

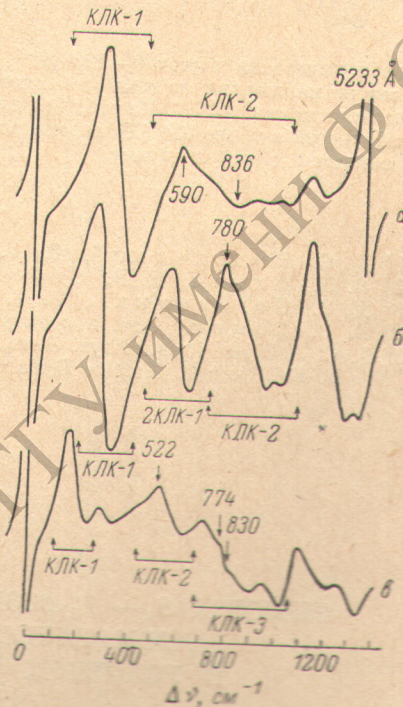
ВАНХОВОВСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И КВАЗИЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В ВИБРОННЫХ СПЕКТРАХ ГЛУБОКИХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

Д. С. Недзвецкий, В. А. Гайсин и А. А. Онущенко

В электронно-колебательных спектрах глубоких примесных центров в кристаллах алмаза нами было обнаружено [1] проявление ванхововских особенностей (ВХО), модифицированных по сравнению с особенностями функции плотности фононных частот $g(\omega)$. Изменение ВХО в критических точках $TA(L)$ — 550 см^{-1} и $TA(X)$ — 800 см^{-1} акустических ветвей связывалось с проявлением квазилокальных колебаний (КЛК), лежащих в той же области частот. В данной работе приводятся результаты дальнейших исследований закономерностей изменения ВХО на примере электронно-колебательных спектров (ЭКС) люминесценции с головными линиями 4777 , 4890 и 5233 \AA (серия S_2 [2]). В спектрах этих систем наблюдается ряд полос, однако частичное перекрытие отдельных ЭКС и малая их резкость затрудняет однозначное выделение колебательных повторений. Для разделения ЭКС отдельных систем подбирались оптимальные для каждой системы условия (температура, спектральный интервал возбуждения, послесвечение при различных временах задержки). Исследование тонких особенностей проводилось с помощью модуляционной по длине волны методики [3].

Во всех изученных кристаллах кроме линий, объединенных в серию S_2 [2], присутствует система с головной линией 4960 \AA . Исследование колебательных повторений показало, что эта система, вероятно, отлична от системы 4960 \AA [4], наблюдаемой во многих алмазах при отсутствии серии S_2 . У рассматриваемых систем обнаружено послесвечение с различной длительностью, слабо зависящее от температуры. Наиболее кратковременное свечение у систем 4777 и 4890 \AA (10^{-4} с), наиболее длительное у 4960 \AA (10^{-2} — 10^{-3} с). При возбуждении спектральным интервалом 2400 — 3500 \AA при всех температурах в спектрах люминесценции и послесвечения хорошо наблюдается система 5233 \AA , в спектрах люминесценции при $T < 100\text{ K}$ интенсивна система 4890 \AA , а при $T > 120\text{ K}$ система 4777 \AA . Спектральный интервал 3500 — 4500 \AA оптимален для возбуждения системы 4960 \AA .

Как видно из рисунка, для спектров систем 4777 , 4890 и 5233 \AA характерно наличие интенсивных полос КЛК, лежащих в области частот акустических колебаний 0 — 1000 см^{-1} (широкие положительные и отрицательные осплывания). Интенсивностью акустических КЛК. На фоне широких осплываний, связанных с КЛК, в дифференциальных спектрах наблюдается тонкая структура в виде узких положительных и отрицательных линий на частотах, близких к частотам критических точек дисперсионных кривых $\omega(k)$ (в системах 4890 и 4777 \AA максимумы 590 и 780 см^{-1} соответственно в полтора и два раза уже положительных осплываний КЛК-1). Поскольку возможные повторения низкочастотных осплываний КЛК должны давать более широкие по сравнению с наблюдаемыми в спектре особенности, тонкую структуру можно связать с проявлением ВХО. Частоты максимумов КЛК в различных системах и типы наблюдаемых особенностей приведены в таблице. Необходимая функция $g(\omega)$ в точках $TA(L)$ и $TA(X)$ имеет особенности P_1 и P_2 соответственно [3]. Низкочастотные КЛК, лежа-



Дифференциальные спектры люминесценции.

