не равен тому предельному значению, которое принято при расчете єпон, и меняется в зависимости от состава. Есть основания полагать, что он увеличивается при днамагнитном разбавлении [12], что будет замедлять падение єпон при росте х в исследуемых ферритах, и тогда расчетное уменьшение будет меньше 23,6 %. Однако для обсуждения влияния q\* на єщон нужно независимое определение q\*.

Полученные результаты позволяют заключить, что основной мотив поведения электронной и ионной составляющих є в бинарной системе литий-цинковых ферритов (падение є при переходе от феррита лития к ферриту цинка) связан с уменьшением числа обменных магнитных связей в результате диамагнитного разбавления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rezleski N., Luca Emil.-Bul. Inst. politehn. Jasi, 1977, Sec. 1, v. 23, № 1-2, р. 109. 2. Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы

получения, свойства и применения ферритов. М., 1979. 3. Сафантьевский А. П. Поликристаллические феррошпинели СВЧ. Совре-

менное состояние и перспективы развития: Обзоры по электронной технике. Сер. 6,

Материалы, 1979, вып. 9 (670). 4. Виноградов Е. А., Ирисова Н. А., Леонов Ю. С., Урсуляк Н. Д. — Электронная техника. Сер. 1, электроника СВЧ, 1981, вып. 5 (329), с. 63. 5. Жиляков С. М., Иволга В. В., Мальцев В. И., Найден Е. П. — ФТТ, 1977, т. 19, вып. 10, с. 3108.

6. Patton C. E., Edmondson C. A. and Liu Y. H.-J. Appl. Phys., 1982, v. 53, № 3, Part. II, p. 2431.

Данилькевич М. И. Вести. Белорусского ун-та. Сер. 1, физ., мат. и мех., 1983, № 3, c. 62.

8. Банд И. М., Тржасковская М. Б. Таблицы собственных значений энергий электронов, плотностей вблизи нуля и средних значений в самосогласованных полях атомов и понов, 2 ≤ Z ≤ 52. — Л., 1974.

9. Даутов Л. М., Ионов С. П. Таблицы атомных волновых функций. — Алма-Ата, 1974.

10. Gilleo M. A.— J. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 13, № 2, р. 33. 11. Пахомова Н. Л., Козлов В. А.— Изв. вузов, физика, 1982, т. 25, № 11, c. 54

12. Данилькевич М. И., Литвинович Г. В.— ФТТ, 1978, т. 20, № 8, с. 2509. Поступила в редакцию 12.12.83. Кафедра физики твердого тела

УДК 535.37

## В. А. ГАЙСЕНОК, Г. Н. СИЦКО, В. И. ЗУБКО

## К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ АБСОЛЮТНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Определение абсолютной ориентации дипольных моментов переходов относительно молекулярных осей является важной задачей спектроскопии многоатомных молекул [1, 2]. Для ее решения чаще всего используют поляризационные измерения характеристик поглощения и люминесценции молекул в ориентированных средах (растянутые пленки, жидкие кристаллы, и т. п.). В настоящее время наиболее разработанными являются методы анализа дихроизма в таких системах [3—5], позволяющие устанавливать ориентацию осциллятора поглощения. При этом необходимо знать не более двух параметров, определяющих ориентацию молекул в пленке [5]. В случае люминесценции активированных одноосных сред число ориентационных параметров, определяющих поляризацию свечения, увеличивается до пяти [6]. Количественный анализ таких измерений оказывается, во-первых, весьма громоздким и, во-вторых, требует для определения ориентационных параметров большего числа дополнительных измерений, чем метод дихроизма поглощения. В связи с этим поляризационные исследования люминесценции ориентированных сред чаще всего используют для качественного анализа [1, 2]. Количественные результаты обычно получают лишь в рамках простейших моделей ориентации молекул и расположения осцилляторов [7, 8]. Попытка

авторов [9] использовать для интерпретации данных по поляризации формулу Попова [3] не выдерживает критики, так как спонтанная [1] поляризация люминесценции ошибочно отождествлялась ими с поляризацией люминесценции при возбуждении изотропной радиацией. В настоящем сообщении предлагается метод, с помощью которого для определения ориентации осцилляторов излучения по данным поляризационных измерений можно использовать теоретический аппарат, развитый для анализа дихроизма поглощения.

Будем рассматривать одноосные активированные среды, связывая с выделенным направлением среды ось Z лабораторной системы координат. Любое наблюдаемое на опыте значение интенсивности люминесценции в условиях, когда двулучепреломление не влияет на результаты измерений, можно представить через величины  $I_{AL}(A, L=X, Y, Z)$ , представляющие компоненты интенсивности люминесценции, поляризованные вдоль оси L, при возбуждении светом, поляризованным вдоль оси A. Из девяти компонентов  $I_{AL}$  независимы лишь пять, так как  $I_{XY} = I_{YX}$ ,  $I_{ZX} = I_{ZY}, I_{XX} = J_{YY}, I_{XZ} = I_{YZ}$  в силу осевой симметрии вдоль оси Z. Эти пять величин содержат всю информацию об анизотропии процессов поглощения и излучения света, которая может быть получена методом поляризованной люминесценции.

В общем случае выражение для L<sub>AL</sub> с точностью до константы можно записать в виде

$$I_{AL} = \int (\bar{e}_A \bar{d}_a)^2 (\bar{e}_L \bar{d}_f)^2 f(\Omega) d\Omega, \tag{1}$$

где  $\bar{e}_A$ ,  $\bar{l}_L$  — единичные векторы поляризации света;  $\bar{d}_a$ ,  $\bar{d}_f$  — единичные векторы дипольных моментов переходов с поглощением и испусканием, соответственно,  $f(\Omega)$  — функция распределения по ориентациям молекул  $\Omega$ .

