

ками и без пленок вещества (1). Для расчета диэлектрической проницаемости меди использовалась модель свободного электронного газа (Друде) с плазменной частотой  $65\ 100\ \text{см}^{-1}$  и частотой соударений  $320\ \text{см}^{-1}$ , которые выбирались такими, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментом (рис. 2) для меди без пленки. Толщина монослоя вещества (1) принималась равной  $20\ \text{Å}$ . Частота, ширина и сила осциллятора исследуемого колебания взяты из спектра МНПВО 13 монослоев вещества (1), нанесенных на Ge-призму (25 отражений при угле падения  $45^\circ$ ), записанного на Фурье-спектрометре FTS-20B. Получить такую информацию из спектра МНПВО монослойной пленки затруднительно. Эти данные использовались в качестве нулевого приближения при расчете длины пробега ПЭВ в присутствии пленок, затем они варьировались так, чтобы получилось наилучшее согласие расчета с экспериментом.

Результаты такого «дисперсионного анализа» спектров ПЭВ приведены на рис. 1 и 2 сплошными линиями. Положение ( $1063\ \text{см}^{-1}$ ) и ширина полосы валентного Si—O—Si колебания для пленок вещества (1) на Ge и металле одинаковы. При переходе к металлу уменьшается только сила осциллятора, что можно связывать с анизотропией пленки, так как в спектрах ПЭВ проявляется компонента  $\epsilon_{\perp}$ , а для МНПВО главную роль играет  $\epsilon_{\parallel}$ . Анизотропия пленок, как видно из сравнения спектров ПЭВ и МНПВО, не слишком велика. В спектре пропускания вещества (1), запрессованного в таблетку KBr, максимум полосы поглощения Si—O—Si колебания находится при  $\nu=1075\ \text{см}^{-1}$ .

Особо следует отметить значительное отличие высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\infty}$  исследуемых пленок от  $\epsilon_{\infty}$  исходного вещества. Расчеты показали, что поглощение в области  $940\text{--}980\ \text{см}^{-1}$  значительно меньше, чем следовало бы ожидать при величине  $\epsilon_{\infty} > 2$ , характерной для большинства органических веществ. Для согласования расчетных данных (сплошные линии на рис. 1 и 2) с экспериментальными надо брать  $\epsilon_{\infty}=1.2$ . Такое малое значение диэлектрической проницаемости можно объяснить скелетизацией пленок, т. е. неплотной упаковкой молекул в плоскости пленки [1]. Учет окисной пленки толщиной  $30\ \text{Å}$  на поверхности меди дает близкие результаты (штриховые линии на рис. 2).

#### Литература

- [1] В. К. Сривастава. В сб.: Физика тонких пленок, т. 7, 340. «Мир», М., 1977.
- [2] K. Blodgett, I. Langmuir. Phys. Rev., 51, 964, 1937.
- [3] S. A. Francis, A. H. Ellison. J. Opt. Soc. Am., 49, 131, 1959.
- [4] T. Ohnishi, A. Ishitani, H. Ishida, N. Yamamoto, H. Tsu-bomura. J. Phys. Chem., 82, 1989, 1978.
- [5] K. Bhasin, D. Bryan, R. W. Alexander, R. J. Bell. J. Chem. Phys., 64, 5019, 1976.
- [6] Г. Н. Жижин, М. А. Москалева, Е. В. Шомина, В. А. Яковлев. Письма ЖЭТФ, 24, 221, 1976.
- [7] В. М. Агранович. Усп. физ. наук, 115, 199, 1975.

Поступило в Редакцию 1 июня 1979 г.

УДК 535.34 : 548.0

### УТОЧНЕНИЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОЛНОСИММЕТРИЧНОГО ТИПА В КВАРЦЕПОДОБНОМ КРИСТАЛЛЕ $\alpha$ -AlPO<sub>4</sub>

А. П. Миргородский

Большинство длинноволновых колебаний кристалла  $\alpha$ -берлинита надежно идентифицировано в ИК и КР-спектрах [1]. Расхождения в отношении частот с результатами предшествующих исследований [2] касались преимущественно двух наиболее высокочастотных колебаний в неприводимом представлении  $A_1$ . В отличие от работы [2], исходившей из локали-

зации обоих колебаний в интервале  $1105-1115 \text{ см}^{-1}$ , в работе [1] лишь одно из колебаний идентифицировано в названном интервале, а другое, характеризующееся, по-видимому, очень малой интенсивностью, предполагалось находящимся около  $1200 \text{ см}^{-1}$ . Ниже описаны результаты исследования спектра КР, более надежно доказывающего идентификацию обоих колебаний.

