

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ



TOM XXIV

ZESZYT 3

1973

ZARZĄD

Przewodniczący
Prof. dr **WOJCIECH RUBINOWICZ**
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący
Prof. dr **ALEKSANDER JABŁOŃSKI**
czł. rzecz. PAN

Prof. dr **ANDRZEJ TRAUTMAN**
czł. koresp. PAN

Sekretarz
Doc. dr **HALINA CHEĆCIŃSKA**

Skarbnik
Doc. dr **KAZIMIERZ ROSIŃSKI**

Członkowie Zarządu
Prof. dr **JULIAN AULEYTNER**
Prof. dr **KAROLINA LEIBLER**
Prof. dr **MACIEJ SUFFCZYŃSKI**
Doc. dr **JAN PETYKIEWICZ**
Prof. dr **PRZEMYSŁAW ZIELIŃSKI**

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Doc. dr **EMANUEL TREMBACZOWSKI** (*Białystok*)
Doc. dr **JERZY DERA** (*Gdańsk*)
Doc. dr **BOLESŁAW WYSŁOCKI** (*Gliwice*)
Doc. dr **ANDRZEJ PAWLIKOWSKI** (*Katowice*)
Doc. dr **JERZY JATCZAK** (*Koszalin*)
Prof. dr **JERZY RAYSKI** (*Kraków*)
Doc. dr **MAKSYMILIAN PIŁAT** (*Lublin*)
Doc. dr **HENRYK MAŁECKI** (*Łódź*)
Dr **JÓZEF KUSZ** (*Opole*)
Doc. dr **JERZY MAŁECKI** (*Poznań*)
Doc. dr **CZESŁAW JANKIEWICZ** (*Rzeszów*)
Doc. dr **WIKTOR NOWAK** (*Szczecin*)
Doc. dr **STANISŁAW ŁĘGOWSKI** (*Toruń*)
Doc. dr **EDMUND IGRAS** (*Warszawa*)
Doc. dr **ZBIGNIEW SIDORSKI** (*Wrocław*)

P O L S K I E T O W A R Z Y S T W O F I Z Y C Z N E

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XXIV, ZESZYT 3

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1973

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczeniowski, czł. koresp. PAN (Warszawa),
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa), Ludwik Natanson (Warszawa),
Wojciech Rubinowicz, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Leonard Sosnowski, czł. rzecz. PAN (Warszawa),
Przemysław Zieliński (Warszawa)

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Przemysław Zieliński (Warszawa)
Członkowie Redakcji — Andrzej Kisiel (Kraków), Henryk Lizurej (Kraków),
Jerzy Pietruszka (Kraków)

Adres Redakcji: Kraków, Reymonta 4
tel. 363-80, wewn. 442

Maszynopisy prac należy nadsyłać w 2 egzemplarzach pod adresem Redakcji. O przyjęciu do druku decyduje Komitet Redakcyjny.

Państwowe Wydawnictwo Naukowe — Oddział w Krakowie, ul. Smoleńsk 14

Nakład 2749 + 106 egz. Ark. wyd. 6,5. Ark. druk. 6

Papier rotograw. kl. III. 70 × 100, 90 g.

Oddano do składania w lutym 1973

Podpisano do druku w maju 1973

Druk ukończono w maju 1973

Zam. 162/73. B-12. Cena 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

W dniach 21-24 września 1972 r. w Toruniu odbyła się I Ogólnopolska Konferencja Luminescencyjna (OKL). Organizatorem konferencji był Instytut Fizyki UMK w Toruniu.

OKL była pierwszą ogólnopolską konferencją poświęconą luminescencji. Nie była to jednak pierwsza w ogóle konferencja luminescencyjna w Polsce, odbyły się bowiem w Polsce już dwie konferencje luminescencyjne międzynarodowe: 1) Reunion Internationale de Photoluminescence (Warszawa 1936 r.), 2) International Conference on Luminescence (Toruń 1963 r.).

Celem konferencji było dokonanie przeglądu ostatnich osiągnięć w dziedzinie fotoluminescencji oraz elektroluminescencji związków organicznych i nieorganicznych oraz przedyskutowanie aktualnie prowadzonych prac dotyczących luminescencji w kraju. Podczas konferencji wygłoszono siedem referatów przeglądowych oraz 40 komunikatów z prac własnych. Referaty z prac własnych wygłoszone były w dwóch sekcjach luminescencji związków organicznych (19 komunikatów) oraz nieorganicznych (21 komunikatów). Komunikaty te opublikowano w preprintach (nr 205 i nr 206) Instytutu Fizyki UMK.

W konferencji wzięło udział 130 uczestników z wszystkich głównych ośrodków naukowych w kraju. Na konferencji postanowiono, że OKL będą odbywać się periodycznie co dwa lata. Organizację ich powierzono Instytutowi Fizyki UMK w Toruniu. II Ogólnopolska Konferencja Luminescencyjna odbędzie się w 1974 roku w Toruniu.

W niniejszym zeszycie „Postępów Fizyki“ są zamieszczone teksty referatów przeglądowych wygłoszonych na I OKL.

Henryk Łożykowski

Wiesław Wardzyński

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego

Kompleksy ekscytonowe w półprzewodnikach

Bound Exciton Complexes in Semiconductors

Abstract: The review of the investigations on various kind of excitonic complexes in semiconductors are given,

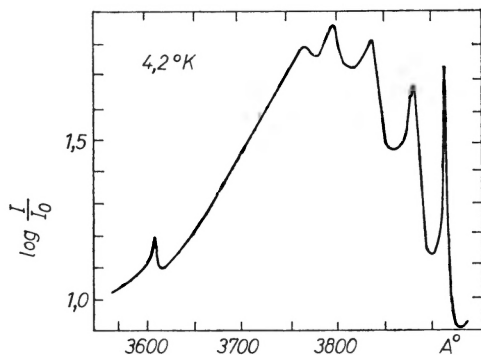
1. Wstęp

Fizycy zajmujący się obecnie badaniami optycznymi ciał stałych przyzwyczaili się do tego, że w widmach absorpcyjnych i emisyjnych tych ciał, przy obserwacjach w niskich temperaturach i w odpowiednich obszarach widmowych, powszechnie spotyka się widma liniowe. Warto pamiętać, że jeszcze 20 lat temu widma liniowe wiązane były z fazą gazową, a w fazie skondensowanej obserwowano niemal wyłącznie szerokie pasma. Wyjątek stanowiły ciała zawierające domieszki ziem rzadkich, gdzie występujące ostre linie wiązane być mogły z przejściami wewnątrz tych atomów domieszkowych, a sieć kryształów macierzystych stanowiła jedynie ośrodek, w którym domieszki zanurzone były na kształt atomów gazu.

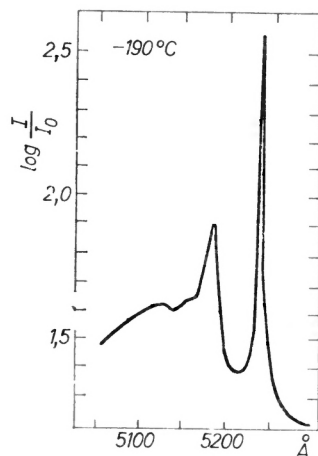
Już jednak w tym czasie pojawiły się pierwsze obserwacje świadczące, iż w niskich temperaturach, w ciałach stałych można obserwować ostre linie widmowe [1], [2], [3]. Te obserwacje wzbudziły duże zainteresowanie i stanowiły nie lada zagadkę — poszukiwano w badanych materiałach śladów domieszek ziem rzadkich [3] — innego bowiem wytłumaczenia nie było, a widma liniowe w ciałach stałych wydawały się czymś wręcz niemożliwym. Dla ilustracji na rys. 1 i rys. 2 przedstawiono, zaczerpnięte z pracy [1], widmo pochłaniania fluoru litu z centrami barwnymi wprowadzonymi przez napromieniowanie, mierzone w temperaturze ciekłego helu i w temperaturze bliskiej temperatury ciekłego azotu. Zaobserwowane ostre linie o szerokości połówkowej ok. 2 \AA są, jak się wydaje, pierwszą obserwacją kompleksów ekscytonowych, o których będziemy mówili. Jednakże kompleksy te pojawiły się w fizyce dopiero w roku

1958 wraz z pracami: teoretyczną Lamperta [4], sugerującą możliwość ich istnienia oraz eksperymentalną Haynesa [5] w r. 1960.

Przedtem w roku 1952 niezależnie Gross [6], [7] oraz Hayashi i Katsuki [8] zaobserwowali w tlenku miedziawym (Cu_2O) w temperaturach helowych w po-

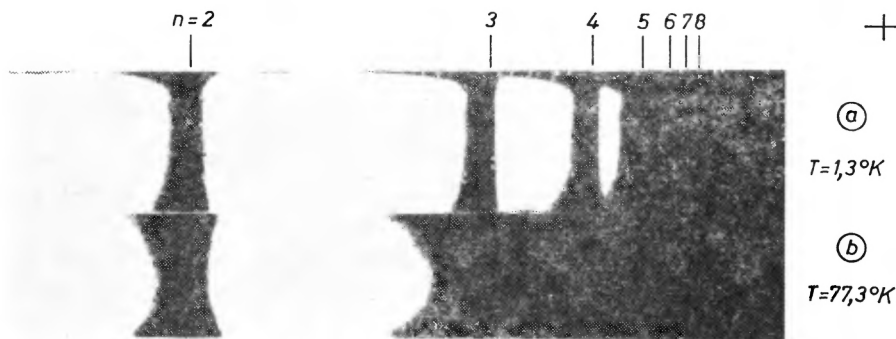


Rys. 1



Rys. 2

chłanianiu i w emisji serie bardzo wąskich linii, przypominające serie w widmie wodoru. Obserwacje te potwierdzone zostały w roku 1954 przez Nikitina [9]. Rys. 3 przedstawia takie właśnie widmo pochłaniania Cu_2O , mierzone w tem-



Rys. 3

peraturze $1,3^\circ\text{K}$ oraz $77,3^\circ\text{K}$ [10]. Linie układają się w dwie serie, tzw. „żółta“ i „zielona“ (na rys. widoczna jest seria „żółta“). Każdą z tych serii opisać można wzorem analogicznym do wzoru Balmera

$$r_n = A - \frac{B}{n^2},$$

przy czym dla żółtej serii w Cu_2O

$$r_n = 17460 - \frac{785}{n^2} \text{ cm}^{-1}.$$

Widmo to zinterpretowano jako widmo ekscytonów swobodnych. Koncepcja ekscytonów wprowadzona została już w roku 1931 przez Frenkela [11]. Ekscyton stanowił stan wzbudzony kryształu, taki jednak stan, w którym elektron nie jest jeszcze po przeniesieniu do pasma przewodnictwa swobodny, ale dzięki kulombowskiemu oddziaływaniu pozostaje związany z dziurą tworzącą się w pasmie walencyjnym. Tak więc dla kreowania ekscytonu potrzebna jest energia nieco mniejsza od energii odpowiadającej przerwie energetycznej, mniejsza o energię wiązania ekscytonu. Jest rzeczą dobrze znaną, że zachowanie się elektronu w doskonałej sieci periodycznej przypomina zachowanie się elektronu w próżni, z tym, że obecność sieci krystalicznej uwzględnia się przypisując mu masę różną od masy swobodnego elektronu, tzw. masę efektywną, która w ogólności może być tensorem. Innymi słowami — gdy przechodzimy od próżni do kryształu — elektron staje się „quasi-cząstką posiadającą masę efektywną“, dla której kryształ jest taką przestrzenią jak dla swobodnego elektronu „próżnia“. W przestrzeni tej oprócz elektronów jako quasi-cząstek o ładunku ujemnym, posiadających masę efektywną, istnieją analogiczne quasi-cząstki o ładunku dodatnim — dziury. Ekscyton swobodny w tej przestrzeni, którą tworzy kryształ, będzie tworem analogicznym do atomu wodoru, w którym zamiast protonu mamy dziurę — będącą cząstką o masie efektywnej m_h — a zamiast elektronu mamy cząstkę o ładunku ujemnym i masie efektywnej elektronu. Widmo zatem takiego tworu będzie analogiczne jak widmo wodoru, co też i stwierdzamy eksperymentalnie. Wzór opisujący serie widmowe wodoru musi być jedynie zmodyfikowany w sposób oczywisty ze względu na to, że przechodzimy do quasi-cząstek o masie efektywnej w przestrzeni, którą tworzy kryształ. I tak będziemy mieli:

$$E = R \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_k^2} \right]$$

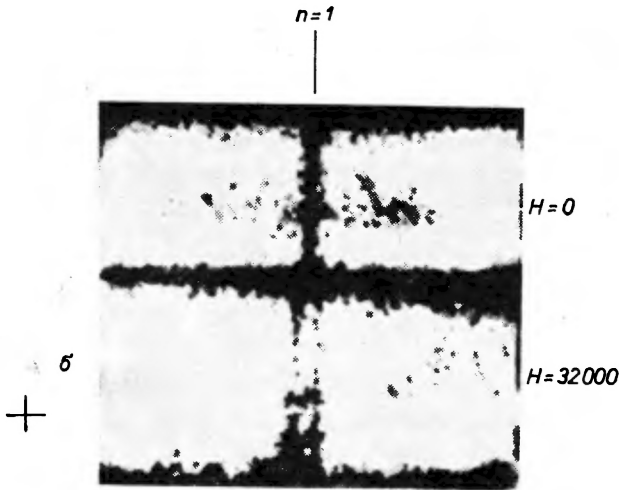
$$n_k = n + 1, n + 2, \dots$$

dla atomu wodoru oraz

$$E_n = E_g - \frac{R'}{n^2},$$

gdzie $R' = \frac{\mu/m}{\kappa^2}$ dla ekscytonu, przy czym $\mu = \frac{m_e + m_h}{m_e m_h}$ — masa zredukowana, m_e , m_h — masa efektywna odpowiednio elektronu i dziury, a κ — stała dielektryczna kryształu. Analogia ekscytonu z atomem wodoru jest bardzo daleko posunięta, uwzględniając, iż ekscyton tworzy quasi-cząstki mające masę efektywną, która jest tensorem. Analogię tę potwierdzają pomiary rozsze-

pienia Zeemana dla ekscytonów [10]. Rys. 4 przedstawia rozszczepienie w polu magnetycznym linii $n = 1$ żółtej serii ekscytonów w Cu_2O . Linia rozszczepia się na dwie dla polaryzacji $\epsilon \perp H$ (polaryzacja σ), jak tego należy się spodziewać przez analogię do efektu Zeemana dla atomu wodoru.



