

в хrome, получалась одна уширенная линия при 300° К с изомерным сдвигом $(0,78 \pm 0,04)$ мм/сек относительно $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Образцы изготовлялись по следующей методике. В водный раствор $^{57}FeSO_4$ вводили дезоксидированный порошок ZnS без плавня, сушили при 125° С и нагревали при 950° С в течение двух часов в парах серы (концентрация $\sim 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{e^{57}Fe}{e^{ZnS}}$).

Величина изомерного сдвига больше, чем в случае введения ^{57}Fe в виде $^{57}CoCl_2$. Данный опыт показывает, что условия синтеза ZnS-Fe или концентрация примеси имеют сильное влияние на месторасположение или окружение ионов Fe в соединении ZnS.

Авторы выражают благодарность И. Яэку за постоянный интерес к работе и помощь при обсуждении результатов и С. Рейману за участие в наладке мёссбауэровского спектрометра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaffe P. M., Banks E., J. Electrochem. Soc., **111**, Nr. 1, 52 (1964).
2. Räuber A., Schneider J., Z. Naturforsch., **17a**, 266 (1962).
3. Title R. S., Phys. Rev., **131**, 623 (1963).
4. Holton W. S., Schneider J., Esile J., Phys. Rev., **133**, 1638 (1964).
5. Luchner K., Dietl J., Z. Phys., **176**, 261 (1963).
6. Wertheim G. K., Guggenheim H. J., Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics, IAEA, Vienna, 1966, p. 225.
7. Pound R. V., Rebka G. A., Phys. Rev. Lett., **4**, 274 (1960).
8. Walker L. R., Wertheim G. K., Jaccarino V., Phys. Rev. Lett., **6**, 98 (1961).
9. Ingalls R., Bull. Am. Phys. Soc., **8**, 42 (1963).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/XII 1969

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KÕIDE
FÜSIKA * МАТЕМАТИКА. 1970, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1970, № 2

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1970.2.21>

К. РЕБАНЕ, П. СААРИ, Т. ТАММ

ПРИРОДА «МУЛЬТИПЛЕТОВ» И ФОНОННОЕ КРЫЛО В СПЕКТРАХ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ШПОЛЬСКОГО

K. REBANE, P. SAARI, T. TAMM. «MULTIPLIETTIDE» OLEMUS JA FÖONONTIIB MÖNEDE
SPOLSKI SÜSTEEMIDE SPEKTRITES

K. REBANE, P. SAARI, T. TAMM. THE NATURE OF THE "MULTIPLETS" AND THE PHONON
BAND IN SPECTRA OF SOME SYSTEMS OF SHPOLSKY

С целью получить необходимые исходные данные для поисков «горячей» люминесценции [1-3] в системах Шпольского, нами были предприняты эксперименты по исследованию природы «мультиплетов» в спектрах молекул 1,12 бензперилена (1,12 Б), перилена (II) и 3,4 бензпирена (3,4 Б), замороженных в н. гексане. Нами измерены спектры люминесценции при селективном возбуждении в одном компоненте «мультиплета», а также селективные спектры возбуждения для отдельных компо-

нентов «мультиплетов». Аналогичные опыты по селективному возбуждению ранее были выполнены Г. Свищевым [4], исследовавшим сравнительно далеко ($\sim 14 \text{ \AA}$) отстоящие друг от друга компоненты «дублета» в спектре коронена при 77° K .

Была использована в основном та же, что и в [5, 6] установка с двумя монохроматорами ДФС-12 и с регистрацией по методу счета фотонов, которая позволила довести ширину полосы возбуждения и регистрации до 2 см^{-1} . Для приготовления образцов были использованы: перилен фирмы Rütgerswerke; 3,4 бензпирен фирмы Gee Lawson Chemical Ltd; об изготовителе 1,12 бензперилена данные отсутствуют. Растворитель подвергался многократной очистке серной кислотой. Растворы с концентрацией 10^{-5} моль/л в запаянных стеклянных кюветках медленно ($> 60 \text{ мин}$) охлаждались до требуемой температуры. Основные эксперименты были выполнены при $4,2^\circ \text{ K}$, некоторые дополнительные опыты по интерпретации фоновых крыльев — при 77° K .

