

Наблюдаемые закономерности в спектрах АЛ, по-видимому, связаны с механизмом образования центров люминесценции. Поскольку эти центры могут образовываться при колебательном движении дислокаций в поле акустических деформаций [1, 2], то важную роль в образовании дефектов какого-то определенного типа играет направление скольжения дислокаций. При одномерной деформации вдоль направления [100], по-видимому, образуются преимущественно *F*-центры, «залегающие» в плоскостях типа (100). При более сложном нагружении, когда возможно скольжение дислокации и в других плоскостях, включая (111), по-видимому, образуются дефекты типа *R*- и *M*-центров. Что же касается вопросов о точной, микроскопической природе АЛ в щелочно-галогидных кристаллах, а также о кажущемся отсутствии значительного стоксовского сдвига в спектрах люминесценции центров окраски, возбуждаемой ультразвуком, то однозначно на них ответить пока не представляется возможным. Можно только предположить, что генерируемый ультразвуком собственный дефект рождается в электронно-возбужденном состоянии и что время излучательной рекомбинации меньше, чем время взаимодействия с фононами. Поэтому и возможно наблюдение спектров АЛ без стоксовского сдвига.

Таким образом, в данной работе установлены спектры АЛ неокрашенных кристаллов NaCl и KCl в видимой области, и показано, что наблюдаются полосы АЛ в области оптического поглощения собственных дефектов типа центров окраски. Можно также сделать вывод, что на процесс формирования излучения акустолюминесценции влияние электрон-фононного взаимодействия сказывается значительно слабее, чем на фотолюминесценцию центров окраски. Отметим, что подобный результат ранее наблюдался в случае АЛ кристаллов CdS [5]. Что же касается спектров АЛ в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, то они являются предметом самостоятельного исследования.

Литература

- [1] И. В. Островский. Письма ЖЭТФ, 34, 467, 1981.
- [2] И. В. Островский, О. А. Коротченко. Укр. физ. ж., 26, 1748, 1981.
- [3] R. H. Silsbee. Phys. Rev., 138A, 180, 1965.
- [4] Physics of Color Centers. Ed. by W. B. Fowler. Academic Press, New York—London, 1968.
- [5] И. В. Островский, А. Х. Рожко, В. Н. Лысенко. ФТП, 15, 618, 1981.

Поступило в Редакцию 15 апреля 1982 г.

УДК 535.372

ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНО ВОЗБУЖДАЕМЫХ ТОНКОСТРУКТУРНЫХ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

К. Н. Соловьев, И. В. Станишевский, А. С. Старухин и А. М. Шульга

Как известно, полуширина бесфононных линий (БФЛ) в тонкоструктурных спектрах флуоресценции многоатомных молекул, получаемых с помощью селективного лазерного возбуждения при гелиевых температурах, несущественно возрастает при переходе от возбуждения в области 0—0 полосы к возбуждению в вибронных полосах; иначе говоря, спектр флуоресценции остается дискретным при повышении частоты возбуждающего света на $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ [1].

Представляло интерес изучить поведение полуширины БФЛ в зависимости от длины волны возбуждения для тех случаев, когда в колебательной структуре первого электронного перехода проявляется 0—0 полоса второго электронного перехода.

С этой целью мы исследовали тонкоструктурные спектры при 4.2 К и селективным лазерном возбуждении для четырех металлопорфиринов, у которых

в силу асимметрии, обусловленной либо боковыми заместителями, либо при соединением экстра-лигандов [2] снято двукратное вырождение нижнего возбужденного синглетного уровня, о чем свидетельствуют результаты поляризационных измерений. Интервал S_1-S_2 у выбранных объектов исследования принимал значения от 80 до 400 см^{-1} . Регистрация тонкоструктурных спектров осуществлялась с помощью установки, описанной в [3].

На рис. 1 показаны спектры возбуждения флуоресценции Mg-порфина- d_8 и Zn-2,3,6,7-тетраметилпорфина (Zn-ТМП), записанные при сравнительно широких щелях ($\sim 15 \text{ \AA}$) монохроматоров регистрации и возбуждения, т. е. фактически спектры поглощения. Область 0—0 полосы

перехода $S_0 \rightarrow S_1$ обозначена буквой А, область 0—0 $\frac{1}{2}$ полосы перехода $S_0 \rightarrow S_2$ — буквой В, более коротковолновая область — буквами В и Г. Отнесение полос в спектральной области В к переходу $S_0 \rightarrow S_2$ было выполнено для Zn-ТМП в работе [4], а для Mg-порфина в [2] на основании поляризационных измерений.

