

разных классов соединений). Во всяком случае, сочетание этого метода с поляризационными измерениями, несомненно, повысит надежность получаемой информации.

Причина размывания тонкоструктурных спектров при возбуждении в области второго электронного перехода или в область вибронных подуровней второго электронного перехода, по-видимому, аналогична причине диффузности спектров флуоресценции при селективном лазерном возбуждении и гелиевых температурах [1]. Монохроматическое возбуждение в области B выбирает те центры, которые имеют заданную энергию $S_0 \rightarrow S_2$ перехода (некоторую роль может также играть однородное уширение соответствующих БФЛ), но окружение этих центров неидентично и величина интервала S_0-S_1 различна. Поэтому после внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$ селективность возбуждения утрачивается.

Нам представляется, что основной причиной неидентичности интервалов S_0-S_1 для селективно возбуждаемых в канале $S_0 \rightarrow S_2$ типов центров является различие в ориентации моментов электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ примесных центров, имеющих одинаковые интервалы S_0-S_2 , по отношению к молекулам растворителя. Аналогичная интерпретация приводилась в ранней работе [5] для объяснения различий в «мультиплетности» в спектрах Шпольского для разных переходов.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. И. Гостищеву и М. А. Катбикину за содействие в выполнении данной работы.

Литература

- [1] Р. И. Персонов. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 242, 1978.
- [2] С. С. Дворников, К. Н. Соловьев, М. И. Цвирко. Биофизика, 24, 791, 1979.
- [3] А. С. Старухин, К. Н. Соловьев, И. В. Станишевский, А. М. Шулъга. Изв. АН ЭССР, сер. физ. и матем., 1982.
- [4] Ю. Д. Хамчуков. Тез. докл. XII научно-технич. конф. молодых специалистов ГОИ, 87. Л., 1978.
- [5] А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман, Т. Ф. Качура. ДАН СССР, 161, 1313, 1965.

Поступило в Редакцию 15 апреля 1982 г.

УДК 535.36+535.5

ПОЛЯРИЗАЦИЯ СВЕТА ЦЕПОЧКАМИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ Fe, Co, Ni

М. А. Манаевский и Ю. И. Петров

Известно, что при конденсации пара металла в разреженной атмосфере инертного газа образуются малые аэрозольные частицы с узким распределением по размерам [1]. Мы приготавливали таким методом сферические частицы ферромагнитных металлов Fe, Co, Ni диаметром $20 \div 300 \text{ \AA}$, варьируя давление аргона от 0.01 до нескольких тор. Сразу после охлаждения ниже точки Кюри возникающие в объеме аргона однодоменные частицы объединялись магнитными силами в цепочки, которые ориентировались магнитным полем напряженностью 1000 Э и осаждались на кварцевую подложку. Расстояние между испарителем и подложкой было равно 7 см. Магнитное поле действовало вдоль подложки. Рис. 1 демонстрирует висящие на краю углеродной пленки цепи частиц Fe.

Пространственная неоднородность слоя приводит к анизотропии его электропроводности и оптического пропускания. Для исследования поляризующих свойств цепей Fe, Co, Ni изготавливались пары одинаковых образцов. В спектрофотометрах СФ-26 или SPECORD-61 образцы помещались на пути луча один за

другим, вначале таким образом, что цепи в них располагались взаимно перпендикулярно, затем — параллельно. Разность суммарных оптических плотностей образцов в этих двух положениях ниже ради краткости называется дихроизмом (ΔD).

