

П. П. ФЕОФИЛОВ

АНИЗОТРОПНОЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАШИВАНИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 28 V 1954)

1. В предыдущих работах по изучению анизотропии люминесценции центров окрашивания в кристаллах флюорита и фторидов щелочных металлов (^{1, 2}) было показано, что в отношении поглощения и излучения центры окрашивания могут рассматриваться как анизотропные образования, ориентированные вполне определенным образом относительно осей симметрии кристалла. Направления ориентации определяются направлениями от данного аниона к соседним. Соответственно с этим в кристаллах флюорита ориентация осуществляется вдоль трех осей симметрии четвертого порядка, а в щелочногалоидных кристаллах — вдоль шести осей второго порядка.

Спектры поглощения кристаллов CaF_2 и NaF , окрашенных путем рентгенизации или облучения γ -лучами, состоят в основном из двух полос поглощения, расположенных в видимой и близкой ультрафиолетовой частях спектра. Поглощение света в области этих полос сопровождается яркой люминесценцией (¹). Облучение светом из области длинноволновой полосы фотохимически неактивно. Облучение в области второй полосы поглощения, осуществляемое для CaF_2 при температуре жидкого воздуха и для NaF при комнатной температуре, приводит, как показали наши опыты, к фотохимическому обесцвечиванию кристаллов. У NaF превращение центров необратимо; в случае CaF_2 нагревание образцов до комнатной температуры восстанавливает исходную окраску и люминесценцию.

Было естественно предположить, что поскольку центры окрашивания представляют собой анизотропные образования, ориентированные внутри кристалла, фотохимическое изменение центров при облучении кристаллов линейно-поляризованным светом будет приводить к тому, что оставшиеся неизменными центры уже не будут распределены равномерно по всем возможным направлениям ориентации, как это имеет место у кристаллов, не подвергавшихся фотохимическому воздействию. Иными словами, воздействие фотохимически активного поляризованного света должно вызывать появление анизотропии в распределении центров, т. е. должно наблюдаться явление, аналогичное известному явлению Вейгерта (³). Поставленные нами опыты полностью подтвердили это предположение. В результате облучения кристаллов CaF_2 и NaF , содержащих люминесцирующие центры окрашивания линейно-поляризованным фотохимически активным светом, пространственное распределение центров, оставшихся неразрушенными, становится анизотропным.

Анизотропия распределения центров окрашивания может быть обнаружена по появлению дихроизма окрашенных кристаллов, однако в исследованных кристаллах ее значительно удобнее наблюдать по так называемой «спонтанной» поляризации люминесценции, т. е. поля-

ризации излучения, наблюдаемой при возбуждении естественным светом и наблюдении вдоль возбуждающего луча. Степень «спонтанной» поляризации определяется анизотропией распределения излучающих осцилляторов в плоскости, перпендикулярной направлению наблюдения.

2. Осцилляторная модель центра окрашивания, предложенная для истолкования закономерностей поляризованной люминесценции окрашенных кристаллов (^{1, 2}), предполагает, что фотохимически активное поглощение света в области второй полосы поглощения осуществляется осцилляторами, расположенными в плоскости, перпендикулярной направлению излучающего осциллятора. Пользуясь этой моделью, можно рассмотреть изменения «спонтанной» поляризации люминесценции по мере развития процесса фотохимического превращения. Предположим, что продукты фотохимической реакции не люминесцируют и что при малых концентрациях центров окрашивания и в тонких слоях их число убывает во времени по экспоненциальному закону (в действительности, как показали наши опыты, это предположение оправдывается обычно лишь приближенно):

$$n = n_0 e^{-t/\tau},$$

где τ — величина, обратно пропорциональная молярному коэффициенту поглощения центров и интенсивности падающего света.