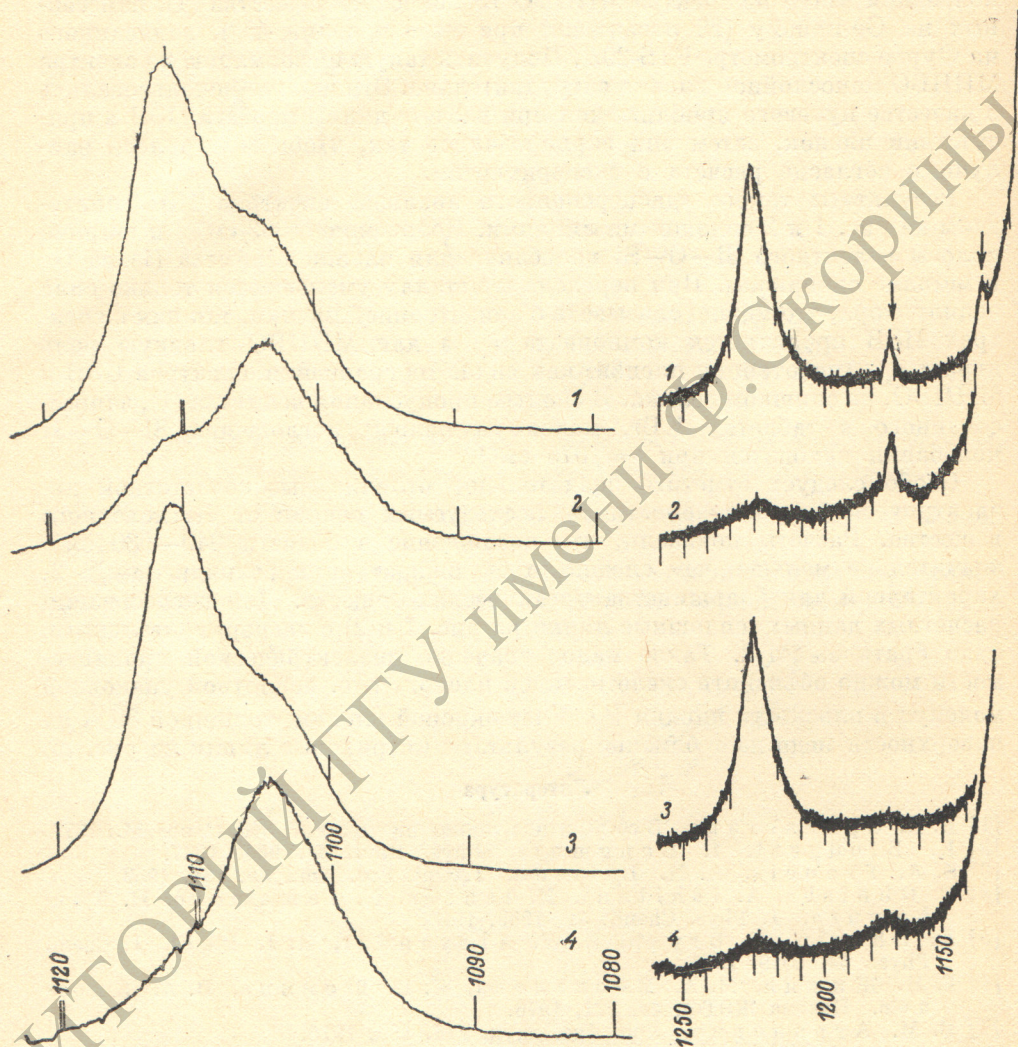


Рис. 1. Взаимное наложение полос колебаний типов  $A_1$  и  $E$  около  $1110 \text{ см}^{-1}$ .