Общие закономерности, наблюдаемые в спектрах оптического пропускания Fe, Co, Ni, следующие: 1) ΔD монотонно уменьшается с увеличением λ от 350 до 1000 нм, дальнейшее возрастание λ практически не изменяет ΔD ; 2) наибольшим дихроизмом ΔD_{\max} в видимой области спектра обладают образцы, полученные при давлении аргона $p \sim 1$ Тор: $\Delta D_{\max} \leq 1$ для Fe, $\Delta D_{\max} \leq 0.5$ для Co и $\Delta D_{\max} \leq 0.1$ для Ni. Понижение давления аргона до 0.1 Тор приводит к уменьшению ΔD_{\max} иногда на порядок величины. Увеличение p до нескольких тор мало изменяет ΔD , однако значительно ухудшает адгезию осадка; 3) при оди-

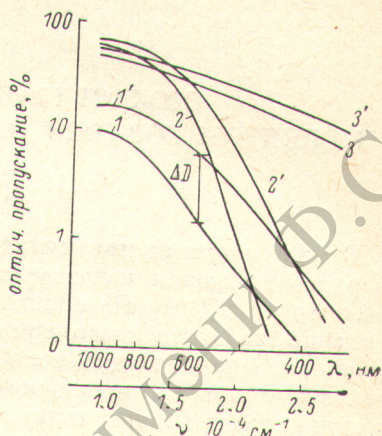
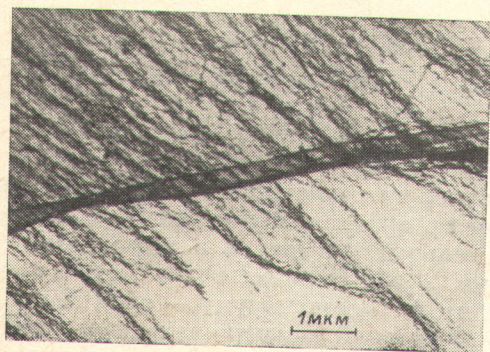


Рис. 1. Цепи высокодисперсных частиц Fe, полученные при давлении аргона 1.2 Тор.

Рис. 2. Спектры оптического пропускания цепей из высокодисперсных частиц Fe, полученных испарением при давлении аргона 1 Тор.

Кривые 1—1' и 3—3' — два свежеприготовленных образца различной толщины. После термической обработки на воздухе при 200° С в течение 7 мин спектры 1—1' переходили в спектры 2—2'.

наковых условиях приготовления у образцов с большей оптической плотностью ΔD больше; 4) окисление на воздухе при температуре 200° С сопровождается уменьшением D .

На рис. 2 представлены спектры оптического пропускания цепей Fe, полученных при давлении аргона 1 Тор. Кривые 1—1' и 3—3' соответствуют образцам различной толщины, а кривые 2—2' иллюстрируют изменение спектров 1—1' после термообработки на воздухе. Удельное сопротивление осадков Fe обычно составляло величину $10 \cdot 10^4$ Ом·см, причем у образцов, имеющих $\Delta D \sim 1$, сопротивление, измеренное вдоль цепей, было на порядок величины меньше сопротивления в поперечном направлении.

Оптические свойства цепочечных структур из металлических частиц, имеющих малые по сравнению с длиной волны размеры, описаны в [2, 3]. Показано, что поляризация света в видимой и ближней ИК области спектра у цепочек изолированных частиц обуславливается электрическим дипольным взаимодействием и по величине намного меньше, чем в частицах цилиндрической или эллипсоидальной формы уже при соотношениях размеров по осям 1 : 2 [4-6]. В нашем случае дихроизм не столь велик, как можно было бы ожидать в цепях металлических частиц, имеющих хороший электрический контакт. По-видимому, несмотря на то что испарение металла производилось в аргоне, непрерывно продуваемом через камеру, примеси кислорода в нем и натекания воздуха в вакуумную установку было достаточно для окисления поверхности частиц еще до их соединения в цепи. Вследствие этого исключается возможность коллективных колебаний электронов вдоль цепи, приводящих к большой величине дихроизма, а наблюдаемый нами сравнительно небольшой дихроизм является результатом только электрического дипольного взаимодействия между частицами металла.