Rys. 4

2. Swobodne i związane kompleksy z quasi-cząstek o masach efektywnych w kryształach półprzewodnikowych

Powstają obecnie pytania: jakie inne poza ekscytonem możliwe są twory składające się z cząstek o masach efektywnych, w kryształach półprzewodnikowych, czy i w jakich warunkach będą one trwałe, jakie będą ich energie wiązania i wreszcie czy twory takie zostały znalezione eksperymentalnie.

Zacznijmy od ekscytonu będącego analogiem atomu wodoru.

$$H \Rightarrow h^+ e^-$$

h^+ oznacza tu cząstkę o masie efektywnej — dziurę, a e^- — cząstkę o masie efektywnej — elektron.

Energia jonizacji atomu wodoru dana jest jak wiadomo wyrażeniami:

$$E_i = R = \frac{m \cdot e^4}{2\hbar^2},$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m \cdot e^2} = 0,53 \text{ \AA},$$

$$E_i = \frac{e^2}{2a_0} = 13,6 \text{ eV}.$$

Analogicznie energia wiązania ekscytonu, tj. energia potrzebna na rozerwanie elektronu i dziury, będzie:

$$E_w = E_o - E_n = R \frac{\mu/m}{\kappa^2} = \frac{e^2}{2a_0} \frac{\mu/m}{\kappa^2},$$

$$E_w = 13,6 \frac{\mu/m}{\kappa^2} \text{ eV.}$$

A stąd:

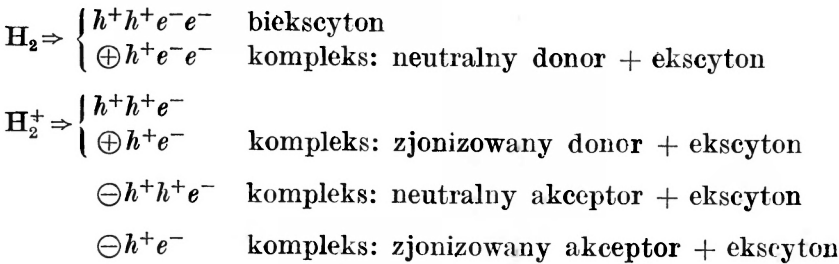
$$\frac{E_w}{E_i} = \frac{\mu/m}{\kappa^2}.$$

Warto zauważyć, że dla typowych półprzewodników

$$\left. \begin{array}{l} m_e \simeq 0,1m \\ m_h \simeq m \\ \kappa \simeq 10 \end{array} \right\} \frac{\mu/m}{\kappa^2} \simeq 10^{-3}.$$

A zatem energia wiązania ekscytonu stanowi w przybliżeniu tysięczną część energii jonizacji atomu wodoru — będzie więc dla typowych półprzewodników zawierała się między kilku a kilkudziesięciu milielektronowoltami.

Inne kompleksy będące analogami cząsteczki wodoru H_2 oraz dodatniego jonu cząsteczki wodoru przedstawia poniższa tablica [4]:



\oplus — oznacza dodatni jon donorowy

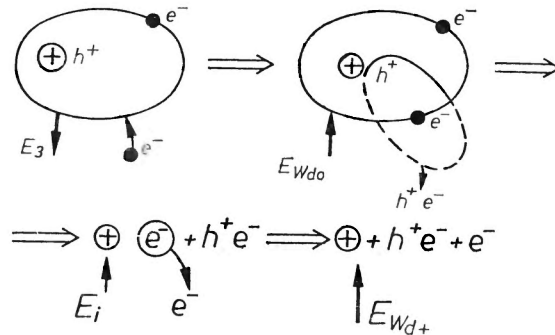
\ominus — oznacza ujemny jon akceptorowy.

3. Energie wiązania kompleksów ekscytonowych z donorami i akceptorami

Oceniemy obecnie na podstawie prostych, elementarnych rozważań graniczne wartości energii wiązania kompleksów [12], [13]. W przypadku kompleksu składającego się ze zjonizowanego donoru i ekscytonu, tzn. dla kompleksu $\oplus h^+ e^-$, gdy $m_h \gg m_e$, funkcja falowa elektronu będzie stosunkowo rozległa lub mówiąc inaczej rozmiary orbity elektronu będą znaczne, podczas gdy

orbita dziury będzie znacznie mniejszych rozmiarów. Sytuację tę przedstawia schematycznie (pierwsze ogniwo w łańcuchu) rys. 5.

Wyobraźmy sobie, że pozwalamy, by do takiego kompleksu w kryształach przyłączył się jeszcze jeden elektron spośród elektronów znajdujących się w kryształach. Przy przyłączeniu tego elektronu do kompleksu otrzymamy energię oznaczoną E_3 , co ilustruje odpowiednia strzałka na rys. 5. W rezultacie powstał kompleks: donor neutralny + ekscyton, składający się z jonu donorowego i dziury oraz dwu elektronów na orbicie o znacznych rozmiarach. Ilustruje ten kompleks drugie ogniwo w łańcuchu na rys. 5. Zabieramy teraz parę:



Rys. 5

dziura + elektron, związane ze sobą i przenosimy w sieci krystalicznej daleko od kompleksu. Znaczący to, że od kompleksu, składającego się z neutralnego donora i ekscytonu, oderwaliśmy ekscyton, przy czym ekscyton pozostaje w kryształach jako ekscyton swobodny. Dla dokonania takiej operacji musieliśmy do kompleksu dostarczyć energię, którą oznaczamy E_{wdo} . Jest to oczywiście energia wiązania ekscytonu do neutralnego donora. Ilustruje to odpowiednia strzałka w drugim ogniwie łańcucha na rys. 5. Po oddzieleniu ekscytonu od kompleksu otrzymamy neutralny donor oraz swobodny ekscyton, co przedstawia trzecie ogniwo łańcucha na rys. 5. Jeśli zjonizujemy neutralny donor, otrzymamy zjonizowany donor, swobodny ekscyton w sieci oraz swobodny elektron. Stan ten ilustruje czwarte ogniwo łańcucha na rys. 5. Na zjonizowanie donora musimy doń doprowadzić energię oznaczoną E_i , co ilustruje odpowiednia strzałka w trzecim członie łańcucha na rys. 5. Sytuacja, jaką przedstawia czwarty człon łańcucha, różni się od sytuacji, jaką przedstawiał pierwszy człon łańcucha tylko tym, że w pierwszym członie ekscyton jest związany ze zjonizowanym donorem, w członie czwartym ekscyton został oderwany od zjonizowanego donora. Aby ze stanu przedstawionego w pierwszym członie łańcucha otrzymać stan, który przedstawia czwarty człon łańcucha, należało do kompleksu dostarczyć energię potrzebną na oderwanie ekscytonu od kompleksu. Energię tę oznaczamy E_{wd+} . Jest to energia wiązania ekscytonu w kompleksie ze zjonizowanym donorem. Pisząc bilans ener-

getyczny dla całego łańcucha otrzymamy:

$$E_{w_{d+}} = E_{w_{d0}} + E_i - E_3.$$

Jeśli energię wiązania ekscytonu w kompleksie wyrażać będziemy w jednostkach energii jonizacji centrum donorowego lub inaczej, jeśli znajdziemy stosunek $E_{w_{d+}}/E_i$, to otrzymamy:

$$\frac{E_{w_{d+}}}{E_i} = \frac{E_{w_{d0}}}{E_i} + 1 - \frac{E_3}{E_i}.$$

Zwróćmy uwagę iż $E_{w_{d0}}/E_i$ można zamienić przez stosunek energii dysocjacji cząsteczki wodoru do energii jonizacji atomu wodoru, ponieważ kompleks neutralny donor + ekscyton jest analogiem cząsteczki wodoru, a neutralny donor można traktować jako analog atomu wodoru. Odpowiednie energie dla cząsteczki czy też atomu wodoru i odpowiadających im kompleksów różnić się będą jedynie tym, że stałą Rydberga R zamienić trzeba na R' . W przypadku gdy wyznaczamy stosunek energii, stałe te nie będą odgrywać roli. Podobnie stosunek E_3/E_i jest równy stosunkowi energii jonizacji cząsteczki wodoru do energii jonizacji atomu wodoru (na usunięcie jednego elektronu z kompleksu: neutralny akceptor + ekscyton, potrzebna jest, jak wynika z pierwszego ogniwa łańcucha w schemacie na rys. 5, energia E_3). Otrzymamy więc:

$$\frac{E_{w_{d+}}}{E_i} = \frac{E_{\text{dys}} \text{H}_2}{E_{\text{jon}} \text{H}} + 1 - \frac{E_{\text{jon}} \text{H}_2}{E_{\text{jon}} \text{H}} = \frac{4,5 \text{ eV}}{13,6 \text{ eV}} + 1 - \frac{15,6 \text{ eV}}{13,6 \text{ eV}} = 0,18$$

$$(E_{\text{dys}} \text{H}_2 = 4,5 \text{ eV}; E_{\text{jon}} \text{H}_2 = 15,6 \text{ eV}; E_{\text{jon}} \text{H} = 13,6 \text{ eV}).$$

W przypadku gdy $m_h \ll m_e$, będziemy mieli orbitę dziur o dużych rozmiarach i zlokalizowany przy donozie elektron, a więc taką sytuację, jaką przedstawia schematycznie rys. 6. W tym przypadku przy dostatecznie dużej różnicy pomiędzy masami dziury i elektronu, dziura nie będzie mogła być związana, a więc i taki kompleks ekscytonowy nie będzie się tworzył i dopiero przy określonym krytycznym stosunku $\left(\frac{m_h}{m_e}\right)_{\text{kr}}$ możliwe jest wiązanie ekscytonu.

Tak więc dla

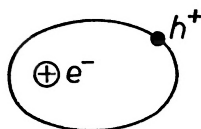
$$\frac{m_h}{m_e} < \left(\frac{m_h}{m_e}\right)_{\text{kr}}, \quad E_{w_{d+}} = 0.$$

Znalezienie granicznego, krytycznego stosunku $\left(\frac{m_h}{m_e}\right)_{\text{kr}}$ jest zagadnieniem trudnym. Przeprowadzone oceny tego stosunku wskazują, że $\left(\frac{m_h}{m_e}\right)_{\text{kr}} \cong 1,4$.

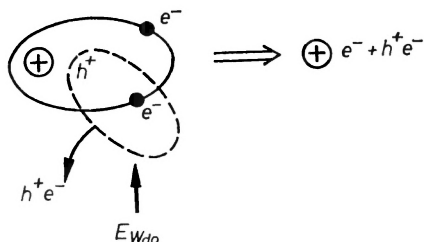
Reasumując możemy stwierdzić, że dla kompleksów ekscytonu związanego ze zjonizowanym donorem energia wiązania ekscytonu zawiera się pomiędzy

$0,18E_i$ a 0, w zależności od stosunku mas efektywnych elektronu i dziury, a dla $\frac{m_h}{m_e} < \left(\frac{m_h}{m_e}\right)_{kr}$ kompleksy w ogóle nie mogą się tworzyć.

Rozważmy teraz kompleks ekscytonu związanego z neutralnym donorem, a więc kompleks $\oplus h^+e^-e^-$. Podobnie jak poprzednio sytuację dla $m_h \gg m_e$ przedstawia schematycznie rys. 7. Wyniesienie ekscytonu poza kompleks wy-



Rys. 6

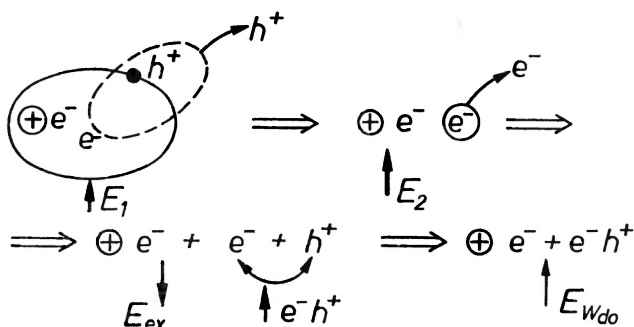


Rys. 7

magą dostarczenia energii wiązania $E_{w_{do}}$, a proces ten jest analogiczny do dysocjacji cząsteczki wodoru. Zatem:

$$\frac{E_{w_{do}}}{E_i} = \frac{E_{dys} H_2}{E_{jon} H} = \frac{4,5 \text{ eV}}{13,6 \text{ eV}} = 0,33.$$

Gdy $m_h \ll m_e$, wówczas sytuację ilustruje schematycznie rys. 8, w pierwszym ogniwie łańcucha. Dla znalezienia stosunku $E_{w_{do}}/E_i$ dokonujemy reakcji, których łańcuch przedstawia schematycznie rys. 8. Oddzielamy najpierw od kompleksu dziurę zużywając energię E_1 , która ze względu na znaczną odległość



Rys. 8

dziury od neutralnego donoru może być przyjęta w przybliżeniu jako równa energii wiązania swobodnego ekscytonu $E_1 \cong E_{ex}$. Następnie (drugi człon łańcucha) zabieramy od kompleksu $\ominus e^-e^-$ elektron, na co zużyć należy energię E_2 . Wreszcie łączymy ze sobą swobodną dziurę i elektron w ekscyton uzyskując energię E_{ex} (trzeci człon łańcucha) i otrzymujemy w ten sposób

neutralny donor i ekscyton swobodny, z kompleksu neutralny donor + ekscyton (czwarty człon łańcucha), na co zużyć trzeba energię $E_{w_{do}}$. Bilans energetyczny w tym przypadku daje zależność:

$$E_{w_{do}} = E_1 + E_2 - E_{ex} = E_2,$$

przy czym E_2 jest energią potrzebną na oddzielenie elektronu od kompleksu $\oplus e^- e^-$, który jest analogiem ujemnego jonu wodorowego, zatem:

$$\frac{E_{w_{do}}}{E_i} = \frac{E_2}{E_i} = \frac{E_{jon} H^-}{E_{jon} H} = \frac{0,75 \text{ eV}}{13,6 \text{ eV}} = 0,055.$$

Tak więc energia wiązania ekscytonu w kompleksie z neutralnym donorem, wyrażona w jednostkach energii jonizacji donoru, zawiera się pomiędzy 0,05 i 0,33 w zależności od stosunku mas efektywnych elektronu i dziury.

$$0,05 < \frac{E_{w_{do}}}{E_i} < 0,33.$$

Wynika stąd, iż kompleks taki może istnieć dla dowolnych stosunków mas efektywnych.