Введем в рассмотрение величины:

$$I_i^a = \sum_k I_{ik} = \int |\overline{e_i d_a}|^2 f(\Omega) \, d\Omega, \tag{2}$$

(4)

$$I_{i}^{f} = \sum_{k} I_{ki} = \int |\overline{e_{i}d_{f}}|^{2} f(\Omega) d\Omega, \ k = X, \ Y, \ Z.$$
(3)

При этом учтено, что  $\sum_{i} /\bar{e}_{i} \bar{d}_{a(f)} /^{2} = 1$ . Сравним (2) с выражением для мощности поглощения поляризованного света:

 $W_i = \int /\bar{e}_i \bar{d}_a / {}^2 f(\Omega) \, d\Omega,$ 

которое записано также с точностью до константы.

Из сравнения очевидно, что  $I_i^a$  пропорционально мощности поглощения. Величина  $I_i^i$  есть интенсивность поляризованной вдоль оси *i* люминесценции при возбуждении изотропной радиацией и определяется формулой, тождественной по виду (4). Таким образом, если известны величины  $I_i^{a(i)}$ , то для анализа данных по поляризации люминесценции можно воспользоваться методами, разработанными в теории дихроизма поглощения [3—5].

Рассмотрим теперь способ, с помощью которого можно найти величины  $I_i^{a(f)}$ . При геометрии опыта, изображенной на рис. 1, учитывая ограничения, связанные с двулучепреломлением, можно получить четыре значения интенсивности люминесценции, соответствующие положениям поляризатора и анализатора, при которых их плоскости пропускания параллельны или перпендикулярны оси растяжения пленки.

Нетрудно показать, что эти величины следующим образом выражаются через компоненты *I*<sub>AL</sub>:

$$I_{\Pi}^{\Pi} = I_{ZZ}, \ I_{\perp}^{\Pi} = I_{ZX}, \ I_{\perp}^{\perp} = I_{XZ}, \ I_{\perp}^{\perp} = \frac{1}{2} (I_{XX} + I_{XY}).$$
(5)

Здесь верхний индекс у I<sup>6</sup> указывает на положение поляризатора (параллельно или перпендикулярно оси растяжения пленки), нижний анализатора. Далее можно доказать, что

$$I_{11}^{''} + 2I_{\perp}^{''} = I_{11}^{a}, \ I_{11}^{\perp} + 2I_{\perp}^{\perp} = I_{\perp}^{a}, I_{11}^{''} + 2I_{11}^{\perp} = I_{11}^{f}, \ I_{\perp}^{''} + 2I_{\perp}^{\perp} = I_{\perp}^{f}.$$
(6)

22



Рис. 1. Оптическая схема установки для определения анизотропни возбуждения и испускания:

1 — лампа возбуждения; 2, 6 — монохроматоры; 3, 5 — поляронды; 4 — образец; 7 — ФЭУ

Рис. 2. Поляризационные характеристики флуоресценции профлавина в ПВС ( $\lambda_{воз.}$  = =440 нм):

1 — спектр люминесценции: 2 — спектральная зависимость  $R_{a}$  ; 3 — спектральная зависимость  $R_{f}$ 

На рис. 2 представлены результаты измерений для профлавина (концентрация 10-4 г/г) в растянутых в три раза пленках поливинилового спирта. Кривые 2 и 3 показывают зависимость от длины волны излучения анизотропии возбуждения  $(R_a)$  и испускания  $(R_f)$ , которые определяются как

$$R_{a(f)} = \frac{I_{11}^{a(f)} - I_{\perp}^{a(f)}}{I_{\perp}^{a(f)} - 2I_{\perp}^{a(f)}}.$$
(7)

Существенно, что величина  $R_a$  зависит лишь от ориентации осциллятора поглощения, а  $R_i$  — ориентации только осциллятора испускания.

Как видно из рис. 2, величина Ra действительно остается постоянной по спектру флуоресценции, в то время как R<sub>f</sub> меняется весьма существенно. Последнее может быть связано с проявлением электронно-колебательного взаимодействия [10] и направленным переносом энергии [11] в сочетании со спектральной неоднородностью молекул различной ориентации.

Анализ этих причин требует дальнейших исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П. П. Поляризованиая люминесценция атомов, молекул и кристаллов. — М., 1959.

2. Саржевский А. М., Севченко А. Н. Анизотропия поглощения и испуска-

2. Саржевский А. М., Севченко А. Н. Анизотрония поглощения и испуска-ния света молекулами. — Минск, 1971. 3. Попов К. Р.— Оптика и спектр., 1975, т. 39, с. 248, 509, 656. 4. Norden B.— Spectrosc. Lett., 1977, v. 10, p. 381. 5. Thulstrup E. W., Michl J.— J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 82. 6. Michl J., Thulstrup E. W.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 3999. 7. Margulies L., Yogev A.— Chem. Phys., 1978, v. 27, p. 29. 8. Азаров В. Ю., Нурмухаметов Р. И., Стечкина И. Б.— Докл. АН СССР. 1981 т. 259, с. 336

СССР, 1981, т. 259, с. 336. 9. Dekkers J. J., Hoornweg G. Ph., Terpsta K. J., Maclean C., Vel-thorst— Chem. Phys., 1978, v. 34, р. 253. 10. Гайсенок В. А., Саржевский А. М.— Оптика и спектр, 1975, т. 32,

вып. 2, с. 284. 11. Гулнс И. М., Комяк А. И.— ЖПС, 1977, т. 27, № 5, с. 841.

Поступила в редакцию 26.12.83.

Кафедра общей физики