На рис. 2 представлены спектры флуоресценции при возбуждении в областях А, В, В для Zn-ТМП и Mg-порфина- d_8 соответственно. В случае возбуждения флуоресценции Zn-ТМП в области полосы А (рис. 2 А) спектр флуоресценции состоит из узких БФЛ (полуширина $\sim 2-3 \text{ \AA}$). При уменьшении $\lambda_{\text{возб}}$ (переход к возбуждению в области В) БФЛ в спектре флуоресценции исчезают, и спектр флуоресценции имеет такой же вид, как и при неселективном возбуждении. При возбуждении в области вибронных подуровней перехода $S_0 \rightarrow S_1$ (область В) в спектре флуоресценции вновь появляются узкие БФЛ, которые группируются в «мультиплеты», характерные для тонкоструктурных спектров данного типа при возбуждении в области вибронных полос [1]. Из рис. 2, II видно, что такое же поведение тонкоструктурных спектров флуоресценции наблюдается для Mg-порфина- d_8 .

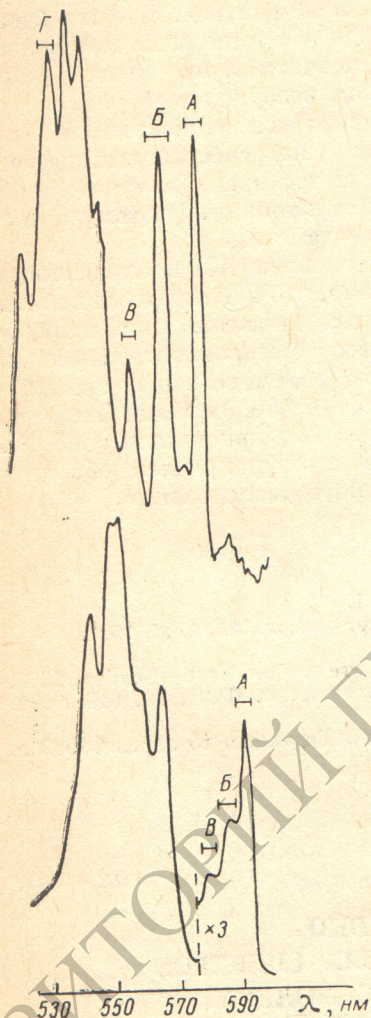


Рис. 1. Спектры возбуждения флуоресценции (поглощения) Zn-2,3,6,7-тетраметилпорфина и Mg-порфина- d_8 в смеси толуол—пиридин (5 : 1) при 4.2 K .

Отметим, что если в случае Zn-ТМП полосы в спектре возбуждения, соответствующие $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ переходам, отчетливо наблюдаются и хорошо разрешены спектрально, то в спектрах Mg-порфина- d_8 $\Delta E_{S_1, S_2} \approx 160 \text{ см}^{-1}$ и полосы в значительной степени переналожены. Тем не менее при сдвиге линии возбуждения в область В тонкая структура спектров исчезает полностью в обоих случаях.

Аналогичные данные были получены для Zn-порфина и Zn-монOMETИЛ-ЭТИОпорфина IV и ряда металлокомплексов порфиринов. В случае Zn-порфина отмечено частичное сохранение тонкой структуры спектра флуоресценции при возбуждении в области полосы В, что, вероятно, связано с возбуждением вибронных подуровней уровня S_1 (при избранной длине волны возбуждающего света).

Хотя все наши объекты исследования относятся к одному классу соединений, мы полагаем, что полученные результаты позволяют сделать общий вывод о размытии тонкоструктурных спектров флуоресценции, наблюдаемых при

4.2 К и монохроматическом возбуждении при возбуждении в области второго электронного перехода. Это явление дает возможность определять в спектре поглощения полосы, принадлежащие второму электронному переходу, замаскированные в колебательной структуре первого электронного перехода. Пример Mg-порфина- d_8 показывает, что этот метод достаточно эффективен для выявления слабых переходов даже в том случае, когда 0—0 полоса второго электронного перехода перекрывается с вибранными полосами первого электронного перехода. Естественно считать, что аналогичную информацию даст измерение спектра возбуждения флуоресценции при монохроматической регистрации, и предварительные опыты показывают, что это так.