Zupełnie podobnie rozważać można kompleksy ekscytonowe z neutralnym i zjonizowanym akceptorem. Jeśli weźmiemy pod uwagę fakt, że dla typowych półprzewodników $m_h > m_e$, wówczas widać, że spodziewać się możemy kompleksów ekscytonowych w typowych półprzewodnikach tak z donorami neutralnymi, jak i zjonizowanymi, a także z neutralnymi akceptorami, natomiast możliwość obserwowania kompleksów z akceptorami zjonizowanymi jest mało prawdopodobna.

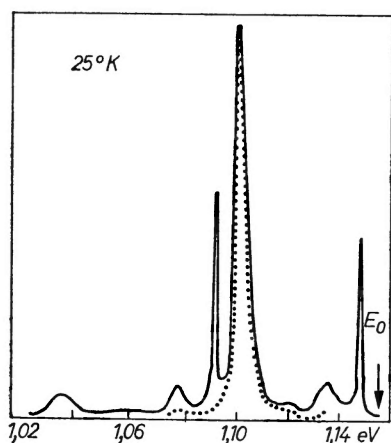
4. Kompleksy ekscytonowe z donorami i akceptorami — wyniki eksperymentalne

Kompleksy ekscytonowe obserwowano zarówno w widmach pochłaniania, jak i luminescencji w wielu materiałach [5], [14], [15], [16], [17], [18], [19]. Badanie widm pochłaniania jest jednak kłopotliwe ze względu na małe współczynniki absorpcji w przypadku linii związanych z kompleksami, czego zresztą należy się spodziewać. Pochłanianie to zależy będzie bowiem od koncentracji domieszek, a przy dużych koncentracjach muszą wystąpić nowe zjawiska, związane z wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy kompleksami, utrudniające ich obserwację. Natomiast stosunkowo łatwo można obserwować bogate widma luminescencyjne związane z kompleksami, już przy stosunkowo niewielkich koncentracjach domieszek. Co więcej, zjawiska luminescencji za pośrednictwem kompleksów ekscytonowych w niskich temperaturach stanowią bardzo istotny mechanizm rekombinacji promienistej, szczególnie dla materiałów z szeroką przerwą energii wzbronionej.

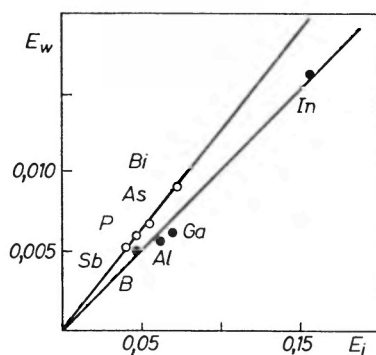
Dla przykładu rys. 9 przedstawia widmo fotoluminescencji krzemu mierzone w temperaturze 25°K dla próbek „czystych“, zawierających znikome

ilości domieszek (krzywa przerywana) oraz dla próbek domieszkowanych arsenem o koncentracji domieszek $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (krzywa ciągła) [5]. W widmie luminescencji dla próbek czystych obserwuje się tylko linię ekscytonu swobodnego (słabą ze względu na reabsorpcję) przy energii $E_0 = 1,156 \text{ eV}$ (na rysunku zaznaczoną strzałką) oraz linie związane z powtórzeniami fononowymi. Najsilniejsza z tych linii odpowiada procesowi z emisją optycznego fononu poprzecznego (TO) i jest widoczna przy energii $E_1 = 1,098 \text{ eV}$.

W widmie na rys. 9 dla próbek domieszkowanych arsenem widać bardzo ostre linie przy energiach 1,149 eV i 1,091 eV. Linie te są związane z rekombinacją ekscytonu w kompleksie z donorem, jaki daje domieszka arsenu, przy



Rys. 9



Rys. 10

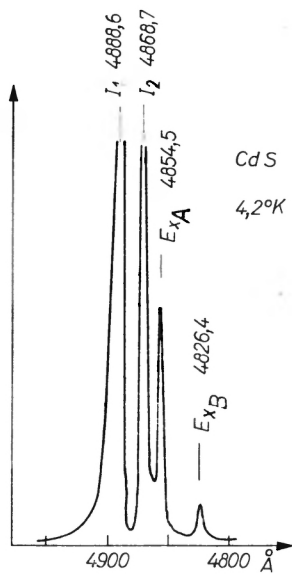
czym linia przy energii 1,091 eV odpowiada procesowi z jednoczesną emisją poprzecznego fononu optycznego. Energia wiązania w takim kompleksie wynosi 0,007 eV. Ponieważ energia jonizacji donoru As wynosi 0,056 eV, zatem dla tego przypadku $\frac{E_w}{E_i} = 0,125$, co zgadza się z rozważaniami prezentowanymi w poprzednim paragrafie.

Obserwowano także ekscytony związane z domieszkami donorowymi fosforu, antymonu i bizmutu oraz z akceptorami boru, aluminium, galu i indu. Znalezione zależności pomiędzy energią wiązania kompleksów E_w i energią jonizacji donorów lub akceptorów E_i przedstawia rys. 10 [5]. Jak widzimy zależność tę wyrazić można:

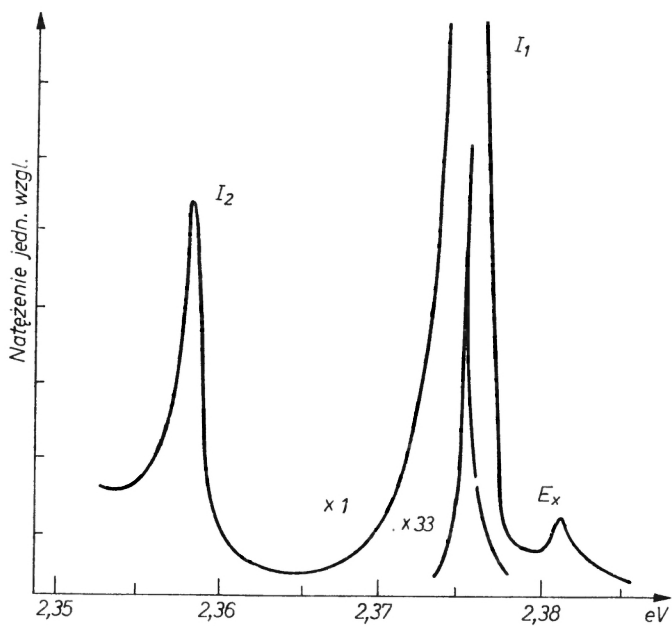
$$E_w = \alpha_D E_{i_d} \text{ — dla donorów}$$

$$E_w = \alpha_A E_{i_A} \text{ — dla akceptorów,}$$

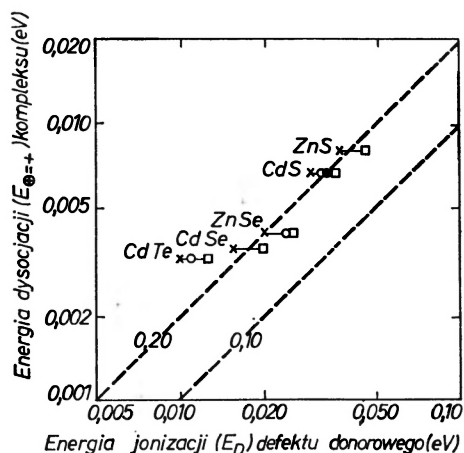
przy czym w przypadku krzemu $\alpha_D \sim \alpha_A \sim 0,1$. Ten eksperymentalny fakt, że energia wiązania ekscytonów w kompleksie stanowi w przybliżeniu 10% energii jonizacji centrum, z którym się ekscyton wiąże, nazywamy regułą Haynesa.



Rys. 11

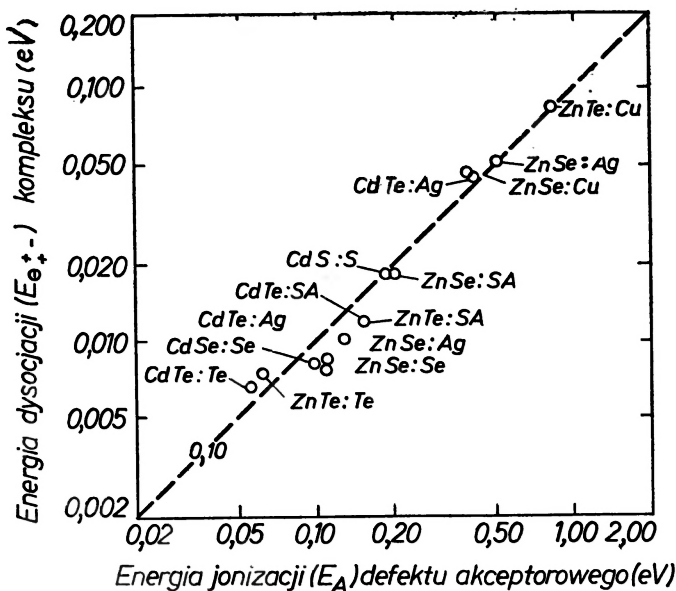


Rys. 12



Rys. 13

Rys. 11 przedstawia widmo luminescencji CdS [20] mierzone w temperaturze $4,2^{\circ}\text{K}$. Poza liniami swobodnych ekscytonów E_{xA} i E_{xB} widzimy dwie silne linie I_1 i I_2 , będące liniami związanymi z kompleksami ekscytonowymi [21].



Rys. 14

Identyfikacja tych kompleksów była możliwa dzięki szczegółowym pomiarom rozszczepienia w polu magnetycznym (patrz [22]). Analiza takich pomiarów wskazuje, że linia I_1 odpowiada kompleksowi ekscytonu z neutralnym akceptorem, a linia I_2 — z donorem.

Podobnie widmo luminescencji dla ZnTe w temperaturze $4,2^\circ\text{K}$ przedstawia rys. 12 [23].

Wreszcie rys. 13 i rys. 14 przedstawiają zależności energii wiązania od energii jonizacji dla donorów i akceptorów dla różnych związków półprzewodnikowych $A_{II}-B_{IV}$ [24].

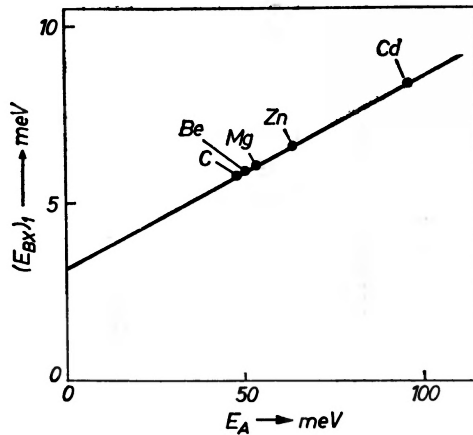
Łatwo stwierdzić, że podobnie jak dla krzemu

$$E_w = a_A E_{i_A} \text{ — dla akceptorów}$$

$$E_w = a_D E_{i_D} \text{ — dla donorów}$$

z tym, że $a_A \neq a_D$ i $a_A \sim 0,1$, a $a_D \sim 0,2$.

W przypadku półprzewodnikowych związków $A_{III}-B_V$ szczegółowe badania kompleksów ekscytonowych z akceptorami przeprowadzone były dla fosforu



Rys. 15

galu, przy czym wyniki pomiarów przedstawia rys. 15 [25], [26]. Jak widać, zależność energii wiązania od energii jonizacji przedstawić można wyrażeniem:

$$E_w = a_A E_A + B.$$

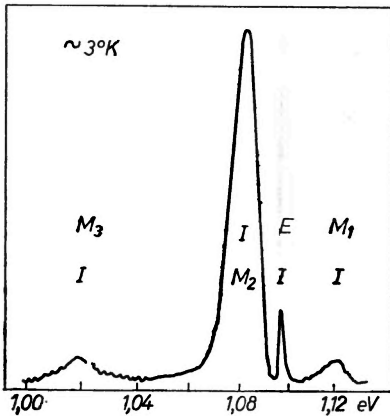
Podobne pomiary dla donorów w GaP wskazują, że $a_D > a_A$, oraz że B jest ujemne.

Wyjaśnienie obserwowanych zależności pomiędzy energią wiązania i energią jonizacji w różnych kryształach nie jest obecnie zadowalające. Usiłowania interpretacji obserwowanych tu zjawisk wiążą się z problemami uwzględnienia krótkozasięgowego potencjału domieszek.

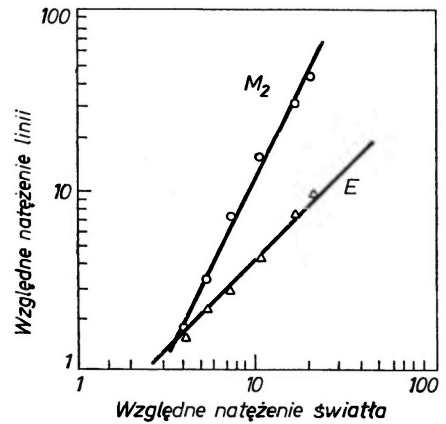
5. Biekscytony

Najprostszym kompleksem, którego istnienia można się spodziewać i który stanowiłby analog cząsteczki wodoru, jest tzw. biekscyton [4]. Są to dwa swobodne ekscytony związane ze sobą w cząsteczkę. Tworzenie się takich kom-

pleksów, jak i tworzenie się swobodnych ekscytonów, byłoby samoistną właściwością kryształu i nie zależałoby od istniejących w półprzewodniku defektów i domieszek. Można się spodziewać, że biekscytony powinny być obserwowane przy stosunkowo dużych poziomach wzbudzenia półprzewodnika, bowiem prawdopodobieństwo ich powstawania musi zależeć od koncentracji wytworzonych w półprzewodniku swobodnych ekscytonów. Już w roku 1966 J. R. Haynes w widmie luminescencji krzemu znalazł linie, które interpretował jako związane z rekombinacją promienistą biekscytonu [27]. Problem tworzenia się biekscytonów długo pozostawał jednak problemem kontrowersyjnym i przeciwstawiany był często procesowi kondensacji gazu ekscytonowego w tzw. krople ekscytonowe. Obecnie, w świetle rezultatów badań przy bardzo silnych wzbudzeniach bądź wiązką laserową, bądź strumieniem elektronów,



Rys. 16



Rys. 17

przeważa pogląd, iż oba procesy występują jednocześnie, przy czym powstawanie biekscytonów daje o sobie znać już przy stosunkowo niższych wzbudzeniach, a krople ekscytonowe dominować zaczynają przy wzbudzeniach wyższych [28].