Общее описание спектров, в том числе структуры «мультиплетов», имеется в [7-10]. В дальнейшем «мультиплеты» в спектрах будем обозначать через $\nu_{00} \pm \nu_N$, где ν_{00} — частота (0-0)-линии, ν_N — частота N -го внутримолекулярного колебания (в см^{-1}). Отдельные компоненты в «мультиплетах» обозначим через $A, B, C \dots$ (в направлении возрастания частоты).

Общий результат наших опытов состоит в том, что при возбуждении в разных компонентах «мультиплета» спектра поглощения возникают отчетливо разные спектры люминесценции. Наиболее отчетливо это различие проявляется в системе 1,12 Б, где возбуждение в одном компоненте «дублета» спектра поглощения дает свечение, состоящее только из соответствующих компонентов спектра люминесценции (A или B) (см. рис. 1). В системе П («мультиплеты» состоят из трех компонентов)

Лотн, ег.

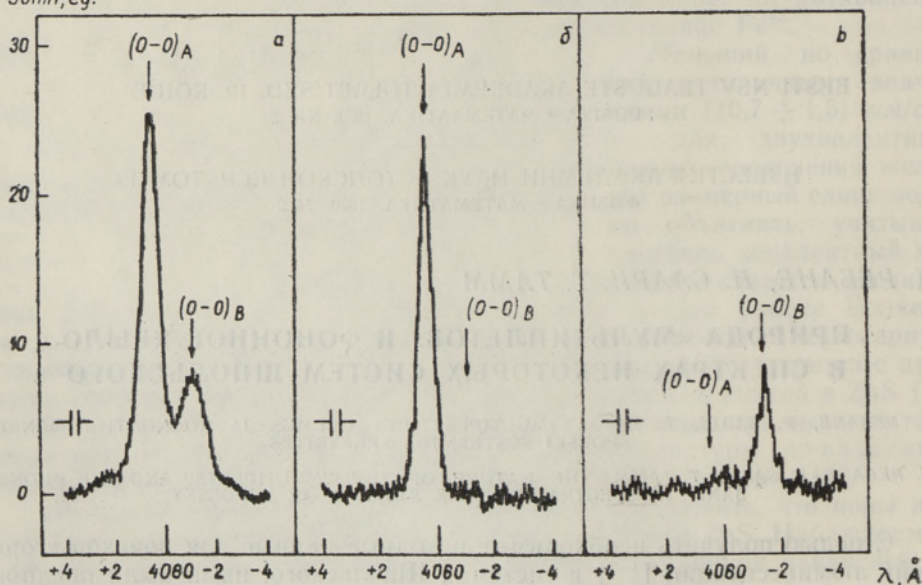


Рис. 1. (0-0)-«мультиплет» спектра люминесценции 1,12 бензперилена в н. гексане при $4,2^\circ \text{ K}$; возбуждение в «мультиплете» $\nu_{00} + 454$ спектра поглощения:

a — немонахроматическое, b — в компоненте A , b — в компоненте B . (Ширина щели возбуждающего монохроматора $2,5 \text{ см}^{-1}$, ширина щели измеряющего монохроматора указана на рисунке).

аналогичная полная селективность наблюдается только в случае возбуждения в компонентах *A* «мультиплетов» спектра поглощения. При возбуждении же в компонентах *B* и *C* в люминесценции дополнительно проявляются и более длинноволновые компоненты (т. е. при возбуждении в *B* — *A*-компоненты, при возбуждении в *C* — *A*- и *B*-компоненты).

С целью выяснения, не свидетельствует ли наблюдаемая неселективность о релаксации между подуровнями «мультиплета» (как, например, между вращательными подуровнями примесного иона NO_2^- в KCl [5, 6]), нами были измерены спектры возбуждения отдельных компонентов «мультиплетов» люминесценции. Результат для компонента *C* системы П приведен на рис. 2. Мы интерпретируем измеренный участок спектра как бесфононную линию и сопровождающее ее фононное крыло. Данный опыт был повторен при 77°K . Здесь наблюдалось характерное уширение фононного крыла и сдвиг его в антистоксовую область. Причиной неполной селективности является, таким образом, наличие у бесфононной линии достаточно интенсивного фононного крыла, распространяющегося до следующих компонентов «мультиплета».

