

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, З. 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. Теофилов. *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*_{2v} до *C*_s при замене симметричной азогруппы несимметричной азометиновой группой, что должно приводить 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-

тическая плотность измерялась относительно компенсирующей неокрашенной пленки той же толщины и растяжения для двух компонент поляризованного света с электрическим вектором, параллельным D_{\parallel} и перпендикулярным D_{\perp} оси растяжения образца. На рис. 1 и 2 представлены полученные спектры и спектральный ход дихроизма $d = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + D_{\perp})$.

Обсуждение результатов

Азобензол. Поляризация электронных переходов в молекулах азобензола методом дихроизма исследовалась для образцов, ориентированных в пленках поливинилбутираля [11]. Применение пленок полиэтилена позволило получить значительно более высокую степень ориентации внедренных молекул, так что дихроизм A -полосы возрос с 0.17 до 0.46, а B -полосы — с 0.06 до 0.20 (рис. 1). Такое улучшение экспериментальных данных привело к новому подтверждению интерпретации спектра азобензола, приведенной в [11]: A -полосе соответствует продольно поляризованный переход переноса заряда ${}^1A \rightarrow {}^1B$, а B -полосу следует рассматривать как наложение по крайней мере двух электронных переходов, один из которых поляризован продольно (переход локального возбуждения ${}^1A \rightarrow {}^1H^+$), а другой (или другие) — поперечно.

Бензальанилин. Спектр поглощения бензальанилина в пленке полиэтилена в ближней ультрафиолетовой области состоит из трех полос (рис. 2): K -полосы ($\lambda = 360 - 295$ нм), E_2 -полосы ($\lambda = 295 - 245$ нм) и E_1 -полосы ($\lambda < 245$ нм), имеющей сложную структуру и лишь частично доступной для измерений дихроизма.

K -полоса относится к переходу, по крайней мере частично связанному с переносом заряда по азометиновому мостику. Расчеты предсказывают его продольную поляризацию [2, 8, 10]. Измерения дихроизма подтверждают это: как следует из рис. 2, дихроизм в области K -полосы имеет наибольшее положительное значение ($d = 0.35$). Вопросы, касающиеся более тесной связи этого перехода с той или иной частичной сопряженной системой молекулы, а также причины слабой интенсивности K -полосы не могут быть разрешены поляризационными измерениями и здесь не обсуждаются.

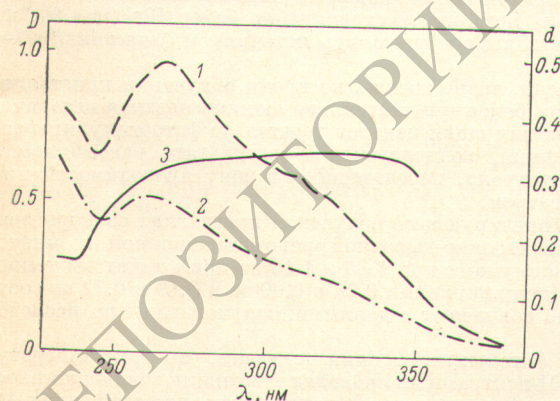


Рис. 2. Спектр поглощения бензальанилина в растянутой пленке полиэтилена.

1 — D_{\parallel} , 2 — D_{\perp} , 3 — d .

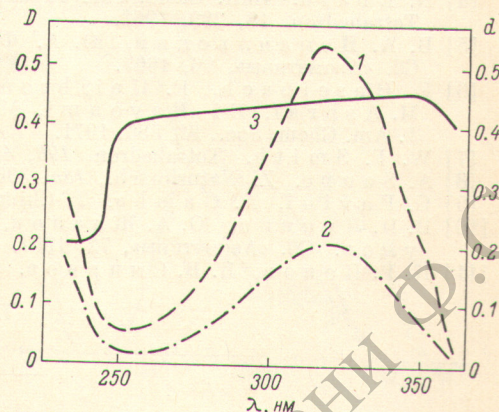


Рис. 1. Спектр поглощения азобензола в растянутой пленке полиэтилена.

1 — D_{\parallel} , 2 — D_{\perp} , 3 — d .

E_2 -полоса является самой сильной в спектре бензальанилина. Она не имеет аналогов в спектрах азобензола и стильбена и связана с электронным переходом в частичных хромофорных системах (чаще всего его относят к фрагменту C1=CC=C(C=C1)C=N [5, 6, 9, 10]. Теоретические расчеты для плоской [2] и стерически нарушенной [10] молекулы бензальанилина предсказывают поперечную поляризацию перехода, в то время как анализ, произведенный в [8], привел к выводу о продольной поляризации этого перехода. Исследование дихроизма (рис. 2) показывает, что его величина в длинноволновой части E_2 -полосы почти не отличается от дихроизма K -полосы. Дальнейшее постепенное понижение дихроизма в коротковолновую сторону можно

объяснить воздействием соседней E_1 -полосы и перекрыванием с ней. Таким образом, следует сделать вывод, что результаты измерения дихроизма E_2 -полосы указывают на продольный характер соответствующего электронного перехода, не подтверждают расчетов [2, 10] и согласуются с анализом перехода, произведенным в [8].