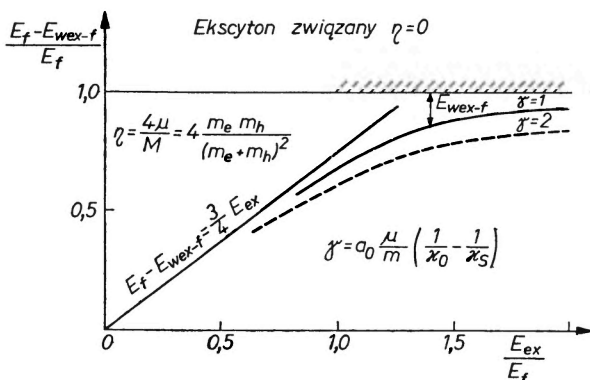
Eksperymentalne kryterium, na podstawie którego linię podejrzaną o to, że może być związana z rekombinacją biekscytonów przyporządkowujemy takiemu procesowi, wiąże się z kwadratową zależnością natężenia tej linii od natężenia światła wzbudzającego. Takiej zależności powinniśmy się bowiem spodziewać dla biekscytonów. Jak dotąd wspomniana powyżej praca Haynesa [27] jest jedyną, która wskazuje na istnienie biekscytonów przy „normalnych” warunkach pobudzenia.

Rys. 16 przedstawia obserwowane widmo luminescencji krzemu w temperaturze 3°K, przy czym światło luminescencji odbierane było z przeciwnej strony w stosunku do powierzchni oświetlanej światłem wzbudzającym. W tych warunkach promieniowanie luminescencji przejść musiało poprzez badaną próbkę krzemu, co zmieniało natężenia linii ekscytonowych w obszarze silnej absorpcji. Z tego względu nie obserwowano linii swobodnego ekscytonu.

Linia E na rys. 16 o energii 1,098 eV jest linią rekombinacji swobodnego ekscytonu z jednoczesną emisją poprzecznego fononu optycznego. Linię M_2 przypisuje się rekombinacji bieksytonu. Pomiary zależności natężenia linii E i M_2 od natężenia światła wzbudzającego przedstawia rys. 17. Natężenie linii E jest proporcjonalne do natężenia światła wzbudzającego, podczas gdy natężenie linii M_2 zmienia się proporcjonalnie do kwadratu natężenia światła wzbudzającego.

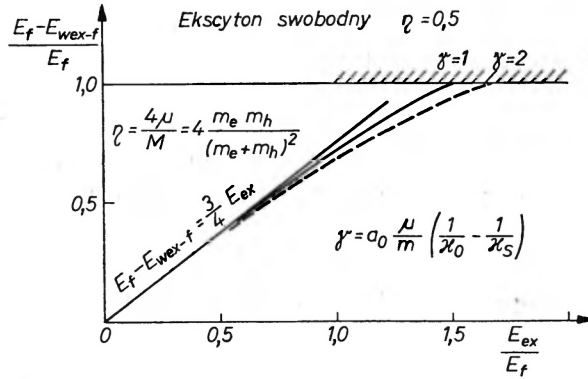
6. Kompleks: ekscyton związany z fononem

W ciągu ostatnich czterech lat pojawiło się szereg prac tak teoretycznych [29], [30], jak eksperymentalnych [31], [32], [33] wskazujących na istnienie nowego kompleksu: ekscytonu związanego z fononem. Gdy energia fononu równa się w przybliżeniu energii stanów wzbudzonych czy to ekscytonu swobodnego, czy ekscytonów związanych, powstaje stan rezonansowy odpowiedniego ekscytonu z fononem. Linia odpowiadająca takiemu kompleksowi powinna być obserwowana po stronie krótkofalowej linii odpowiedniego powtórzenia fononowego, przy czym odległość pomiędzy tymi liniami jest energią

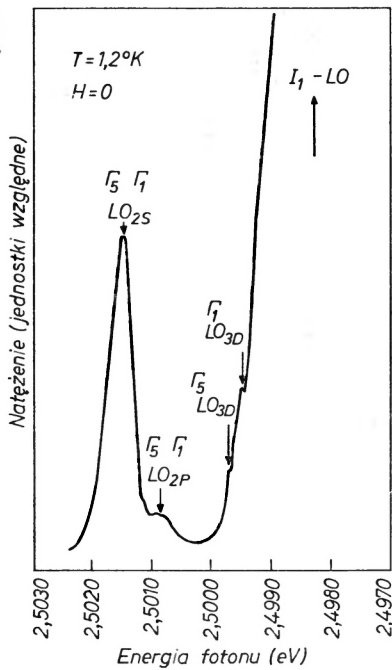


Rys. 18

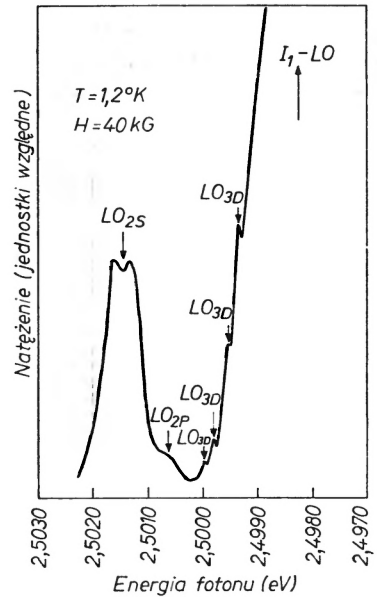
wiązania fononu w kompleksie. Ponieważ będziemy mieli do czynienia ze stanami rezonansowymi pochodzącymi z różnych stanów wzbudzonych s , p , d itd., zatem po stronie krótkofalowej powtórzenia fononowego pojawi się subtelna struktura składająca się z wielu linii. Zagadnienie było traktowane teoretycznie przez Toyozawę i Hermansona [29] oraz przez Hermansona [30]. Wyniki pracy Hermansona przedstawia dla ekscytonu związanego rys. 18. Na rysunku podana jest zależność w jednostkach energii fononu pomiędzy różnicą energii fononu i energii wiązania ekscyton-fonon a energią wiązania ekscytonu. η jest tu parametrem kinematycznym, który dla ekscytonu związanego jest równy zeru. Energia wiązania fononu w kompleksie ekscyton-fonon zaznaczona jest na wykresie strzałką. Zależy ona od energii ekscytonu i w miarę wzrostu energii ekscytonu — maleje. Energia ta zależy także od stałej sprężenia fononowego γ



R.śs. 19



Rys. 20



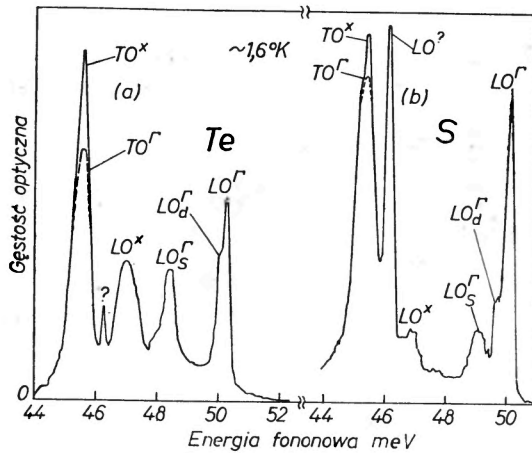
Rys. 21

(a_0 — efektywny promień Bohra, κ_0 — optyczna stała dielektryczna, κ — statyczna stała dielektryczna). Teoria jest użyteczna dla $E_{ex}/E_f > 1$.

Jak wynika z rys. 18, tworzenie się kompleksów z fononami jest w przypadku ekscytonów związanych możliwe bez względu na energię wiązania ekscytonu.

Rys. 19 podający wyniki teorii dla ekscytonu swobodnego wskazuje, iż w tym przypadku niemożliwe jest tworzenie się kompleksów z ekscytonami dla zbyt dużych energii ekscytonu, przy czym granica energii, dla których tworzenie się kompleksu jest jeszcze możliwe, przesuwa się ku wyższym energiom wraz ze wzrostem stałej sprzężenia z fononami γ .

Rys. 20 przedstawia widmo luminescencji po stronie krótkofalowej linii ekscytonu związanego I_1 z powtórzeniem fononowym LO w CdS [32]. Widmo luminescencji mierzone było w temperaturze $1,2^\circ\text{K}$. Obserwuje się subtelną strukturę z kompleksami z fononem dla stanów s , p i d . Rys. 21 podaje wynik pomiaru w polu magnetycznym 40 kGs. Jak widzimy, linie $2S$ i $3D$ kompleksu ekscyton-fonon ulegają w polu magnetycznym rozszczepieniu, które odzwierciedla rozszczepienie w polu magnetycznym linii I_1 .



Rys. 22

Wreszcie rys. 22 podaje widmo luminescencji GaP z domieszkami siarki i telluru [31]. Podobnie jak poprzednio dla CdS linia powtórzenia fononowego z fononem LO ekscytonu, związanego z domieszką siarki i telluru w GaP, posiada subtelną strukturę kompleksu ekscyton-fonon.

7. Uwagi końcowe

Luminescencja ciał stałych jest zjawiskiem, które było badane w ciągu wielu dziesiątków lat. Szczególnie wiele prac poświęcono takim materiałom jak siarczek kadmu i cynku, które zaliczają się do typowych luminoforów. W ciągu bardzo długiego okresu czasu jednakże prace z tego zakresu w znacznym stopniu ograniczały się do klasyfikacji obserwowanych zjawisk i do ich opisywania. Modele, z których korzystano, nie pozwalały przy tym głębiej wnikać w naturę obserwowanych procesów. Zreferowane powyżej wyniki wskazują, iż badania luminescencji zdecydowanie wyszły z tego stanu i sięgają po wyjaśnienie bardzo subtelnych i podstawowych zjawisk. Stwierdzenie jak istotną rolę, w szczególności w materiałach półprzewodnikowych, odgrywają zjawiska związane z ekscytonami, stanowiło istotny przełom i zasadniczy krok naprzód w badaniach nad luminescencją.

Badania luminescencji w powiązaniu z ekscytonami mają również — co warto podkreślić — szereg bardzo ważnych aspektów praktycznych. Są one

kluczowe dla zastosowań materiałów półprzewodnikowych w burzliwie rozwijającej się ostatnio dziedzinie techniki — w optoelektronice. Dają także możliwości identyfikacji domieszek i defektów na drodze swego rodzaju analizy spektralnej, analizy poprzez kompleksy ekscytonowe.

Literatura

- [1] C. Delbecq, P. Pringsheim, *J. Chem. Phys.*, **21**, 794 (1953).
- [2] C. Delbecq, P. Pringsheim, P. Yuster, *J. Chem. Phys.*, **19**, 574 (1951).
- [3] P. Pringsheim, *Z. Phys.*, **136**, 573 (1954).
- [4] M. A. Lampert, *Phys. Rev. Letters*, **1**, 450 (1958).
- [5] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 361 (1960).
- [6] E. F. Gross, N. A. Karryev, *Dokl. Akad. Nauk ZSRR*, **84**, 261 (1952).
- [7] E. F. Gross, N. A. Karryev, *Dokl. Akad. Nauk ZSRR*, **84**, 471 (1952).
- [8] M. Hayashi, K. Katsuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **7**, 599 (1952).
- [9] S. Nikitin, G. Perny, M. Sieskind, *CR*, **238**, 67 (1954).
- [10] E. F. Gross, *Nuovo Cimento*, Supl. Vol. III, Nr 4, 672 (1956).
- [11] J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **37**, 17, 1276 (1931).
- [12] J. J. Hopfield, *Proceedings of the 7-th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Dunod, Paris 1964, str. 719-735.
- [13] W. J. Choyke, L. Patrick, R. D. Hamilton, *Proceedings of the 7-th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Dunod, Paris 1964, str. 751-758.
- [14] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 316 (1961).
- [15] E. F. Gross, B. S. Razbirin, S. A. Permagorow, *Dokl. Akad. Nauk ZSRR*, **147**, 338 (1962).
- [16] E. F. Gross, W. I. Safarow, *Fiz. i Tech. Pólprz.*, **1**, 297 (1967).
- [17] P. J. Dean, W. F. Flood, G. Kaminsky, *Phys. Rev.*, **163**, 721 (1967).
- [18] E. F. Gross, B. S. Razbirin, V. P. Fedorov, Yu. P. Naumov, *Phys. Status Solidi*, **30**, 485 (1968).
- [19] E. H. Bogardus, H. B. Bebb, *Phys. Rev.*, **176** (1968).
- [20] M. Rdzanek, W. Wardzyński, J. Żmija, *Materiały Ogólnopolskiego Seminarium AII-BVI*, Jaszowiec 1972.
- [21] J. J. Hopfield, D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **122**, 35 (1961).
- [22] M. Suffczyński, *Postępy Fizyki*, **19**, 465, 651 (1968).
- [23] W. Wardzyński, K. Pataj, *Międzynarodowa Konferencja Luminescencji*, Leningrad 1972, streszczenia prac str. 133.
- [24] R. E. Halsted, M. Aven, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 64 (1965).
- [25] P. J. Dean, R. A. Faulkner, S. Kimura, M. Ilegems, *Phys. Rev.*, **B 4**, 1926 (1971).
- [26] P. J. Dean, *Międzynarodowa Konferencja Luminescencji*, Leningrad 1972, streszczenia prac str. 86.
- [27] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 860 (1966).
- [28] A. A. Rogachev, *Międzynarodowa Konferencja Luminescencji*, Leningrad 1972, streszczenia prac str. 74.
- [29] Y. Toyozawa, J. Hermanson, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1637 (1968).
- [30] J. C. Hermanson, *Phys. Rev.*, **B 2**, 5043 (1970).
- [31] P. J. Dean, D. D. Manchon Jr., J. J. Hopfield, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 1027 (1970).
- [32] D. C. Reynolds, C. W. Litton, T. C. Collins, *Phys. Rev.*, **B 4**, 1868 (1971).
- [33] E. I. Rashba, *Międzynarodowa Konferencja Luminescencji*, Leningrad 1972, streszczenia prac str. 7.