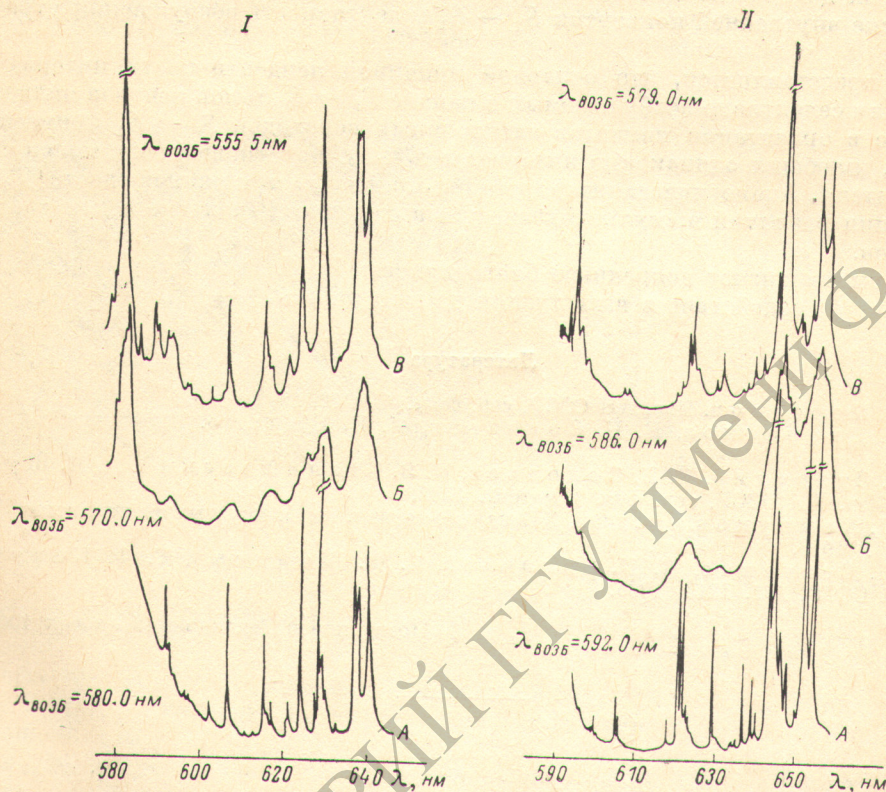


Рис. 2. Спектры флуоресценции Zn-2,3,6,7-тетраметилпорфина (I) и Mg-порфина- d_8 (II) в смеси толуол—пиридин (5 : 1) при селективном лазерном возбуждении в различные области спектра поглощения и 4.2 К.

Представляло также интерес измерить спектр флуоресценции при возбуждении в вибранныю полосу перехода $S_0 \rightarrow S_2$. Такой опыт был сделан для Zn-TMP при $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм (полоса Γ на рис. 1). В полученном спектре флуоресценции тонкая структура отсутствовала. Таким образом, исследование спектров флуоресценции при гелиевых температурах и монохроматическом возбуждении позволяет выявлять не только 0—0 полосу второго электронного перехода, но и ее колебательные спутники.

Необходимо подчеркнуть, что применяемые обычно для выявления второго и последующих электронных переходов поляризационные методы имеют существенный недостаток неоднозначности — они не различают, например, 0—0 полосу второго электронного перехода и 0—1 полосы первого электронного перехода с возбуждением неполносимметричных колебаний. Поэтому интерпретация результатов поляризационных измерений требует привлечения дополнительных соображений, например, о зеркальной симметрии спектров поглощения и испускания, которые могут также быть неоднозначными. Предлагаемый метод должен, по нашему мнению, давать однозначные результаты (разумеется, это должно быть обосновано путем систематического исследования

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. П. Цвирко. Биофизика, 24, 791, 1979.
- [3] А. С. Старухин, К. Н. Соловьев, И. В. Станишевский, А. М. Шульга. 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