

При возбуждении люминесцирующей молекулы усиливаются кислотно-основные взаимодействия в комплексе, осуществляется перенос протона в случае пар карбазол—хинолин, карбазол—пиридин от люминесцирующей молекулы к тушителю, в случае пары пиазин—индол обратно. Перенос протона резко уменьшает потенциал ионизации молекулы, отдающей протон и сильно увеличивает сродство к электрону  $\pi$ -системы молекулы, принимающей протон. Таким образом, у нас в растворе создается донорно-акцепторная пара в возбужденном состоянии, наличие которой приводит к деградации энергии электронного возбуждения, аналогично тушению, наблюдаемому для переноса электрона в жидких растворах, когда доноры электрона содержат группу  $\text{NH}$ — [6]. После растраты электронной энергии в тепло комплекс возвращается в исходное состояние.

### Литература

- [1] N. Mataga. Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 487, 1958.
- [2] N. Mataga, Y. Torihashi, Y. Kajfu. Z. Phys. chem. (N. F.), **34**, 379, 1962.
- [3] N. Mataga, F. Tanaka, M. Kato. Acta Phys. Polon., **34**, 733, 1968.
- [4] F. Tanaka, M. Kato, N. Mataga. Z. phys. Chem. (N. F.), **70**, 104, 1970.
- [5] А. В. Шабля. Автореферат канд. дисс., Л., 1971.
- [6] G. H. Beens, A. Weller. Acta Phys. Polon., **34**, 593, 1968.

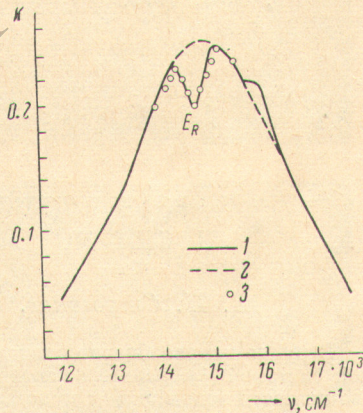
Поступило в Редакцию 5 июля 1971 г.

УДК 535.417 : 666.265

## ПРОЯВЛЕНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ СОСТОЯНИЙ В ПОГЛОЩЕНИИ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ХРОМА В СТЕКЛЕ

Г. А. Мокеева

Цель данной заметки — обратить внимание на особенности поглощения трехвалентных ионов хрома в стеклах, возникающие в результате наложения запрещенных и разрешенных состояний. Система полос поглощения трехвалентного хрома в кислородосодержащих стеклах подобна той, что имеет место для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , находящихся в октаэдрическом окружении лигандов в кристаллах или органических комплексах (см. ссылки в [1]). В видимой части спектра наблюдаются две широкие полосы поглощения (полуширина  $\Delta\nu = 2500 \text{ см}^{-1}$ ), которые интерпретируются [2] как переходы  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1,2}$ , разрешенные по спину, и более узкие слабые полосы поглощения ( $\Delta\nu = 200 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующие переходам, запрещенным по спину:  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E, {}^2T_{1,2}$ . В стеклах средняя сила кристаллического поля в узлах активаторов существенно меньше, чем в кристаллах. При этом положение максимумов спин-запрещенных полос по сравнению с другими средами меняется незначительно, широкие полосы поглощения смещаются в сторону меньших частот и в большинстве кислородосодержащих стекол (силикатных, боратных, фосфатных германатных) перекрывают полосы, соответствующие спин-запрещенным переходам. В области перекрытия в большинстве случаев имеются особенности, которые не могут быть объяснены аддитивным сложением исходных полос поглощения. Нам представляется возможным связать эти особенности с проявлением интерференции дискретных и непрерывных состояний, т. е. с явлением резонанса Фано [3] (антирезонанса), уже неоднократно описанным в литературе [4–6]. В частности, в работе [6] отмечен случай интерференции состояний  ${}^4T_2$  и  ${}^2E$  иона  $\text{V}^{2+}$  (конфигурация  $3d^3$ ) в кристаллах  $\text{KMgF}_3$ . В качестве примера, подтверждающего нашу точку зрения относительно специфики спектров поглощения трехвалентного хрома в стеклах, на рисунке приведен участок спектра поглощения активированного фосфатного стекла и его графическая обработка.<sup>1</sup>



Участок спектра поглощения цинк-фосфатного стекла, активированного трехвалентным хромом.

1 — экспериментальная кривая, 2 — аппроксимация гауссовой кривой, 3 — расчетные точки, полученные по формуле полного антирезонанса.