Alfons Kawski

Instytut Fizyki
Uniwersytet Gdański

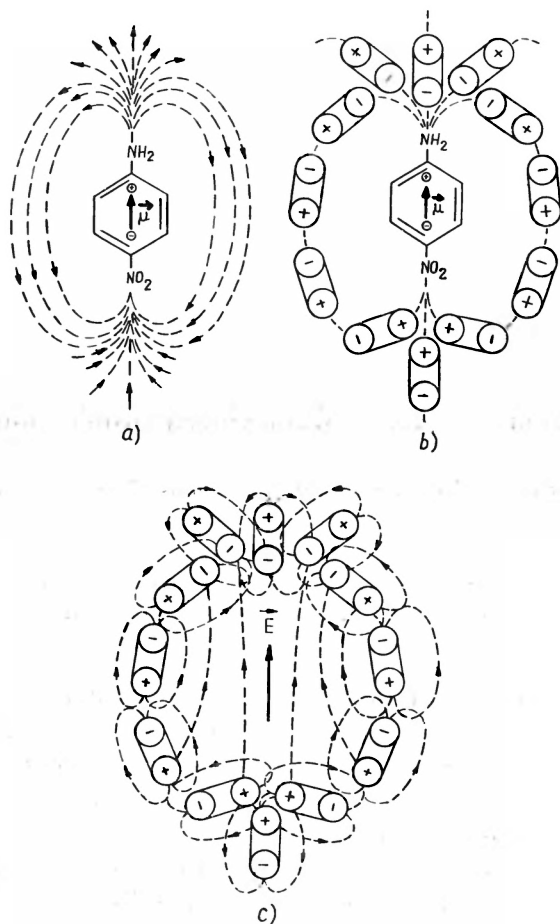
Badania składu otoczek solwatacyjnych drobin luminezujących

Investigations of the Composition of Solvation Shells of Luminescence Molecules

Abstract: This review paper discusses some problems associated with the determination of the composition of solvation shells of luminescence molecules.

W roztworze drobina luminezująca nie jest całkowicie swobodna, gdyż doznaje ona stale wzajemnego oddziaływania ze strony otaczających ją drobin rozpuszczalnika. Drobiny luminezujące w roztworze, posiadające trwały elektryczny moment dipolowy, znajdują się w elektrycznym polu reakcji rozpuszczonej drobin. Pole reakcji działa na rozpuszczoną drobinę podobnie jak zewnętrzne pole elektryczne, jest więc w stanie wywołać przesunięcie pasma elektronowego, jak również zmianę momentu przejścia i tym samym natężenie pasma.

Dla lepszego wyjaśnienia, na rys. 1a przedstawiono swobodną drobinę (w stanie pary) o trwałym momencie dipolowym $\vec{\mu}$, który wywołuje w jej najbliższym otoczeniu elektryczne pole. Gdy rozpatrywana drobina luminezująca znajdzie się w roztworze (rys. 1b), wówczas polarne drobin rozpuszczalnika będą orientować się w taki sposób, aby ich momenty dipolowe były możliwie równoległe skierowane do linii sił pola. W przypadku niepolarnych drobin rozpuszczalnika, w polu dipola rozpuszczonej drobin zaindukuje się w nich określony moment dipolowy. Tak więc dla drobin rozpuszczalnika o trwałym momencie dipolowym, efekt polaryzowalności nakłada się na efekt orientujący. Należy zauważyć, że orientacji drobin towarzyszy przeciwnie działający ruch termiczny, tak że tylko pewna część drobin rozpuszczalnika podlega całkowitej orientacji. Jeśli na chwilę wyobrazimy sobie, że konfiguracja elektronowa i jądrowa wszystkich drobin rozpuszczalnika została zamrożona, oraz usuniemy drobinę rozpuszczoną z roztworu, wówczas pozostanie po niej pusta wnęka otoczona spolaryzowanymi drobinami rozpuszczalnika (rys. 1c). Każda z drobin rozpuszczalnika posiada moment dipolowy (składający się



Rys. 1. Pole reakcji rozpuszczonej drobin (wg pracy [1])

z momentów trwałego i zaindukowanego), wytwarzający w najbliższym otoczeniu własne pole dipola. Otóż w pustej wnęce (w miejscu rozpuszczonej drobin) nakładają się pola elektryczne dipoli drobin rozpuszczalnika i wytwarzają wypadkowe pole o kierunku zgodnym z kierunkiem momentu dipolowego rozpuszczonej drobin. Jeśli z kolei wyobrazimy sobie, że rozpuszczona drobiną znajduje się znowu w pustej wnęce, wówczas jest oczywiste, że znajduje się ona w wewnętrznym polu elektrycznym. Pole reakcji zależy więc od rodzaju i chwilowego ustawienia otaczających drobin rozpuszczalnika. Ścisłe obliczenie średniego natężenia pola reakcji napotyka dotąd trudności nie do pokonania. Dlatego też zmuszeni jesteśmy poczynić w rozważaniach teoretycznych założenia upraszczające, które znacznie ograniczają ogólność otrzymanych wyników.

Najprostsze przybliżenie ujmuje rozpuszczalnik jako ciągły i jednorodny ośrodek o przenikalności dielektrycznej ϵ . W tym ośrodku ciągłym znajdują się kuliste wnęki o promieniu α , odpowiadające rozmiarom geometrycznym dro-

biny, z punktowym dipolem w środku. Zgodnie z tym przybliżeniem, Onsager [2, 3] otrzymał na pole reakcji \vec{E}_o , jakie działa na dipol znajdujący się w środku wnęki, następujące wyrażenie:

$$\vec{E}_o = f \cdot \vec{\mu}'_o, \quad (1)$$

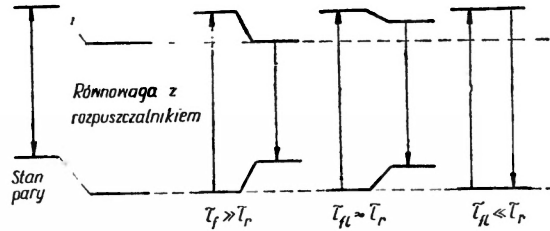
gdzie $\vec{\mu}'_o = (1 - \alpha_o \cdot f)^{-1} \cdot \vec{\mu}_o$ jest całkowitym momentem dipolowym (trwały plus zaindukowany moment) rozpuszczonej drobin w stanie podstawowym, α_o — polaryzowalnością tejże drobin i $f = \frac{2 \epsilon - 1}{a 2\epsilon + 1}$.

Łatwo się przekonać na podstawie wzoru (1), że wpływ wewnętrznego pola reakcji na położenie i natężenie pasm elektronowych drobin w roztworze jest znacznie silniejszy aniżeli wpływ zewnętrznego pola elektrycznego, gdyż natężenie elektrycznego pola wewnętrznego znacznie przewyższa maksymalnie osiągalne natężenia pól zewnętrznych w warunkach laboratoryjnych.

Na położenie i natężenie pasma elektronowego ma nie tylko wpływ pole reakcji w stanie podstawowym (zgodnie z wzorem (1)), lecz także pole reakcji w elektronowym stanie wzbudzonym. Zgodnie z zasadą Francka–Condana w czasie aktu absorpcji (przeskok elektronowy w bliższym ultrafiolecie zachodzi w czasie 10^{-15} sek.) drobin rozpuszczalnika nie zmieniają swoich pozycji i orientacji. A więc absorpcja prowadzi układ do stanu wzbudzonego Francka–Condana, w którym polaryzacja orientacji drobin rozpuszczalnika jest taka sama jak w stanie podstawowym. Wiadomo, że średni czas życia τ_f wzbudzonego stanu fluorescencyjnego wynosi około 10^{-9} sek. lub jest dłuższy, natomiast czas relaksacji dielektrycznej drobin wielu organicznych rozpuszczalników w temperaturze pokojowej zawarty jest w przedziale $\tau_r \approx 10^{-12}$ – 10^{-10} sek. Ponieważ w ciekłych roztworach w temperaturze pokojowej czas relaksacji orientacji drobin rozpuszczalnika τ_r jest przeważnie znacznie krótszy od średniego czasu życia drobinu fluoryzującej w stanie wzbudzonym τ_f ($\tau_r \ll \tau_f$), dlatego też zanim nastąpi emisja światła fluorescencji, ustali się ponownie równowaga drobin rozpuszczonej z otoczeniem (rys. 2). Jeżeli τ_r jest co do rzędu wielkości równy τ_f , wówczas położenie maksimum pasma fluorescencji będzie zawarte między położeniami tegoż pasma odpowiadającymi granicznym przypadkiem $\tau_r \gg \tau_f$ i $\tau_r \ll \tau_f$ (rys. 2). Warunkowi $\tau_r \approx \tau_f$ odpowiadają roztwory w przedziale temperatur, w których zachodzi zestalenie rozpuszczalnika. τ_r bardzo silnie wzrasta z obniżeniem temperatury, natomiast τ_f zależy tylko w małym stopniu od temperatury. Ze zmniejszeniem temperatury następuje więc przejście od jednego przypadku granicznego $\tau_r \ll \tau_f$ poprzez $\tau_r \approx \tau_f$, do drugiego $\tau_r \gg \tau_f$. W rezultacie dla zestalonych (sztywnych) roztworów spełniony jest zawsze warunek $\tau_r \gg \tau_f$ i emisja następuje ze stanu Francka–Condana i prowadzi do pierwotnego podstawowego stanu wyjściowego (rys. 2).

Z wymienionych wyżej trzech przypadków, pierwszy z nich wydaje się najbardziej interesujący. Jak wspomniano, absorpcja prowadzi najpierw układ do stanu wzbudzonego Francka–Condana, następnie w wyniku reorientacji

drobin rozpuszczalnika ($\tau_f \gg \tau_r$), energia układu obniża się do energii stanu równowagi drobin rozpuszczonej o momencie dipolowym $\vec{\mu}_e$ z otoczeniem. W tym przypadku następuje częściowe przekazanie energii wzbudzenia drobin rozpuszczonej do otaczającego dielektryka. Fluorescencja zachodzi więc z ustalonego stanu równowagi i prowadzi do podstawowego stanu Francka–Conzona, z którego układ powraca do pierwotnego stanu wyjściowego.



Rys. 2. Położenie poziomów elektronowych drobin rozpuszczonej w zależności od τ_f i τ_r

Na podstawie zastosowania w najprostszej postaci kwantowo-mechanicznego rachunku zaburzeń 2 rzędu do obliczenia elektronowych poziomów energetycznych drobin rozpuszczonej, oraz dokonania podziału pola reakcji Onsagera na część orientacyjną i indukcyjną, otrzymuje się następujące równania na przesunięcie widm absorpcji i fluorescencji w zależności od przenikalności dielektrycznej i współczynnika załamania środowiska [4, 5]:

$$-\Delta \tilde{\nu}_{A,F} = C_{A,F} f(\varepsilon, n) + m_2 g(n), \quad (2)$$

gdzie

$$f(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right), \quad (3)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2}, \quad (4)$$

ε i n oznaczają przenikalność dielektryczną i współczynnik załamania rozpuszczalnika, oraz

$$C_A = \frac{m_2 - m_1}{2}, \quad C_F = \frac{m_1 + m_2}{2},$$

przy czym

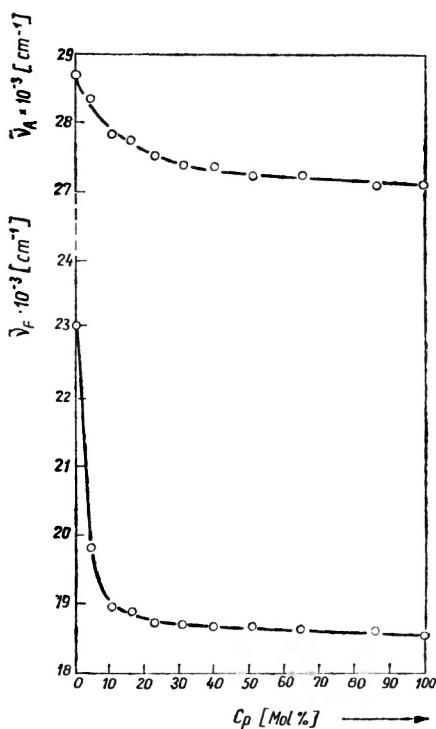
$$m_1 = \frac{2(\vec{\mu}_e - \mu_g)^2}{hca^3}, \quad m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3},$$

$\vec{\mu}_e$ i μ_g są elektrycznymi momentami dipolowymi w stanie wzbudzonym i podstawowym.

Na różnicę przesunięć maksimów absorpcji i fluorescencji otrzymuje się na podstawie równań (2) następujące wyrażenie:

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = m_1 \cdot f(\epsilon, n) + \text{const.} \quad (5)$$

Gdy rozpuszczona drobina luminezująca znajduje się w rozpuszczalniku mieszanym, składającym się z niepolarnego i polarnego, wówczas wokół niej może utworzyć się otoczka solwatacyjna. Zgodnie z Dimrothem [6, 7] wokół drobiny rozpuszczonej gromadzą się najpierw drobiny pokrewnego rozpuszczalnika, a następnie powstały „solwato-kompleks” rozmieszczony jest w pozostałym (niepolarnym) rozpuszczalniku.