Рис. 2. К идентификации колебания типа  $A_1$  у  $1173 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 1 спектры 3 и 4 получены при условиях  $X(ZZ)Y$  и  $X(ZX)Y$  соответственно; из их сопоставления следует отнесение низкочастотного ( $\sim 1104 \text{ см}^{-1}$ ) плеча полосы  $1111 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $\alpha'_{zz}$  колебанию, отвечающему  $\alpha'_{xx}$  и наблюдаемому за счет неидеальных условий эксперимента (погрешности ориентации и т. д.). Это подтверждается спектрами 1 и 2, полученными в условиях  $X'(Z'Z')Y$  и  $X'(Z'X')Y$ , где символы  $X'$  и  $Z'$  отвечают новым (ортогональным) осям, полученным при повороте образца вокруг оси  $Y$  на  $35^\circ$ ; показательно увеличение относительной интенсивности плеча у  $1104 \text{ см}^{-1}$ , приписываемого колебанию из представления  $E$ , в спектре 1 по сравнению с 3 примерно в полтора раза, четко обнаруживаемое при разложении контура налагающихся полос, а также усиление полосы колебания  $A_1$  в спектре, соответствующем  $\alpha'_{zz}$ , почти незаметной на кривой 4 и резко усиленной на кривой 2.

Идентификация другого высокочастотного колебания в представлении  $A_1$  непосредственно следует из спектров, представленных на рис. 2, полученных при условиях  $X(ZX)Y$  (кривые 1 и 3) и  $X(ZZ)Y$  (кривые 2 и 4). При использовании недифрагмированного пучка (кривые 1 и 2) слабая полоса, соответствующая по поляризационным свойствам (изменениям интенсивности)  $\alpha'_{zz}$ , обнаруживается около  $1173 \text{ см}^{-1}$  на фоне одной из линий плазмы, отмеченных на рис. 2 стрелками. Переход к дифрагмированному пучку, в котором интенсивность линий плазмы практически полностью подавлена (кривые 3 и 4) не изменяет свойств этой полосы. В этих спектрах полоса около  $1229 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $\alpha'_{zx}$ , принадлежит колебанию из представления  $E$  [1].

Спектры КР получены с помощью двойного монохроматора Coderg РН-0 при возбуждении линией  $4880 \text{ \AA}$  мощностью 1 Вт  $\text{Ag}^+$  лазера.

#### Литература

- [1] А. Н. Лазарев, Н. А. Маженов, А. П. Миргородский. *Опт. и спектр.*, 46, 619, 1979.  
[2] J. F. Scott. *Phys. Rev.*, B4, 1360, 1971.

Поступило в Редакцию 13 июня 1979 г.

УДК 535.37+621.373 : 535

## ДВУХКВАНТОВОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ИЗ ВЕРХНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В МОЛЕКУЛАХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Г. Ф. Стельмах и М. П. Цвирко

Недавно метод ступенчатого возбуждения флуоресценции из верхних возбужденных электронных и колебательных состояний [1] был успешно применен для изучения процессов безызлучательной релаксации, приводящих к установлению равновесного распределения в нижнем возбужденном синглетном состоянии, для молекул ароматических углеводородов и ряда красителей [2-5].

Нами было осуществлено ступенчатое возбуждение коротковолновой флуоресценции (КВФ) некоторых металлопорфиринов. Были исследованы как комплексы, для которых при прямом (стоксовом) возбуждении обнаружена КВФ из  $S_2$ -состояния [6] (Zn-тетрафенилпорфин), так и соединения, для которых такая флуоресценция не наблюдалась (Pd-ТФП). В качестве источника возбуждения использована 2-я гармоника лазера на алюмоиттриевом гранате (530 нм, длительность импульса 10 нс). Регистрация флуоресценции осуществлялась ФЭУ-79 через дифракционный монохроматор МДР-3. Концентрации исследуемых соединений составляли  $(0.2 - 2.0) \cdot 10^{-5} \text{ М}$ .

Были исследованы тетрафенилпорфин (ТФП) и его аналог тетрапаратолуилпорфин (ТТП) и их комплексы с Mg, Zn, Pd, Lu, Gd, Yb, Eu. При прямом возбуждении ТФП и ТТП не обладают «синей» флуоресценцией, в то время как для Zn-ТФП выход КВФ составляет  $\sim 10^{-3}$ , что согласуется с данными [6]. Получена КВФ при прямом возбуждении для Mg-ТФП и ряда комплексов ТТП с ионами редкоземельных элементов (см. таблицу), подробные результаты этих исследований будут опубликованы.

При возбуждении 530 нм необескислорожденных этанольных растворов Mg-ТФП, Zn-ТФП, Lu-ТТП, Gd-ТТП была обнаружена антистоксовая КВФ. Спектр этой флуоресценции приближенно зеркально симметричен полосе Соре спектра поглощения данных металлопорфиринов и совпадает