Литература

- [1] М. Я. Ген, Ю. И. Петров. Усп. химии, 38, 2249, 1969.
 [2] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. Опт. и спектр., 40, 1024, 1976.
 [3] R. Jones, G. R. Bird. Photograph. Sci. and Eng., 16, 16, 1972.
 [4] В. Н. Лебедева. Опт. и спектр., 32, 772, 1972.
 [5] В. Н. Лебедева, Г. И. Дистлер. Опт. и спектр., 23, 968, 1967.
 [6] В. Н. Лебедева, Г. И. Дистлер, Б. Н. Гречушников. ДАН СССР, 167, 556, 1966.

Поступило в Редакцию 26 апреля 1982 г.

УДК 535.37+539.194

СТОХАСТИЗАЦИЯ ЯДЕРНОГО ДВИЖЕНИЯ И СПЕКТРЫ ГОРЯЧЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

В. Л. Богданов и В. П. Клочков

В многоатомных молекулах с большим числом степеней свободы характер ядерного движения качественно меняется при изменении запаса колебательной энергии Q [1^{-4}]. На низких колебательных уровнях, т. е. при малых Q , это движение является квазипериодическим, а при больших Q , когда возбуждены уровни, принадлежащие колебательному квазиконтинууму — случайным или стохастическим. С увеличением числа колебаний в молекулах энергетическая граница стохастизации понижается и даже для относительно небольших молекул она может быть близка к энергии высокочастотных колебательных квантов [5, 6]. В области стохастизации время внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии может быть очень малым: от единиц до сотни периодов молекулярных колебаний (по теоретическим оценкам [3, 4]). Исследованиями стохастизации методом антистоксовского комбинационного рассеяния установлено, что время перераспределения $Q \leq 10^{-8}$ с у небольших молекул (SF_6 , CH_3J). Нами сообщается о результатах исследований методом горячей люминесценции (ГЛ) внутримолекулярного перераспределения Q у более сложных молекул и зависимости этого явления от температуры и растворителя.

ГЛ растворов больших молекул (антрацен, перилен) в матрицах Шпольского и инертных газов ($T=4.2$ К) при $Q < 1600$ см^{-1} наблюдалась в [7] при прямом возбуждении колебательных уровней состояния S_1 с временами жизни $\leq 10^{-11}$ с. Область стохастизации в [7] не достигалась и ГЛ испускалась только с небольшого числа колебательных уровней.

В настоящей работе исследовалась ГЛ молекул перилена, которым сообщалась величина Q , заведомо превышающая границу стохастизации. Концентрация растворов была $\sim 10^{-5}$ М. ГЛ из состояния S_1 возбуждалась двухступенчатым методом (последовательное поглощение двух фотонов $S_0 \xrightarrow{\nu_1} S_1 \xrightarrow{\nu_2} S_n \rightarrow S_1(Q)$; $\nu_1=28800$ см^{-1} , $\nu_2=14400$ см^{-1} — вторая гармоника и основное излучение моноимпульсного рубинового лазера ОГМ-20). Значение Q при таком возбуждении в основном определяется энергией фотона ν_2 . Спектры свечения регистрировались на спектрографе с относительным отверстием 1 : 5 и дисперсией 30 $\text{Å}/\text{мм}$. Задача регистрации слабой ГЛ облегчалась большим сечением поглощения частоты ν_2 возбужденными молекулами перилена ($(2 \pm 1) \times 10^{-16}$ см^2 — по нашим измерениям для жидкого раствора в гексане). Это позволило при фокусировке излучения (плотность мощности ~ 100 $\text{МВт}/\text{см}^2$) достигать интервалов между актами поглощения фотонов ν_2 возбужденными молекулами $\sim 10^{-11}$ с и многократного (~ 500 раз) повторения цикла: поглощение фотона ν_2 — внутренняя конверсия в состояние S_1 за время жизни этого состояния (~ 7 нс).

Микрофотограммы спектров свечения, полученные при возбуждении растворов излучением ν_1 или $\nu_1 + \nu_2$ приведены на рисунке. В стоксовой части спектра