Rys. 3. Zależność $\tilde{\nu}_A$ i $\tilde{\nu}_F$ dla 4-aminoftalimidu od procentowej zawartości objętościowej metanolu w benzenie

Od dłuższego czasu zajmujemy się zagadnieniem wyznaczania składu otoczek solwatacyjnych wokół drobin luminezujących [8-12]. Zbadano między innymi wpływ mieszaniny dwóch różnych rozpuszczalników (benzen + metanol) na położenie pasm absorpcji i fluorescencji dla 4-aminoftalimidu [13]. Wiadomo, że drobina 4-aminoftalimidu jest polarna i wykazuje dużą zmianę momentu dipolowego w wyniku jej wzbudzenia ($\mu_g = 3,5$ D, $\mu_e = 6,8$ D [5]). Na rys. 3 przedstawiono zależność $\tilde{\nu}_A$ i $\tilde{\nu}_F$ od procentowej zawartości objętościowej me-

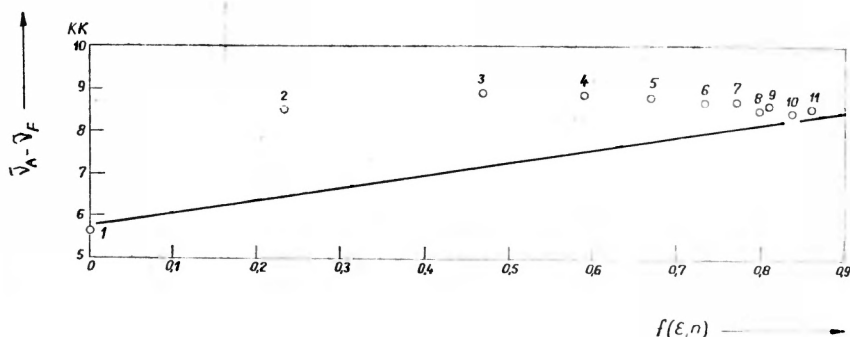
tanolu w benzenie. Obserwuje się ogromne przesunięcie maksimów pasm fluorescencji $\tilde{\nu}_A$ w porównaniu z przesunięciem pasm absorpcji $\tilde{\nu}_F$. W tabelicy I przedstawiono te same wyniki w zależności od zmierzonej przenikalności dielektrycznej [13]. Rys. 4 i 5 przedstawiają $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$ w funkcji $f(\epsilon, n)$ oraz ob-

Tabela I

Położenie maksimów absorpcji i fluorescencji dla 4-aminoftalimidu w mieszaninie: benzen — metanol w 25°C

Nr	% mol. metanolu w benzenie	ϵ	n_D	$\tilde{\nu}_A$	$\tilde{\nu}_F$	$\tilde{\nu}_0 \approx \frac{\tilde{\nu}_A + \tilde{\nu}_F}{2}$
				(cm ⁻¹)		
1	0	2,27	1,4977	28 700	23 050	25 850
2	4,5	3,64	1,4859	28 355	19 800	24 075
3	10,5	6,41	1,4643	27 850	18 950	23 400
4	16,0	9,20	1,4459	27 750	18 850	23 300
5	22,5	12,24	1,4281	27 550	18 725	23 135
6	30,5	16,33	1,4092	27 400	18 690	23 045
7	39,9	19,69	1,3924	27 400	18 690	23 045
8	50,3	22,95	1,3762	27 250	18 690	22 970
9	64,7	26,30	1,3595	27 250	18 620	22 935
10	86,0	29,51	1,3420	27 100	18 620	22 860
11	100,0	32,65	1,3277	27 100	18 525	22 810

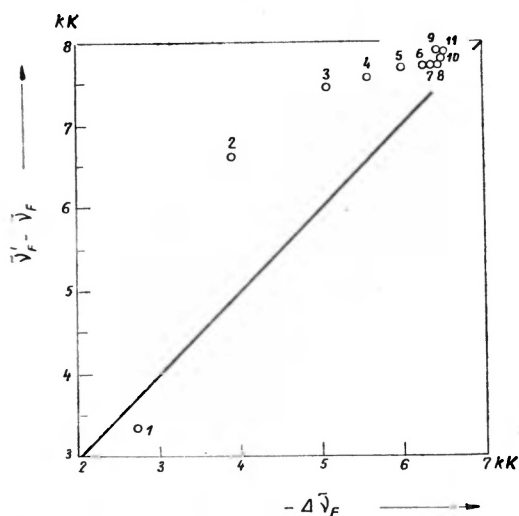
serwowane przesunięcie fluorescencji $\tilde{\nu}'_F - \tilde{\nu}_F$ w zależności od obliczonego (na podstawie (2)) $-\Delta\tilde{\nu}_F$, zgodnie z teorią wpływu rozpuszczalnika na widma elektronowe drobin [13]. Odchylenia zmierzonych wartości $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$ od prze-



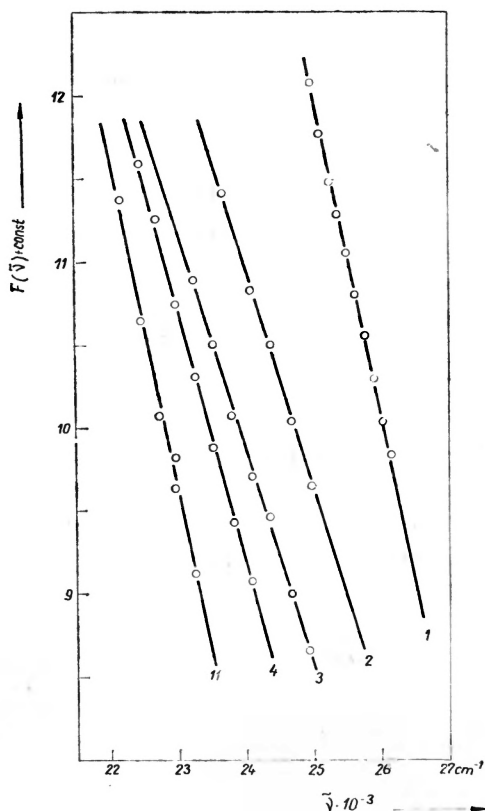
Rys. 4. Obserwowana zależność $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$ dla 4-aminoftalimidu w funkcji $f(\epsilon, n)$ zgodnie z wzorem (3) (oznaczenia wg tabeli I)

widzianej teoretycznie liniowej zależności $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$ w funkcji $f(\epsilon, n)$, oraz odchylenia od korelacji pomiędzy $\tilde{\nu}'_F - \tilde{\nu}_F$ (różnica liczb falowych maksimów fluorescencji dla drobin w stanie pary i w mieszaninie rozpuszczalników)

a przesunięciem $-\Delta\tilde{\nu}_F$ obliczonym na podstawie teorii (wzór (2)), wskazuje na istnienie otoczek solwatacyjnych. W tym przypadku drobina rozpuszczona luminezująca otoczona jest warstwą rozpuszczalnika o wyższej przenikalności dielektrycznej niż przeciętna wartość przenikalności rozpuszczalnika.



Rys. 5. Obserwowana zależność $\nu'_F - \nu_F$ dla 4-aminoftalimidu w mieszaninie benzenu i metanolu w funkcji obliczonej $-\Delta\tilde{\nu}_F$ zgodnie z wzorem (2) (oznaczenia wg tabeli I)



Rys. 6. Zależność $F(\tilde{\nu})$ od liczby falowej $\tilde{\nu}$ (wzór (6)) dla 4-aminoftalimidu w mieszaninie benzenu i metanolu (oznaczenia wg tabeli II)

Za istnieniem otoczek solwatacyjnych przemawiają także doświadczenia dotyczące badań związku Stiepanowa między widmami absorpcji $\epsilon(\tilde{\nu})$ i emisji $f_e(\tilde{\nu})$. Związek Stiepanowa przedstawia następujące równanie [14], [15]:

$$F(\tilde{\nu}) \equiv \ln \frac{f_e(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^3 \cdot \epsilon(\tilde{\nu})} = -\frac{hc\tilde{\nu}}{kT} + \text{const.} \quad (6)$$

Liczne badania zależności (6) wykazały liniowy przebieg funkcji $F(\tilde{\nu})$ od $\tilde{\nu}$ w obszarze nakładania się widm absorpcji i fluorescencji. Dla określenia efektywnej temperatury T^* centrum luminezującego nie jest konieczne stosowanie zmodyfikowanego [16], [17] wyrażenia Stiepanowa.

Na rys. 6 przedstawiono zależność $F(\tilde{\nu})$ od $\tilde{\nu}$ dla 4-aminoftalimidu w mieszaninie benzenu i metanolu. Wyznaczone temperatury efektywne (lokalne) T^* z nachylenia prostych podano w tabeli II. Stwierdzono, że w mieszaninie

Tablica II

Efektywne temperatury 4-aminoftalimidu w różnych mieszaninach benzenu i metanolu

Nr	% mol. metanolu w benzenie	$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{wzsb} - \tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	T^* (°K)	ΔT (°K)
1	0	1550	310	12
2	4,5	3325	474	176
3	10,5	4000	463	165
4	16,0	4100	393	95
6	30,5	4355	308	10
11	100,0	4590	305	7

niepolarnego z nieznacznym dodatkiem polarnego rozpuszczalnika $T^* > T$ [18, 13], gdy tymczasem w czystych rozpuszczalnikach (benzen lub metanol) $T^* \approx T$. W rozpuszczalniku mieszanym temperatura lokalna T^* odpowiada prawdopodobnie drobinie luminezującej wraz z jej otoczką solwatacyjną. Otrzymany wynik świadczy o tym, że w mieszaninie dwóch różnych rozpuszczalników nadwyżka energii oscylacyjnej drobinie luminezującej nie zdąży się rozproszyć w otoczeniu przed aktem emisji światła.

Zachodzi pytanie, jaki jest skład mieszaniny wokół drobinie luminezującej, jeśli posiada ona trwałe elektryczny moment dipolowy. Celem zbadania składu otoczki solwatacyjnej, Bachszyjew [19] zaproponował wybór takich dwóch niepolarnych (I) i polarnych (II) rozpuszczalników, których współczynniki załamania są prawie jednakowe (np. *n*-heptan i *n*-butanol, $n_I \approx n_{II} \approx n = 1,39$), natomiast przenikalności dielektryczne znacznie się różnią między sobą ($\epsilon_I = 1,918$, $\epsilon_{II} = 17,750$). Zakłada się także, że drobinie tych rozpuszczalników mają mniej więcej jednakowe promienie ($r_I \approx r_{II} \approx r \approx 3,7-3,8$). Dla tego przypadku otrzymuje się na podstawie wzorów (2) następujące proste wyrażenie opisujące przesunięcie maksimów widm absorpcji $\delta\tilde{\nu}_A$ i fluorescencji $\delta\tilde{\nu}_F$ rozpuszczonej drobinie w rozpuszczalniku mieszanym (I plus II), względem przesunięć maksimów tychże widm w pojedynczym niepolarnym rozpuszczalniku [19, 12]:

$$\delta\tilde{\nu}_{A,F} = (\Delta\tilde{\nu}_{A,F}^{I+II} - \Delta\tilde{\nu}_{A,F}^I) = -C_{A,F} \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\langle \epsilon_I \rangle - 1}{\langle \epsilon_I \rangle + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right), \quad (7)$$

gdzie:

$$C_A = \frac{m_2 - m_1}{2}, \quad C_F = \frac{m_1 + m_2}{2}.$$

Średni stopień zapelnienia $\langle \gamma \rangle$ pierwszej koordynacyjnej sfery drobinami polarnego rozpuszczalnika II, można określić następująco:

$$\langle \gamma \rangle \equiv \gamma_{II} = \frac{\langle z_{II} \rangle}{\langle z_I \rangle + \langle z_{II} \rangle} = 1 - \gamma_I, \quad (8)$$

przy czym $\langle z_I \rangle$ i $\langle z_{II} \rangle$ oznaczają średnie liczby drobin rozpuszczalników I i II w pierwszej koordynacyjnej sferze. Lokalną przenikalność dielektryczną $\langle \epsilon_I \rangle$ można w przybliżeniu przedstawić przy pomocy wyrażenia:

$$\langle \epsilon_I \rangle \approx \epsilon_I \gamma_I + \epsilon_{II} \gamma_{II}. \quad (9)$$

Na podstawie (8) i (9) otrzymuje się na średni stopień zapelnienia:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{\langle \epsilon_I \rangle - \epsilon_I}{\epsilon_{II} - \epsilon_I}. \quad (10)$$

Na podstawie danych spektroskopowych (na podstawie wzoru (7)) można wyznaczyć lokalną przenikalność dielektryczną $\langle \epsilon_I \rangle$ oraz przy pomocy wzoru (10) określić średni stopień zapelnienia $\langle \gamma \rangle$ „otoczki solwatacyjnej“ dla każdej wartości φ składu makroskopowego rozpuszczalnika. Wyznaczając $\langle \epsilon_I \rangle$ na podstawie przesunięć maksimum pasm elektronowych $\delta \tilde{\nu}_{A,F}$, można wyznaczyć $\langle \gamma \rangle$ odpowiednio dla podstawowego i wzbudzonego stanu drobin.

