

нами уравнений подтверждается тем, что их решение в частном случае приводит к уже известным формулам.

При выводе этих уравнений мы не учитывали поглощение, так как, согласно Принсу [6], для этого достаточно в формулах, полученных без учета поглощения, заменить δ на $\delta - i\beta$, где $\beta = \lambda\mu/4\pi$ (μ — линейный коэффициент поглощения).

Формулы (13) и (14) позволяют, таким образом, описать отражение рентгеновских лучей от «размытой» границы раздела двух сред. «Размытость» границы может являться следствием шероховатости поверхности или диффузии одной среды в другую.

Отметим также, что полное внешнее отражение рентгеновских лучей формально можно считать брегговским отражением нулевого порядка, так как для описания обоих явлений можно использовать один и тот же математический аппарат, если при описании полного внешнего отражения положить порядок равным нулю.

Литература

- [1] L. G. Parratt. Phys. Rev., 95, 359, 1954.
- [2] C. G. Darwin. Phys. Mag., 27, 315, 675, 1914.
- [3] Р. Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., 1950.
- [4] М. А. Блохин. Физика рентгеновских лучей. М., 1957.
- [5] J. A. Prins. Zs. Phys., 63, 477, 1930.

Поступило в редакцию 2 июля 1976 г.

УДК 535.34-31

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ АММОНИЯ

А. П. Мамедов, Л. Я. Панова и Л. А. Шабалинская

В настоящем сообщении впервые приводятся результаты исследования УФ спектров поглощения некоторых галогенидов метилзамещенных аммония, являющихся аналогами хорошо изученных простых неорганических ионных кристаллов — щелочно-галогенидных (ЩГК) [1] и аммонийгалогенидных (АГК) [2].

Галогениды метилзамещенных аммония (ГМА) представляют собой органические ионные кристаллы, в которых комплексный катион $[(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}]^+$, включающий в себя органические фрагменты, играет роль иона щелочного металла. Однако являясь, с одной стороны, аналогами простейших неорганических кристаллов, ГМА обладают рядом своеобразных черт: обратным соотношением по сравнению с большинством ЩГК и АГК, радиусов катиона и аниона, т. е. $r_c/r_a > 1$, гораздо большей поляризуемостью катионов, а также более низкой симметрией кристаллической решетки [3-5].

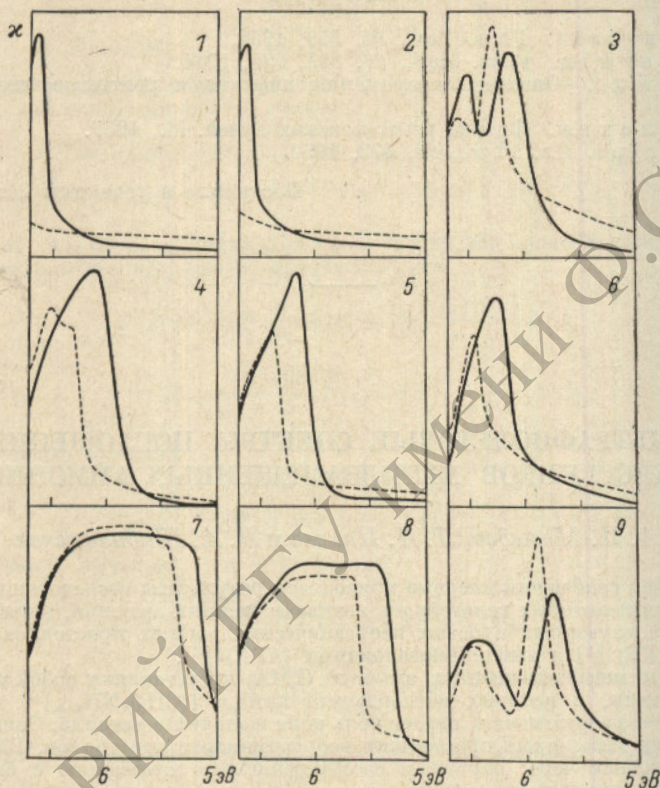
С целью выявления аналогий и своеобразий в спектральных характеристиках ГМА по сравнению с ЩГК и АГК нами была предпринята попытка измерить УФ спектры поглощения указанного класса соединений. Спектры были измерены с помощью спектрофотометров СФ-8 и «Specord UVVIS» в оптическом вакуумном металлическом кристале при температурах от $T=293$ до 80 К в спектральном диапазоне 6.7÷4.55 эВ. Для области 6.7÷6.2 эВ применялась продувка сухим азотом оптической камеры спектрофотометра «Specord UV VIS».