Пусть излучающие осцилляторы ориентированы вдоль осей четвертого порядка (случай CaF_2) и электрический вектор фотохимически активного линейно-поляризованного света составляет с одной из этих осей угол φ и лежит в плоскости пластинки, вырезанной из кристалла параллельно плоскости (100). В этой плоскости расположены две группы излучающих осцилляторов. Осцилляторы третьей группы направлены на наблюдателя и могут не рассматриваться (см. соответствующие чертежи в (²)). Если в начальный момент времени число центров в группах 1 и 2 одинаково (среда изотропна) и равно n_0 , то спустя время t

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{\sin^2 \varphi}{\tau} t}; \quad n_2 = n_0 e^{-\frac{\cos^2 \varphi}{\tau} t},$$

поскольку осцилляторы коротковолнового поглощения составляют в первой группе угол $\pi/2 - \varphi$, а во второй группе — угол φ с электрическим вектором фотохимически активного света. Таким образом,

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\cos 2\varphi}{\tau} t}, \quad (1)$$

т. е. распределение осцилляторов в плоскости пластинки становится в общем случае ($\varphi \neq \pi/4$) анизотропным. Свет люминесценции, возбуждаемой естественным светом в такой пластинке, оказывается частично линейно-поляризованным с преимущественными колебаниями в направлении осцилляторов той из групп центров, которая менее подвержена фотохимическому воздействию (группа 1 при $\varphi < \pi/4$ и группа 2 при $\varphi > \pi/4$). Степень этой «спонтанной» поляризации равна

$$P_{\text{спонт}}^{\text{макс}} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1 - e^{-\frac{\cos 2\varphi}{\tau} t}}{1 + e^{-\frac{\cos 2\varphi}{\tau} t}} = \text{th} \left(\frac{\cos 2\varphi}{\tau} t \right). \quad (2)$$

Таким образом, если осцилляторы вполне анизотропны и их ориентация в кристалле совершенна, «спонтанная» поляризация должна возрастать до единицы.

Если исследовать азимутальную зависимость степени поляризации люминесценции такой анизотропной пластинки (подобно тому, как это делалось с изотропными пластинками в (1, 2)), то при возбуждении в области первой полосы поглощения

$$P = \cos 2\alpha \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \alpha e^{-\frac{\cos 2\varphi}{\tau} t}}{1 + \operatorname{tg}^2 \alpha e^{-\frac{\cos 2\varphi}{\tau} t}}, \quad (3)$$

а при возбуждении в области второй полосы поглощения

$$P = \cos 2\alpha \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha - e^{-\frac{\cos 2\varphi}{\tau} t}}{\operatorname{tg}^2 \alpha + e^{-\frac{\cos 2\varphi}{\tau} t}}. \quad (4)$$

При $t = 0$ формулы (3) и (4) переходят в формулы (2) и (8) из (2). Зависимости, выражаемые формулами (3) и (4), при $\varphi = 0$ изображены графически на рис. 1 для нескольких значений $e^{-t/\tau}$, т. е. для различных стадий фотохимического процесса. При $t \rightarrow \infty$ азимутальные зависимости степени поляризации люминесценции стремятся к $\cos 2\alpha$, переставая зависеть от длины волны возбуждающего света. При $\alpha > \pi/4$ в случае «длинноволнового» возбуждения и $\alpha < \pi/4$ при «коротковолновом» возбуждении поляризация изменяет в ходе фотохимического превращения свой знак.

Аналогичным образом может быть рассчитан случай, когда элементарные осцилляторы ориентированы по осям второго порядка (щелочногалоидные кристаллы). Нетрудно убедиться, что если пластинка вырезана опять параллельно (100) и $\varphi = \pi/4$, «спонтанная» поляризация люминесценции также будет возрастать по мере развития фотохимического процесса, стремясь, как и в предыдущем случае, к единице.

Не представляет большого труда рассчитать и многочисленные другие случаи и зависимости, однако и приведенных здесь достаточно, чтобы, сопоставляя их с зависимостями, наблюдаемыми на опыте, составить суждение о применимости рассматриваемой осцилляторной модели.