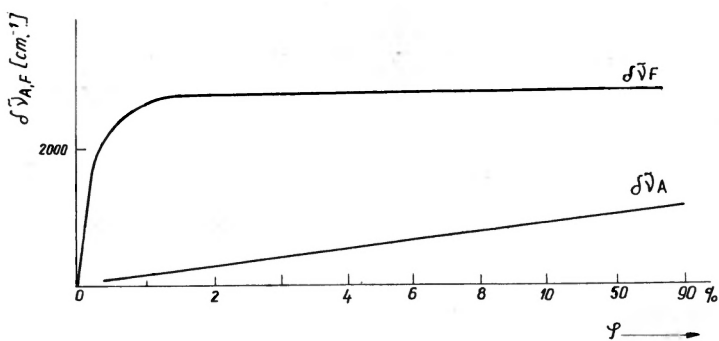
Tablica III

N-fenylo- α -naftyloamina w mieszaninie n -heptan — n -butanol

φ [%]	Stan wzbudzony			Stan podstawowy			ϵ wartość zmierzona
	$\delta \tilde{\nu}_F$	$\langle \epsilon_I \rangle$	$\langle \gamma \rangle$ [%]	$\delta \tilde{\nu}_A$	$\langle \epsilon_I \rangle$	$\langle \gamma \rangle$ [%]	
0,0	0	1,918	0	0	1,918	0	1,918
0,2	75	2,046	0,81				1,935
0,4	370	2,577	4,17				1,940
0,6	575	3,037	7,07				1,950
0,8	610	3,125	7,63				1,956
1,0	650	3,218	8,21	13	2,060	0,89	1,962
4,0	960	4,190	14,35	60	2,564	4,08	2,008
6,0	1060	4,599	16,93	84	2,876	6,05	2,063
8,0	1140	4,955	19,18	114	3,335	8,95	2,128
10,0	1190	5,199	20,72	135	3,708	11,31	2,198
20,0	1380	6,298	27,67	202	5,357	21,72	2,698
40,0	1570	7,794	37,11	290	9,851	50,12	5,170
60,0	1740	9,681	49,05	340	16,15	89,89	8,980
80,0	1920	12,670	67,92	345	17,17	96,32	13,550
100,0	2100	17,750	100,0	348	17,75	100,00	17,750

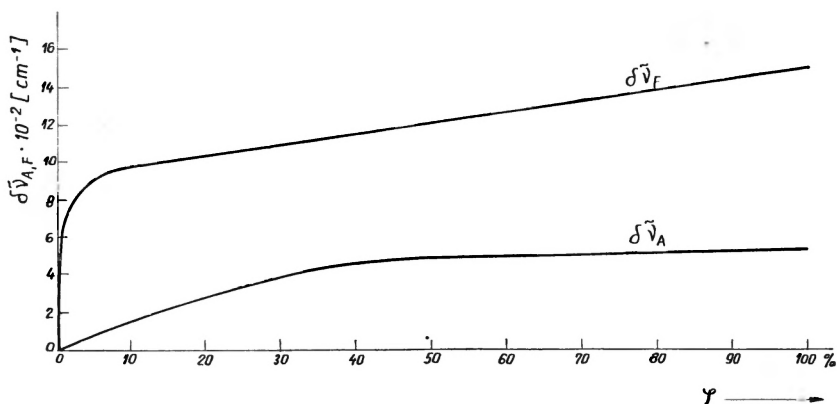
Na rys. 7-9 przedstawiono przesunięcia widm absorpcji i fluorescencji $\delta \tilde{\nu}_{A,F}$ dla 3-aminofalimidu [19], N-fenylo- α -naftyloaminy i N-fenylo- β -naftylo-

aminy [12] w mieszaninach *n*-heptan — *n*-butanol. Podczas gdy maksima widm absorpcji tylko nieznacznie przesuwają się ze zwiększeniem polarnej składowej rozpuszczalnika φ , maksima widm fluorescencji ulegają bardzo sil-



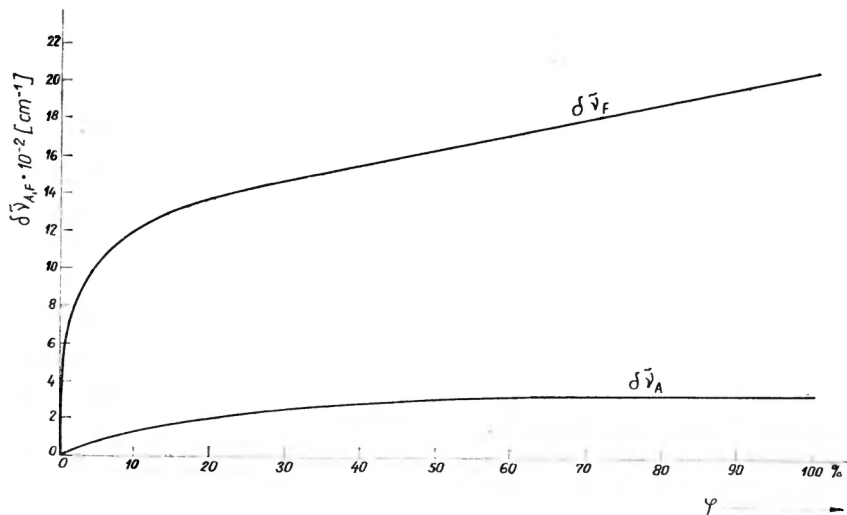
Rys. 7. Zależność przesunięć maksimów widm absorpcji $\delta\tilde{\nu}_A$ i fluorescencji $\delta\tilde{\nu}_F$ dla 3-aminoftalimidu w mieszaninie rozpuszczalników (*n*-heksan — *n*-butanol) od stężenia składowe polarnej (wg pracy [19])

nemu przesunięciu. Dla przykładu w tabl. III podano dane dotyczące przesunięć $\delta\tilde{\nu}_{A,F}$, lokalne przenikalności dielektryczne $\langle\epsilon_l\rangle$ oraz stopnie zapełnienia γ dla stanu podstawowego i wzbudzonego *N*-fenylo- α -naftyloaminy w mieszaninie *n*-heptan — *n*-butanol. W tej samej tabelicy znajdują się także zmierzone

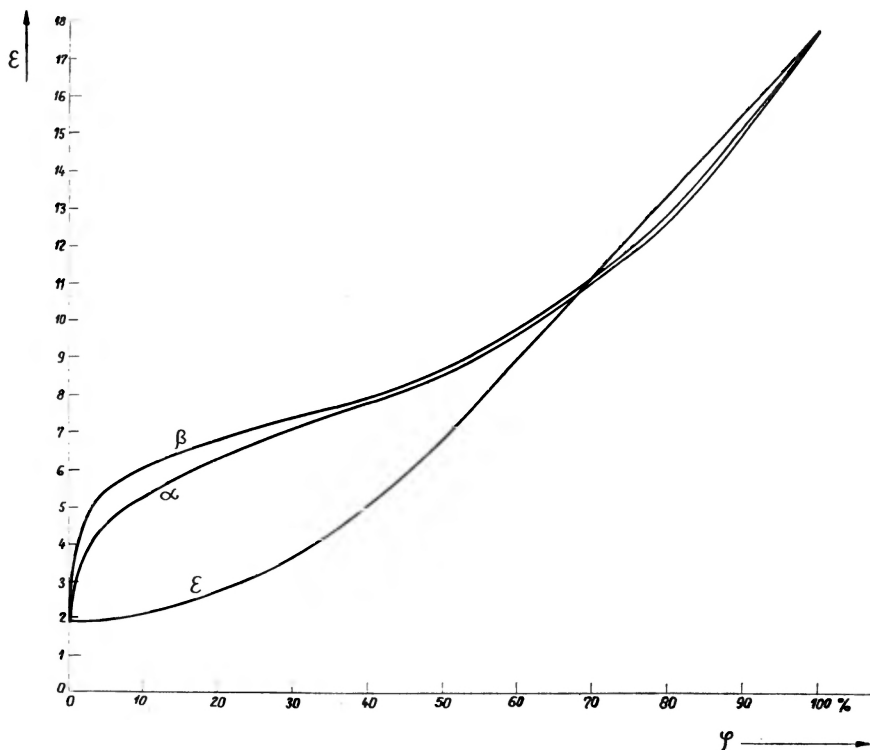


Rys. 8. Zależność $\delta\tilde{\nu}_A$ i $\delta\tilde{\nu}_F$ dla *N*-fenylo- α -naftyloaminy w mieszaninie *n*-heptan — *n*-butanol od stężenia *n*-butanolu

wartości przenikalności dielektrycznej ϵ dla mieszanin *n*-heptan — *n*-butanol w temperaturze 20°C i dla częstości 2 MHz [12]. Rys. 10 przedstawia zależność lokalnej przenikalności dielektrycznej $\langle\epsilon_l\rangle$ dla *N*-fenylo- α -naftyloaminy i *N*-fenylo- β -naftyloaminy w stanie wzbudzonym oraz zmierzoną przenikalność dielektryczną ϵ .



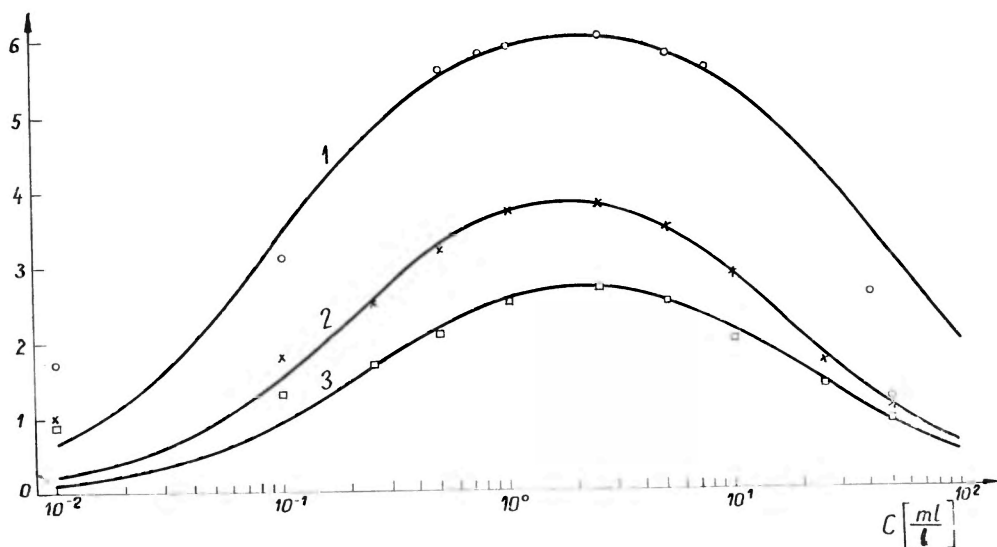
Rys. 9. Zależność $\delta \bar{\nu}_A$ i $\delta \bar{\nu}_F$ dla N-fenylo- β -naftyloaminy w mieszaninie *n*-heptan — *n*-butanol od stężenia *n*-butanolu



Rys. 10. Zależność lokalnej przenikalności dielektrycznej $\langle \epsilon_l \rangle$ dla N-fenylo- α -naftyloaminy (krzywa α) i N-fenylo- β -naftyloaminy (krzywa β) w stanie wzbudzonej w mieszaninie *n*-heptan — *n*-butanol oraz zmierzona przenikalność dielektryczna ϵ dla mieszaniny *n*-heptan — *n*-butanol od stężenia *n*-butanolu

Ponieważ elektryczne momenty dipolowe N-fenyl- α -naftyloaminy i N-fenyl- β -naftyloaminy są małe ($\mu_g = 1,33$ D i $\mu_g = 1,56$ D) energia oddziaływania pomiędzy rozpuszczoną drobiną w stanie podstawowym a rozpuszczalnikiem jest znacznie mniejsza aniżeli w stanie wzbudzonym. Momenty dipolowe w stanie wzbudzonym dla w/w drobin luminezujących wynoszą odpowiednio: $\mu_e = 4,73$ D i $\mu_e = 4,43$ D [20]. Dla tej samej makroskopowej zawartości φ *n*-butanolu w mieszaninie rozpuszczalników lokalna przenikalność dielektryczna $\langle \epsilon_l \rangle$ jest inna dla stanu podstawowego i wzbudzonego. Na podstawie tablicy III stwierdzamy, że lokalne przenikalności dielektryczne dla stanu podstawowego i wzbudzonego znacznie się różnią (np. dla $\varphi = 10\%$, $\langle \epsilon_l \rangle_{\text{podst.}} = 3,708$, $\langle \epsilon_l \rangle_{\text{wzb.}} = 5,199$, wartość zmierzona $\epsilon = 2,198$). W wyniku wzbudzenia, wskutek wzrostu elektrycznego momentu dipolowego, następuje przebudowa otoczki solwatacyjnej.

W trójskładnikowych układach (drobina rozpuszczona + niepolarne i polarne drobin rozpuszczalnika) polarne drobin rozpuszczalnika rozkładają się w dwojaki sposób: mogą pozostawać swobodne w roztworze lub mogą być wciągnięte przez pole reakcji drobin rozpuszczonej w jej najbliższe otoczenie. Objętość otoczki solwatacyjnej jest zatem pewną sferą czynną, w której rozciąga się wzajemne oddziaływanie: polarna drobina rozpuszczona — polarna drobina rozpuszczalnika.



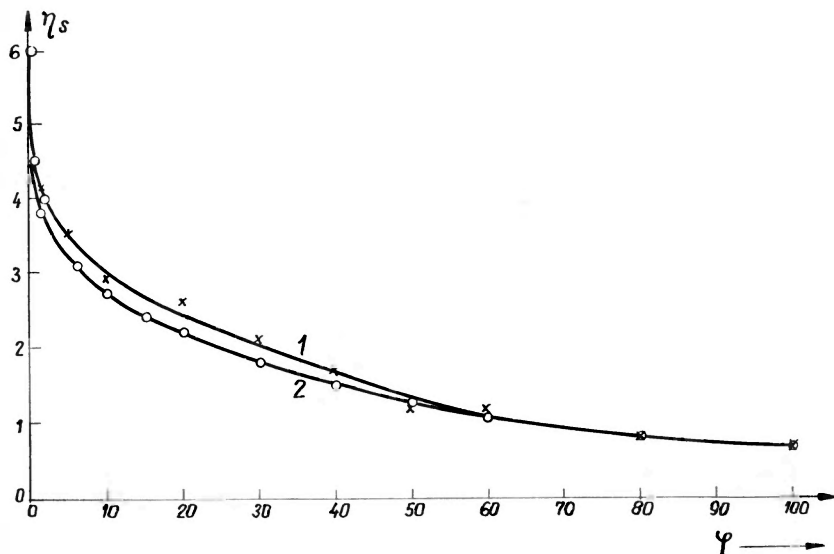
Rys. 11. Względna wydajność scyntylacji η_s w funkcji stężenia izoeugenolu w ksylenie (krzywa 1), w ksylenie + 1% obj. metanolu (krzywa 2) i w ksylenie + 10% obj. metanolu (krzywa 3)

Za istnieniem otoczek solwatacyjnych przemawiają ponadto doświadczenia dotyczące badań wydajności scyntylatorów w mieszaninach dwóch różnych rozpuszczalników. Stwierdzono [21], że izoeugenol wykazuje własności scyntyl-

lacyjne w takich niepolarnych rozpuszczalnikach jak toluen, ksylen i benzen. Natomiast rozpuszczalniki polarne (np. metanol, chlorek etylenu itp.) nie biorą udziału w przenoszeniu energii wzbudzenia do izoeugenolu, jeśli wzbudzone są promieniowaniem gama (^{60}Co). Ponieważ drobina izoeugenolu w mieszaninie rozpuszczalników ksylen — metanol otoczona jest warstwą solwatacyjną, należy oczekiwać, że w tym przypadku przenoszenie energii od wzbudzonych promieniowaniem gama drobin ksyleny do izoeugenolu będzie utrudnione. Aby sprawdzić to przypuszczenie, wykonano pomiary wydajności scyntytacji izoeugenolu w binarnych mieszaninach rozpuszczalników w przypadku wzbudzenia promieniowaniem gama ze źródła ^{60}Co . Na rys. 11 przedstawiono zależność wydajności η_s scyntytacji od stężenia izoeugenolu w ksylenie oraz w mieszaninach ksyleny i metanolu. Zmierzone wartości η_s dla izoeugenolu w mieszaninach dwóch różnych rozpuszczalników dobrze zgadzają się z krzywymi obliczonymi¹ na podstawie wzoru Kallmanna i Fursta [22, 21]:

$$\eta_s = \frac{J}{J_0} = \frac{P \cdot c}{(Q + c)(R + c)}. \quad (11)$$

Otrzymane krzywe na rys. 11 wykazują podobny przebieg, przy czym położenie ich maksimów pozostaje w wyniku dodania metanolu niezmienione, natomiast wysokość maksimów obniża się już bardzo silnie dla małych ilości



