дике и Холлом факт неэкспоненциальности интегрального затухания некоторых хлоридов уранила при 4.2° К [8]. Не вызывает сомнения, что неэкспоненциальность была обусловлена совместным свечением *N*- и *A*-линий.

Выражаем сердечную признательность Ю. И. Красилову за предоставление ряда кристаллов для исследования.

Литература

- [1] S. P. McGlynn, J. K. Smith. *J. Mol. Spectr.*, **6**, 164, 1961.
- [2] Л. В. Володько, А. И. Комяк, Л. Е. Слепцов. *Опт. и спектр.*, **23**, 730, 1967.
- [3] В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. И. Бурков, В. А. Мадий, Э. М. Алиханова. *Опт. и спектр.*, **27**, 635, 1969.
- [4] G. H. Dieke, A. V. F. Duncan. *Spectroscopic Properties of Uranium Compounds*. N. Y., McGraw Comp., 1949.
- [5] Н. А. Толстой. *Опт. и спектр.*, **4**, 279, 1958.
- [6] Н. А. Толстой, А. М. Ткачук. *Опт. и спектр.*, **6**, 659, 1959; **15**, 698, 1963; **20**, 1030, 1966.
- [7] Н. А. Толстой, П. П. Феофилов. *ДАН СССР*, **58**, 359, 1947; *Усп. физ. наук*, **41**, 44, 1950.
- [8] L. A. Hall, G. H. Dieke. *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 1092, 1957.

Поступило в Редакцию 11 апреля 1973 г.

УДК 535.5

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ БЕНЗАЛЬАНИЛИНА

С. П. Майбуров, К. Р. Попов и Л. В. Смирнов

Ультрафиолетовый спектр поглощения бензальанилина резко отличается от спектров азобензола и стильбена, несмотря на то что их молекулы являются π -изоэлектронными системами. Он характерен малой интенсивностью длинноволновой *K*-полосы ($\lambda_{\max} = 315$ нм в циклогексане [1]) и появлением новой, отсутствующей в спектрах азобензола и стильбена, сильной *E*₂-полосы ($\lambda_{\max} = 262$ нм). Были предложены два возможных объяснения этого различия. Согласно первому из них, резкое понижение интенсивности *K*-полосы и появление сильной *E*₂-полосы связано со снижением симметрии молекул с *C*_{2h} до *C*_s при замене симметричной азогруппы несимметричной азометиновой группой, что должно привести к снятию запретов для одних электронных переходов и изменению интенсивности других [2]. Другое объяснение состоит в том, что особенности спектра бензальанилина связаны с неплоской структурой его молекул, в связи с чем спектр бензальанилина следует рассматривать скорее как наложение спектров двух слабо взаимодействующих между собой частичных сопряженных систем [3]. В дальнейшем оба толкования подверглись экспериментальной [4]—[6] и теоретической проверке [7—10], которая в основном подтвердила правильность второго объяснения спектра бензальанилина, однако не достигнуто единство взглядов на отнесение наблюдаемых в спектре полос к определенным электронным переходам частичных хромофорных систем. Указывалось [8, 10], что дальнейшее уточнение электронного строения молекул бензальанилина может быть достигнуто исследованием поляризации электронных переходов, однако до сих пор такие данные отсутствуют.

В настоящей работе исследован дихроизм молекул бензальанилина и азобензола, ориентированных в растянутых пленках полиэтилена, с целью определения поляризации электронных переходов и уточнения особенностей электронного строения молекул бензальанилина.

Образцы изготавливались путем окрашивания пленок полиэтилена в растворах исследованных веществ в хлороформе. Окрашенные пленки подвергались растяжению в 6 раз. Толщина пленок 10—13 мкм. Их спектры измерялись на спектрофотометре СФ-4 с кальцитовой двоякопреломляющей призмой в качестве поляризатора. Оп-