Дихроизм E_1 -полосы измерен лишь в области 245—232 нм. Учитывая сложный характер этой полосы, по-видимому, соответствующей наложению нескольких электронных переходов [6, 9, 10], можно сделать выводы о поляризации наиболее длинноволновых из них. В исследованной области наблюдаются значительно меньшие, чем в K - и E_2 -полосах, но все же положительные значения дихроизма ($d = 0.15$). Это можно

объяснить тем, что, как и в случае B -полосы азобензола, за возникновение E_1 -полосы ответственно несколько электронных переходов, из которых по крайней мере один поляризован поперечно, а другой продольно.

Литература

- [1] I. Schulze, F. Gerson, I. N. Murell, E. Heilbronner. *Helv. Chim. Acta*, **44**, 428, 1961.
- [2] H. H. Jafe, Si-Jung Yen, R. W. Gardner. *J. Molec. Spectr.*, **2**, 120, 1958.
- [3] В. А. Измайльский, Е. А. Смирнов. *ЖОХ*, **26**, 3042, 1956.
- [4] N. Ebara. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 534, 1960; P. Brockleharst. *Tetrahedron*, **18**, 299, 1962.
- [5] В. А. Измайльский, Ю. А. Фёдоров. *ДАН СССР*, **158**, 900, 1964; Сб. «Азотетины», **96**, 1967.
- [6] E. Haselbach, E. Heilbronner. *Helv. Chim. Acta*, **51**, 16, 1968; M. Ashraf, El-Bayoumi, M. Le-Asser, F. Abdel-Halim. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 586, 1971.
- [7] W. F. Smith. *Tetrahedron*, **196**, 445, 1963.
- [8] A. Saure. *Z. Naturforsch.*, **18a**, 336, 1963.
- [9] G. Favini, A. Gamba. *J. Chim. Phys.*, **995**, 1965.
- [10] В. И. Линкин, Ю. А. Жданов, Е. А. Медянцева, Ю. А. Остроумов. Сб. «Азотетины», **72**, 1967.
- [11] К. Р. Попов, Л. В. Смирнов. *Опт. и спектр.*, **30**, 178, 1971.

Поступило в Редакцию 11 апреля 1973 г.

УДК 535.33/34 : 548.0

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В CsBr

Г. Е. Гладышев, В. П. Авдонин и Б. Т. Плаченев

Настоящая работа посвящена исследованию температурной стабильности F -, F' - и M -центров в кристаллах CsBr и определению их относительной скорости генерации ионизирующим излучением при различных температурах. Исследование проводилось на монокристаллах, выращенных из сырья, подвергнутого специальной очистке. Концентрация примесей по тяжелым металлам составляла не более 10^{-5} мол.%, по гомологам менее 10^{-2} мол.%. Кристаллы возбуждались источником β -частиц (Sr^{90} - Y^{90}) и γ -квантами Co^{60} .

Для регистрации центров окраски, возникающих во время облучения кристалла, кроме абсорбционной, использовалась более чувствительная люминесцентная методика. Суть последней состоит в том, что регистрация центров ведется по фотостимулированной рекомбинационной люминесценции, возникающей в результате рекомбинации на каком-либо дырочном центре электрона, переведенного в зону проводимости при поглощении света исследуемым центром.

В облученных малыми дозами ионизирующего излучения кристаллах спектры возбуждения фотостимулированной электронно-дырочной рекомбинационной люминесценции состоят из трех полос с максимумами при 1.80 и 1.16 эв при комнатной температуре и 1.90 и 1.02 эв при 78° К с полуширинами 0.29 и 0.09 эв и 0.19 и 0.72 эв соответственно. Эти результаты хорошо совпадают с данными, полученными при исследовании спектров поглощения [1-4].

Изучение условий стимуляции фотолюминесценции показало, что при температурах ниже 180° К поглощение света M -центрами не приводит к возникновению люминесценции (см. рисунок, кривая 5). Это обстоятельство говорит о том, что ионизация M -центров происходит с возбужденного уровня. Вычисленная на основании этих данных энергия термической активации ионизации M -центра с возбужденного состояния оказалась равной 0.30 ± 0.02 эв.

Методика исследования температурной устойчивости центров окраски состояла из ряда последовательных циклов облучения и отжига. Первоначально в каждом цикле в одинаковых условиях проводилось облучение кристалла, затем кристалл частично отжигался до некоторой температуры. После этого при температуре 263° К проводилось определение интенсивности фотостимулированной люминесценции. Перед началом следующего цикла кристалл полностью отжигался. Результаты этих экспериментов приведены на рисунке (кривые 2, 4).

Абсорбционным методом была исследована эффективность образования F -центров в зависимости от температуры облучения (кривая 1). Обращает на себя внимание значительное увеличение скорости генерации F -центров при температурах ниже 220° К.