Готовые образцы ГМА марки «ч» либо синтезированные нами были многократно (3÷4 раза) перекристаллизованы из соответствующих растворителей. В зависимости от физико-химических свойств ГМА — плавления, растворимости, сублимации и гигроскопичности — получение тонких пленок, пригодных для измерения спектров поглощения, велось тремя способами: расплавлением с последующей медленной кристаллизацией между двумя кварцевыми пластинками (хлориды, бромиды и иодиды метиламмония и диметиламмония); постепенным испарением растворителя из раствора ГМА, нанесенного на поверхность кварцевой пластинки (хлорид и бромид тетраметиламмония); напылением слоя в вакууме (вакуумный эвапоратор *Jee-4s* к электронному микроскопу *Jem-7a*) при 10^{-5} тор (иодид тетраметиламмония).

На рисунке представлены УФ спектры поглощения хлоридов, бромидов и иодидов метил-, диметил- и тетраметиламмония. Сравнение приведенных спектров с известными из литературы [1, 2] спектрами ЩГК и АГК показывает, что полосы поглощения ГМА находятся в том же спектральном интервале, что и экситонные полосы для ЩГК и АГК. При понижении температуры образцов до 80 К полосы поглощения смещаются на 0.15÷0.3 эВ в коротковолновую область и становятся более четкими. Такое значительное смещение полос характерно для экситонных полос поглощения и согласуется

с аналогичными данными для ЩГК и АГК. Поэтому можно предположить, что обнаруженные нами полосы поглощения имеют экситонное происхождение и обусловлены ионами галоида. Предварительная оценка коэффициента поглощения дала значение не менее 10^3 см^{-1} , что также не противоречит выдвинутой гипотезе.

Известно, что в ЩГК и АГК длинноволновые полосы фундаментального поглощения обнаруживают дублетное расщепление, соответствующее расщеплению $\text{Cl}^- 3p$ -, $\text{Br}^- 4p$ - и $\text{I}^- 5p$ -уровней, обусловленному спин-орбитальным взаимодействием. Подобная дублетная структура хорошо проявляется в большинстве приведенных спектров ГМА, кроме хлоридов моно- и диметиламмония, коротковолновая полоса экситонного дублета которых лежит, по-видимому, за пределами рабочей области используемых нами спектрофотометров. Как и в случае ЩГК, эти две полосы (исключая хлорид тетраметиламмония, о котором следует сказать особо), можно, по-видимому, приписать дублетному поглощению экситона, связанному с переходом из валентной зоны, состоящей



Спектры поглощения галогенидов метилзамещенных аммония при $T=293 \text{ К}$ (сплошные кривые) и $T=80 \text{ К}$ (штриховые).

1 — $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$, 2 — $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 3 — $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, 4 — $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$,
5 — $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br}$, 6 — $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, 7 — $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$, 8 — $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{I}$,
9 — $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$.

из p -уровней галоидных ионов к нижней полосе проводимости. Ступенчатое поглощение в области $6.2\text{--}6.3 \text{ эВ}$ в спектре иодида тетраметиламмония, по-видимому, соответствует началу перехода зона—зона.

Проведенными ранее экспериментами нам удалось обнаружить свечение в некоторых нодидах тетраалкиламмония и, в частности, в иодиде тетраметиламмония при возбуждении в области собственного поглощения [6]. В этом случае также прослеживалась сильная аналогия с экситонным свечением в ЩГК.

Необходимо отметить, что, кроме плавного смещения полос экситонного поглощения при изменении температуры, нами в некоторых случаях (бромид и иодид метиламмония) были обнаружены скачкообразные изменения положений полос поглощения, что, вероятно, связано со структурными переходами в этих образцах [7]. Аналогичное влияние фазовых переходов на экситонное поглощение в АГК было описано в работах [8].

Из приведенного рисунка видна некоторая аномалия спектра хлорида тетраметиламмония, заключающаяся в том, что его спектр поглощения в целом значительно (на 0.5 эВ) сдвинут в длинноволновую область по сравнению с другими хлоридами. Дополнительные эксперименты с целью проверки природы полос поглощения хлорида тетраметиламмония — тщательная очистка образца, исследование температурной за-

висимости положения полос, подсчет коэффициента поглощения — позволяют связать эти полосы с ионами хлора, причем вместо явного расщепления длинноволновой полосы, ожидаемого вследствие спин-орбитального взаимодействия, наблюдается асимметрия этой полосы. Из литературы [9] известно, что хлорид тетраметиламмония при комнатной температуре находится обычно в гидратированном состоянии, и поэтому можно предположить, что аномалия его спектра обусловлена этим состоянием.