Аналогичные результаты получены и для системы 3,4 Б. Следовательно, если учесть косвенный эффект возбуждения в фононном крыле, то системы «мультиплетов» в поглощении (возбуждении) и в люминесценции разделяются на системы линий, каждая из которых представляет собой обычным образом взаимосвязанные линии поглощения и люминесценции. Релаксации между системами нет*, т. е. при возбуждении в линиях одной системы в линиях других систем люминесценция не возникает.

Наиболее вероятно, что отсутствие связи между системами обусловлено пространственной разделенностью примесных молекул, а небольшие сдвиги между системами вызваны несколько различным положением примесей относительно матрицы, т. е. для исследованных нами систем подтверждается интерпретация природы «мультиплетов», данная Э. Шпольским [11].

Итак, результаты эксперимента приводят к следующим выводам:

1) «мультиплеты» в спектрах твердых растворов 1,12 Б, П, 3,4 Б представляют собой несколько сдвинутые относительно друг друга системы, между которыми нет связи в ходе колебательной релаксации;

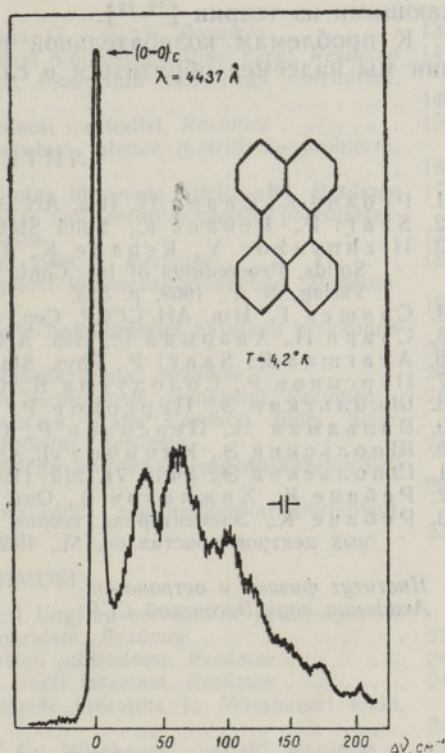


Рис. 2. Участок спектра возбуждения перилена в н. гексане, содержащий компонент *C* (0—0)-«мультиплета». Люминесценция регистрировалась при ширине щели 5 см^{-1} на компоненте *C* «мультиплета» $\nu_{00} = 357$.

* Точнее, время релаксации значительно превышает время жизни возбужденного электронного состояния.

наиболее вероятно, что каждая система принадлежит определенному типу встроенности молекулы в матрицу;

2) в случае системы II по спектру возбуждения обнаружено фоновое крыло, обусловленное взаимодействием электронного перехода с фононами кристаллических колебаний и обладающее свойствами, вытекающими из теории [12, 13].

К проблемам колебательной релаксации и «горячей» люминесценции мы надеемся обратиться в следующей публикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К., Саари П., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 241 (1968).
2. Saari P., Rebane K., Solid State Comm., 7, 887 (1969).
3. Hizhnyakov V., Rebane K., Tehver I., in: Light Scattering Spectra of Solids, Proceedings of Int. Conf., held in New York Univ. Sept. 1968, Springer Verlag, N. Y., 1969, p. 513.
4. Свищев Г., Изв. АН СССР, Сер. физ., 27, 696 (1963).
5. Саари П., Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 19, 113 (1970).
6. Авармаа Р., Саари П., Phys. Stat. Sol. 36, K177 (1969).
7. Персонов Р., Солодунов В., Опт. и Спектр., 24, 142 (1968).
8. Шпольский Э., Персонов Р., Опт. и Спектр., 8, 328 (1960).
9. Вальдман М., Персонов Р., Опт. и Спектр., 19, 531 (1965).
10. Шпольский Э., Климова Л., Опт. и Спектр., 13, 174 (1962).
11. Шпольский Э., УФН, 71, 215 (1960); 77, 321 (1962); 80, 255 (1963).
12. Ребане К., Хижняков В., Опт. и Спектр., 14, 362, 491 (1963).
13. Ребане К., Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, М., 1968.

*Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
5/11 1970