<sup>1</sup> Полный спектр поглощения, записанный Худолеевым, и условия варки образцов приведены в работе [1]. Состав стекла:  $10\text{K}_2\text{O}$ ;  $40\text{ZnO}$ ;  $50\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $0.3\text{Cr}$ .



При анализе формы полосы поглощения сделаны предположения:  
 а) исходная широкая полоса поглощения  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  в отсутствие взаимодействия имеет форму гауссовой кривой [2, 6];  
 б) взаимодействие состояний в рассматриваемом случае соответствует полному антирезонансу, при котором форма полосы поглощения описывается выражением [3]

$$k = k_0 - \frac{k'}{1 + \epsilon^2},$$

где  $k_0$  — коэффициент поглощения в отсутствие взаимодействия;  $\epsilon = \frac{E - E_R}{\Gamma/2}$  — спектральная частота, выраженная в полуширинах ( $\Gamma/2$ ) линии дискретного перехода, размытого взаимодействием;  $E_R$  — энергия дискретного перехода.

В результате графической обработки было получено, что в целом форма полосы хорошо аппроксимируется гауссовой кривой, а особенности спектра поглощения в области перекрытия с уровнем  ${}^2E$  вполне удовлетворительно описываются формулой полного антирезонанса (величина  $\Gamma/2$  определена из спектра,  $k'$  получено в точке  $E = E_R$ ).

Довольно четко выраженная структура длинноволновой полосы поглощения, наблюдаемая в большинстве стекол, связана, таким образом, с проявлением интерференции состояний  ${}^4T_2$  и  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$ . В то же время в литературе принято проводить интерпретацию спектров в предположении аддитивного закона сложения их компонент. В частности, обширный материал, полученный Типпером [2] для стекол различных классов, активированных трехвалентным хромом, относительно положения и сил осцилляторов спин-запрещенных полос, по-видимому, следует считать ошибочным.

В заключение выражаем большую благодарность В. А. Архангельской за обсуждение результатов и В. П. Колобкову за постоянный интерес к работе.

#### Литература

- [1] Г. А. Мокеева, А. Г. Худолеев, Н. М. Бокин, Г. О. Карапетян, В. П. Колобков. Сб. Спектроскопия кристаллов, № 3, 1972.
- [2] R. E. Tisher. J. Chem. Phys., 48, 4291, 1968.
- [3] U. Fano. Phys. Rev., 124, 1866, 1961.
- [4] M. J. Taylor. Phys. Rev. Lett., 23, 405, 1969.
- [5] В. А. Архангельская, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 28, 1219, 1970.
- [6] M. D. Sturge, H. I. Guggenheim, H. N. L. Pryce. Phys. Rev., B2, 2454, 1970.

Поступило в Редакцию 9 июля 1971 г.

УДК 621.373 : 535.06

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТОВЫХ ЛУЧЕЙ В СИЛЬНО СФОКУСИРОВАННОМ ПУЧКЕ

В. И. Строганов, В. М. Тарасов и В. И. Самарин

В пучке конусообразно сходящихся лучей, сформированных специальной оптической системой [1], условия векторного синхронизма выполняются одновременно для совокупности падающих на кристалл (ADP) лучей, что при отсутствии aberrаций в оптической системе должно привести в дальней зоне к монотонно спадающему распределению излучения на частоте  $\omega_3$  ( $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ,  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0 = \omega$ ,  $\omega$  — частота падающего на «нелинейный» кристалл излучения). При наличии aberrаций распределение излучения ( $\omega_3$ ) имеет ясно выраженную четкую структуру (см. рисунок 1).

При расположении оси пучка лучей ( $\omega$ ) перпендикулярно оптической оси кристалла (см. рисунок, а [1]) распределение излучения ( $\omega_3$ ) в дальней зоне напоминает интерференционную картину, полученную для сходящихся пучков в двусосных кристаллах. Поворот кристалла вокруг оси, совпадающей с нормалью к рабочей грани кристалла, в этом случае к изменениям в распределении излучения ( $\omega_3$ ) не приводит. Совмещение же оси пучка лучей с направлением линейного синхронизма в кристалле существенно изменяет распределение излучения (см. рисунок, б) по сравнению с рисунком, а.

Поворот оси пучка от направления линейного синхронизма в сторону нормали к оптической оси позволяет выделить последовательно все фазы в распределении излучения ( $\omega_3$ ) в дальней зоне (см. рисунок, а, б, в, г, д). Резкая граница между областью тени и областью с излучением ( $\omega_3$ ) (см. рисунок 1, б—г) определяется векторным синхронизмом, который не существует в интервале углов между направлением линейного