Спектры иодидов моно- и диметиламмония показывают сложный характер и не обнаруживают четкого расщепления даже при температуре жидкого азота. Природа этого явления пока не ясна.

Следует заметить, что в некоторых случаях в коротковолновой области (вблизи 6.7 эВ) наблюдалось уменьшение интенсивности поглощения (артефакт), и поэтому необходимо в дальнейшем продолжить исследования с применением вакуумного спектрофотометра.

Литература

- [1] J. E. Eby, K. J. Teegarden, D. B. Dutton. *Phys. Rev.*, **116**, 1099, 1959.
- [2] H. Yamashita. *J. Phys. Soc. Japan*, **29**, 1391, 1970.
- [3] M. F. C Ladd. *Zeit. Phys. Chem.*, **72**, 91, 1970.
- [4] M. Stammer. *J. inorg. nucl. Chem.*, **29**, 2221, 1967.
- [5] Z. K. Frevel, H. W. Rinn, H. C. Anderson. *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 83, 1946.
- [6] А. П. Мамедов, Л. Я. Панова, Б. М. Алиев, Н. М. Керимов. XI Европ. конгр. по молек. спектр. Таллин, 28 мая—1 июня 1973 г. Тез. докл., Таллин, 1973.
- [7] J. Tsau, D. F. R. Gilson. *J. Phys. Chem.*, **72**, 4082, 1968.
- [8] G. Stühmer, E. Rieflin. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **6**, 329, 1973; *Opt. Commun.*, **6**, 247, 1972; **9**, 103, 1973.
- [9] I. Dufourq, Y. Haget-Bouilland, N. B. Chanh, B. Lemaucseau. *Acta cryst.*, Sect. B, **28**, 1305, 1972.

Поступило в Редакцию 19 июля 1976 г.

УДК 537.525

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРА ИМПУЛЬСА СУПЕРИЗЛУЧЕНИЯ НЕОНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РЕЗОНАНСНО-ПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПЛАЗМОЙ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО СТОЛБА ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

В. С. Егоров, Н. М. Зацеровнюк и И. Г. Вольфовский

Ранее нами сообщалось [1, 2] о наблюдении эффекта сильного нелинейного поглощения при взаимодействии короткого импульса суперизлучения Ne (переход $2p_6-1s_6$, $\lambda=614.3$ нм, $\tau=5$ нс) с резонансно-поглощающими метастабильными атомами Ne (уровень $1s_6$), возникающими в послесвечении мощного импульсного разряда в смеси Ne—Ne ($p_{Ne}=0.4$ тор, $p_{He}=2$ тор). Просветление оптически плотной среды ($k_0l \sim 10$) предположительно объяснялось нами как результат самоиндуцированной прозрачности.

Упомянутые работы продолжены нами на основе измененной экспериментальной методики. В качестве источника суперизлучения на длине волны Ne 614.3 нм использовался импульсный разряд в узком капилляре, с внутренним диаметром 0.25 мм и длиной 150 мм, позволяющий получать субнаносекундные импульсы света с хорошей временной и пространственной когерентностью [3]. Генерация возникает в диапазоне давлений $p=1-10$ тор и носит однонаправленный характер. Пиковая мощность импульсов суперизлучения, измеренная нами, имеет максимальное значение ~ 0.5 Вт.

Спектральный состав линии суперизлучения используемого нами источника исследовался с помощью интерферометра Фабри—Перо с распорным кольцом 30 мм. Эталон позволяет разрешать спектральный интервал в 160 МГц. В зависимости от давления в капилляре ширина линии излучения менялась от 600 до $1400-1500$ МГц и определялась длительностью импульса ($0.8-1.7$ нс). Нами обнаружено наличие сдвига максимума линии суперизлучения Ne с $\lambda=614.3$ нм в длинноволновую сторону относительно максимума линии спонтанного излучения невозмущенного атома Ne. Величина сдвига зависит от давления в лазерной трубке и мощности генерации. Максимальное значение сдвига наблюдалось при $p=4.7$ тор в капилляре и составляло величину 160 МГц. Природа сдвига в настоящий момент не ясна. Однако следует указать, что в условиях, используемых нами, возможно осуществление так называемого кооперативного сдвига частоты суперизлучения, описанного в [4].