а — система 4890 \AA при $T=77\text{ K}$, б — система 4777 \AA при $T=120\text{ K}$, в — система 5233 \AA при $T=77\text{ K}$. Структура спектра системы 5233 \AA в области 280 — 340 см^{-1} связана с системой 4890 \AA .

¹ Частоты отсчитываются от соответствующей бесфононной линии.

Частоты максимумов квазилокальных колебаний и типы особенностей, наблюдаемых в системах 4777, 4890 и 5233 Å, в критических точках $TA(L)$ и $TA(X)$

Система	Частота максимума КЛК $\Delta\nu$, см ⁻¹	Частота особенности $\Delta\nu$, см ⁻¹	Критическая точка	Тип особенности
4890	340	—	—	—
	720	+590 -836	$TA(L)$ $TA(X)$	P_0 P_2
4777	296	—	—	—
	860	+780	$TA(X)$	P_1
5233	216	—	—	—
	570	+522 +774	$TA(L)$	P_1
	780—810	-830	$TA(X)$	$P_1 + P_2$

щие в интервале частот 0—500 см⁻¹, попадают в область гладкого изменения $g(\omega)$ и мы не наблюдали на них особенностей. Модифицированные ВХО наблюдаются на высокочастотных КЛК. Из таблицы видно, что по мере роста частоты максимума КЛК особенности в точке $TA(X)$ переходят от P_2 через максимум $P_1 + P_2$ в особенность P_1 в согласии с результатами [1].

Литература

- [1] Д. С. Недзвецкий, В. А. Гайсин. ФТТ, 18, 865, 1976.
 [2] В. Е. Ильин, Е. В. Соболев, О. П. Юрьева. ФТТ, 12, в. 7, 1970.
 [3] Д. С. Недзвецкий, В. А. Гайсин. Опт. и спектр., 36, 211, 1974.
 [4] Г. О. Гомон. Опт. и спектр., 8, 521, 1960.
 [5] J. C. Phillips. Phys. Rev., 113, 147, 1959; H. Bilz, R. Geick, R. F. Renk. Lattice Dynamics, Proc. Intern. Conference. Copenhagen, 1963.

Поступило в Редакцию 2 июля 1976 г.

УДК 535.373

СПЕКТРЫ $S_0 \rightarrow T_1$ -ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УСЛОВИЯХ ЭФФЕКТА ШПОЛЬСКОГО

Т. Н. Болотникова, Т. М. Наумова и В. И. Савченков

Электронно-колебательную структуру нижних триплетных уровней органических соединений можно исследовать лишь при их непосредственном возбуждении. Многочисленные попытки получения спектров прямого $S_0 \rightarrow T_1$ -поглощения твердых растворов, как правило, мало эффективны [1]. Более перспективно исследование спектров $S_0 \rightarrow T_1$ -возбуждения фосфоресценции [2-4]. В настоящей работе приведены данные о спектрах $S_0 \rightarrow T_1$ -возбуждения фосфоресценции некоторых ароматических углеводородов в матрицах Шпольского с использованием эффектов внешнего и внутреннего тяжелого атомов.

Методика эксперимента. При изучении спектров $S_0 \rightarrow T_1$ -возбуждения источником служила лампа ДКСШ-1000, свет от которой сканировался монохроматором ДМР-4 со стеклянными призмами. Спектральная ширина возбуждения составляла 25—30 см⁻¹. Кювета с замороженным до 77 К раствором помещалась в камеру между дисками флюороскопа. Фосфоресцентное свечение после системы светофильтров фокусировалось на ФЭУ-79, работающий в режиме счета фотонов. Такая установка [5] позволяла для растворов ароматических углеводородов ($C=10^{-2}$ — 10^{-3} М/л) регистрировать фосфоресценцию при возбуждении в $S_0 \rightarrow T_1$ -полосу. Однако интенсивность этой фосфоресценции была сравнима с интенсивностью послесвечения растворителей (хроматографически чистых н.-парафинов). Исследования в работе вещества были тщательно очищены многократной зонной плавкой (до 150 зон) с последующей стандартной проверкой по спектрам фосфоресценции и $S_0 \rightarrow S^*$ -возбуждения. При добавлении в раствор подистого этила (0.1—1.0 М/л) интенсивность фосфоресценции