3. Результаты опытов по превращению центров окрашивания в CaF_2 и NaF линейно-поляризованным светом находятся в полном качественном согласии с предсказываемым расчетом. «Спонтанная» поляризация, действительно, возрастает со временем (см. рис. 2), однако не достигает предельного значения, предсказываемого расчетом. Это может быть объяснено недостаточностью предположения о полной анизотропии осцилляторов, несовершенством ориентации кристаллов, а также тем весьма существенным обстоятельством, что фотохимическое разрушение центров происходит до какого-то определенного уровня — добиться полного прекращения люминесценции не удастся даже при весьма длительном облучении. Это, вероятно, объясняет тот наблю-

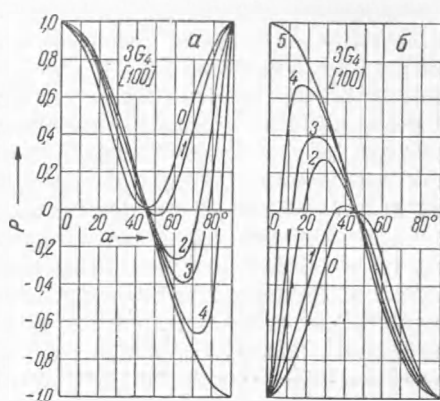


Рис. 1. Азимутальные зависимости степени поляризации люминесценции на различных стадиях фотохимического процесса. а — возбуждение в длинноволновой полосе поглощения, б — возбуждение в коротковолновой полосе поглощения. $e^{-t/\tau} = 0-1, 0; 1-0,5; 2-0,1; 3-0,05; 4-0,01; 5-0,00$

даемый на опыте факт, что «спонтанная» поляризация, достигнув максимума, начинает несколько спадать. В пределе, при бесконечно долгом облучении, она, очевидно, должна уменьшиться до нуля, поскольку неразрушаемые центры распределены в кристалле изотропно.



Рис. 2. Рост «спонтанной» поляризации по мере развития фотохимического процесса. 1 — CaF_2 , $[100]$, $\varphi = 0$; 2 — NaF , $[100]$, $\varphi = \pi/4$

Опыты по анизотропному фотохимическому разрушению центров окрашивания позволяют сделать однозначный выбор между возможными осцилляторными моделями люминесцирующих центров окрашивания. Как указывалось в ⁽²⁾, азимутальные и спектральные зависимости степени поляризации люминесценции центров окрашивания с равным успехом могут быть описаны при помощи двух различных осцилляторных моделей. Поглощение и излучение света при возбуждении люминесценции в первой полосе поглощения описываются в обеих моделях линейными осцилляторами, совпадающими по направлению. Различие моделей состоит в том, что наблюдаемое на опыте изменение знака поляризации при переходе к возбуждению в области второй полосы поглощения интерпретируется в первой модели как изменение направления поглощающего, а во второй — излучающего осцилляторов. Расчет азимутальных зависимостей приводит в обоих случаях к тождественным формулам, и для выбора между моделями необходимо привлечение дополнительных данных. Такими данными могут служить результаты фотохимических исследований. Действительно, нетрудно убедиться в том, что при первом предположении «спонтанная» поляризация не должна зависеть от длины волны возбуждающего света; напротив, дихроизм пластинки с анизотропно разрушенными центрами окрашивания должен менять знак при переходе от одной полосы поглощения к другой. С другой стороны, вторая модель требует спектрального постоянства дихроизма и перемены знака «спонтанной» поляризации при переходе от возбуждения в области первой полосы к возбуждению в области второй. Результаты, полученные нами при исследовании спектрального хода дихроизма и «спонтанной» поляризации, однозначно свидетельствуют в пользу адекватности первой модели.

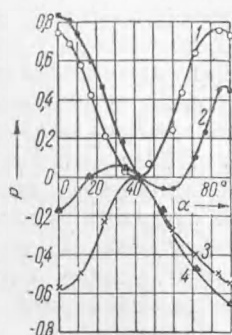


Рис. 3. Азимутальные зависимости степени поляризации люминесценции центров окрашивания в кристалле флюорита. CaF_2 , -180° , $[100]$, $\varphi = 0$. 1 и 3 — до облучения; 2 и 4 — после облучения; 1 и 2 — $\lambda_{\text{возб}} = 546 \text{ м}\mu$; 3 и 4 — $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ м}\mu$

Поступило
11 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Феофилов, ДАН, 92, 545 и 743 (1953). ² П. П. Феофилов, ЖЭТФ, 26, № 5 (1954). ³ F. Weigert, Zs. f. Phys., 5, 410, 423 (1921); 10, 349 (1922); Koll. Zs., 28, 115 (1921); Naturwiss., 9, 583 (1921).