Rys. 12. Zależność względnej wydajności scyntytacji η_s izoeugenolu ($c = 2,5$ ml/l) w benzenie (krzywa 1) i ksylenie (krzywa 2) w funkcji stężenia φ metanolu

metanolu ($\varphi = 1\%$ obj.). Wielkość Q występująca we wzorze (11) związana jest z przenoszeniem energii. Jeśli Q jest duże, wówczas prawdopodobieństwo

¹ P , Q i R oznaczają parametry, które wyznacza się z danych doświadczalnych, c stężenie substancji luminescującej.

przenoszenia energii jest małe. Na podstawie tabl. IV widzimy, że Q rośnie z dodatkiem metanolu, co oznacza, że przenoszenie energii od drobin ksylenu do izoeugenolu jest bardzo słabe. Tak więc, z powodu gromadzenia się polar-

Tablica IV

Parametry Kallmanna P , Q i R dla izoeugenolu w różnych mieszaninach rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	P	Q	R
Ksylene	286,70	0,090	43,60
Ksylene + 1% obj. metanolu	72,33	0,210	15,06
Ksylene + 10% obj. metanolu	60,63	0,260	17,84

nych drobin metanolu w bezpośrednim sąsiedztwie drobin fluoryzującej, proces przenoszenia energii od wzbudzonych promieniowaniem gama niepolarnych drobin ksylenu jest znacznie utrudniony.

Objętość drobin luminezującej wraz z jej otoczką solwatacyjną w różnych rozpuszczalnikach można wyznaczyć z równania Perrina [23] na podstawie pomiarów zależności anizotropii emisji (lub stopnia polaryzacji światła) od lepkości rozpuszczalnika. Przy pomocy teorii Jabłońskiego [24, 25] można wyznaczyć graniczną anizotropię emisji (graniczny stopień polaryzacji) dla różnych roztworów, a następnie objętość drobin wraz z jej otoczką. Pomiary anizotropii emisji i objętości drobin wraz z ich otoczkami solwatacyjnymi zostały wykonane przez Bauera [26, 27]. Zagadnienie wyznaczania objętości otoczek solwatacyjnych drobin luminezujących na podstawie pomiarów polaryzacji światła fluorescencji roztworów zostało już omówione w artykule Jabłońskiego [28]. Wraz ze zmianą składu rozpuszczalnika (niepolarny plus polarny) zmienia się skład otoczki solwatacyjnej drobin luminezującej, co z kolei powoduje zmianę momentu kierującego, działającego na drobinę luminezującą i tym samym zmianę amplitudy drgań torsyjnych. Wiadomo, że graniczna anizotropia emisji jest zawsze mniejsza od wartości, której należałoby się spodziewać na podstawie rozważań teoretycznych. Zasadniczą przyczyną według Jabłońskiego [29-31] są drgania torsyjne drobin luminezujących. Dlatego też bliższe poznanie składu otoczek solwatacyjnych drobin luminezujących ma istotne znaczenie.

Literatura

- [1] W. Liptay, *Angew. Chem.*, **81**, 195 (1969).
- [2] L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
- [3] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam 1952.
- [4] L. Bilot, A. Kawski, *Z. Naturforsch.*, **17a**, 621 (1962).

- [5] A. Kawski, *Acta Phys. Polon.*, **25**, 285 (1964).
- [6] K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **A60**, 70 (1948).
- [7] K. Dimroth, *Chimia*, **15**, 80 (1961).
- [8] A. Kawski, B. Polacka, P. Czyż, *Acta Phys. Polon.*, **23**, 705 (1963).
- [9] A. Kawski, *Acta Phys. Polon.*, **28**, 647 (1965).
- [10] A. Kawski, U. Stefanowska, *Acta Phys. Polon.*, **28**, 809 (1965).
- [11] A. Kawski, *Acta Phys. Polon.*, **A38**, 749 (1970).
- [12] A. Kawski, C. Strzałkowska, *Z. Naturforsch.*, **27a**, 916 (1972).
- [13] A. Kawski, J. Kukielski, *Z. Naturforsch.*, **25a**, 1380 (1970).
- [14] B. I. Stepanov, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **112**, 839 (1957).
- [15] B. I. Stepanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.*, **22**, 1034, 1367 (1958).
- [16] L. Kozma, J. Hevesi, R. Horvai, *Acta Phys. Chem. Szeged*, **10**, 79 (1964).
- [17] I. Ketskemety, J. Dombi, R. Horvai, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **8**, 342 (1961).
- [18] A. W. Altajskaja, N. G. Bachszyjew, I. W. Piterańska, *Optika i Spektrosk.*, **27**, 1013 (1969).
- [19] N. G. Bachszyjew, W. P. Wołkow, A. W. Altajskaja, *Optika i Spektrosk.*, **28**, 51 (1970).
- [20] A. Kawski, B. Bartoszewicz, C. Strzałkowska, *Z. Chem.*, **12**, 275 (1972).
- [21] A. Kawski, T. Waśniewski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **21**, 197 (1973).
- [22] H. Kallmann, M. Furst, *Phys. Rev.*, **79**, 857 (1950); **81**, 853 (1951); **85**, 816 (1952).
- [23] F. Perrin, *Ann. Phys. (Paris)*, **12**, 169 (1929).
- [24] A. Jabłoński, *Z. Naturforsch.*, **16a**, 1 (1961).
- [25] A. Jabłoński, *Luminescence of Organic and Inorganic Materials*, ed. H. P. Kallmann and M. Spruch, New York, John Wiley 1962, p. 110.
- [26] R. K. Bauer, *Z. Naturforsch.*, **18a**, 718 (1963).
- [27] R. K. Bauer, *Acta Phys. Polon.*, **33**, 441 (1968).
- [28] A. Jabłoński, *Postępy Fizyki*, **13**, 15 (1962).
- [29] A. Jabłoński, *Acta Phys. Polon.*, **10,33**, 193 (1950).
- [30] J. Grzywacz, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **6**, 713 (1958).
- [31] P. Czyż, A. Kawski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **17**, 591 (1966).

Zdzisław Ruziewicz

Zakład Chemii Fizycznej
Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej

Quasi-liniowe widma luminescencji i absorpcji wieloatomowych drobin organicznych

Quasilinear Luminescence and Absorption Spectra of Polyatomic Organic Molecules

Abstract: The origin and conditions of the appearance of quasilinear spectra (Shpol'ski effect) at low temperatures are presented. There is discussed the influence of matrix-solvents, solute concentration and temperature on the structure of spectra. The theory of the origin of quasilinear spectra is outlined and "multiplet" structure of these spectra is explained. Some examples illustrating the applications and importance of investigations of quasilinear spectra in molecular spectroscopy are given.

1. Wstęp

Quasi-liniowymi widmami (oznaczonymi dalej skrótem QLW) przyjęto nazywać elektronowe widma luminescencji i absorpcji organicznych drobin izolowanych w stałych, krystalicznych matrycach w tak dobranych warunkach, aby widma te składały się z wyraźnie rozdzielonych pasemek („quasi-linii“) o szerokości połówkowej rzędu 10 cm^{-1} , niekiedy nawet rzędu 1 cm^{-1} . Widma tego typu uzyskali po raz pierwszy w 1952 r. Szpolski, Iljina i Klimowa [1] badając fluorescencję i fosforescencję kilku aromatycznych węglowodorów wielopierścieniowych, m. in. siedmiopierścieniowego koronenu $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ w zamrożonym *n*-heksanie i *n*-heptanie, w 77°K . Wkrótce po tym ustalono, że poszczególne linie omawianych widm odpowiadają elektronowemu przejściu 0–0 i rozmaitym przejściom wibronowym w obrębie drobin wbudowanych w zamrożoną matrycę.

Pojawienie się quasi-liniowej struktury widm substancji rozpuszczonych w zamrożonych węglowodorach nasyconych jest dziś nazywane w literaturze efektem Szpolskiego. Później pokazano, że widma o podobnej strukturze można uzyskać izolując w niskiej temperaturze drobinę badanej substancji w matrycach innego rodzaju. Mogą nimi być stałe substancje, z którymi badany związek tworzy substytucyjny kryształ mieszany [2, 3], albo zestalone obojętne gazy, najczęściej szlachetne [4].

Wydaje się jednak, że metoda Szpolskiego przewyższa pod wieloma względami inne sposoby otrzymywania QLW. Przede wszystkim jest ona najbardziej uniwersalna; przy użyciu kilkunastu dość pospolitych rozpuszczalników udaje się uzyskać QLW bardzo licznych związków o rozmaitym składzie, budowie chemicznej i wielkości drobin. Natomiast stosunkowo niewiele stałych substancji spełnia warunki wymagane do wytworzenia stałych roztworów substytucyjnych umożliwiających otrzymanie QLW (por. np. [5]). W matrycach z zestalonych gazów nie otrzymano dotąd QLW drobin większych od benzenu [4, 6, 7].

W dalszym ciągu ograniczymy się wyłącznie do omawiania QLW otrzymywanych metodą Szpolskiego. Prace dotyczące tych widm rozwinięto w trzech kierunkach.

Pierwszy z nich zmierza do wyjaśnienia fizycznych i fizykochemicznych warunków powstawania QLW; przedmiotem badań jest wówczas głównie wpływ temperatury, ciśnienia, rozpuszczalnika, stężenia roztworu i warunków jego zamrażania na strukturę widm. Badania tego typu mogą też być wykorzystane dla osiągnięcia informacji o strukturze i dynamice molekularnych sieci matryc, przemianach fazowych w tych sieciach itp. Drobinę rozpuszczonej substancji są wówczas swoistą sondą, której widma pozwalają wyciągać odpowiednie wnioski.

Drugi kierunek — to wykorzystanie omawianych widm jako nowej, bardzo efektywnej, metody spektroskopii molekularnej, dostarczającej informacji o rodzaju, energii i wzajemnych oddziaływaniach wzbudzonych stanów elektronowych drobin substancji rozpuszczonej, częstościach drgań w różnych stanach elektronowych itd. Do kierunku tego można zaliczyć też prace mające na celu ustalenie ogólniejszych związków pomiędzy geometryczną i elektronową budową drobin badanych substancji, a quasi-liniową strukturą ich widm.

Trzeci wreszcie kierunek badań — to zastosowanie QLW (głównie luminescencji) do wykrywania i ilościowego oznaczania związków organicznych dających takie widma.

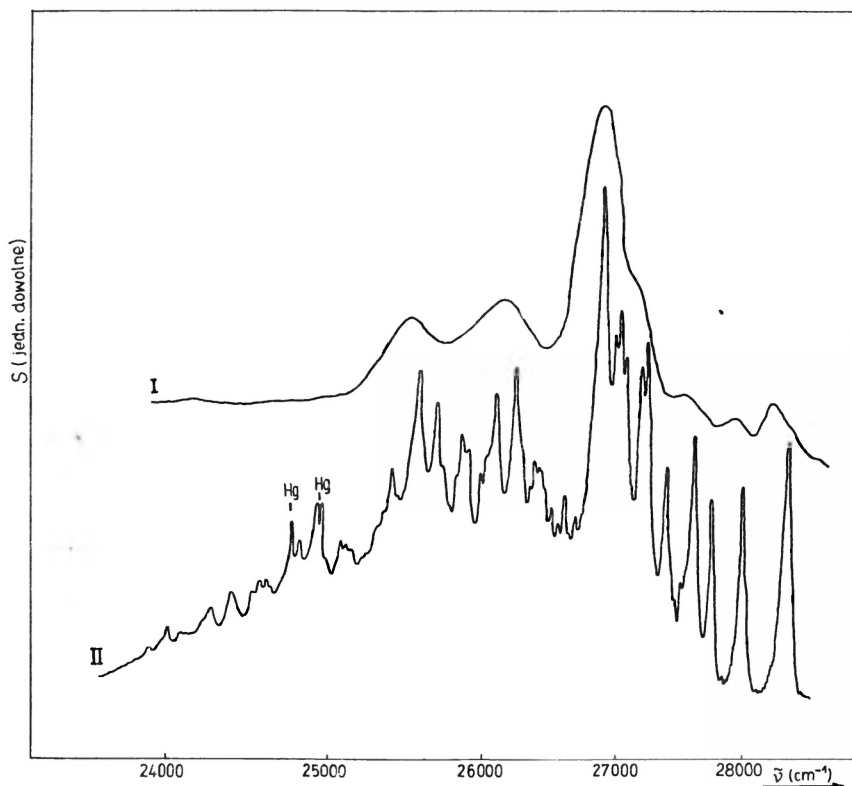
Chociaż badania QLW rozwinięto na szerszą skalę dopiero w ostatnim dziesięcioleciu, to liczba opublikowanych wyników jest bardzo duża i omówienie ich w jednym artykule nie byłoby możliwe. Liczne rezultaty były już tematem syntetycznych opracowań [8-12, 5]. W niniejszym artykule ograniczymy się do omówienia w świetle obecnych poglądów warunków i przyczyn powstawania QLW, oraz wskazania przykładów zagadnień rozwiązywanych przez badania takich widm.

2. Powstawanie widm quasi-liniowych

Unieruchomienie drobin badanej substancji w sztywnej matrycy wyklucza najpospolitsze przyczyny zatarcia struktury oscylacyjnej pasm elektronowych, jak rotacja drobin (szczególnie dużych) w fazie gazowej, czy termiczne fluk-

tuacje gęstości rozpuszczalnika w otoczeniu drobin rozpuszczonej substancji zachodzące w ciekłych roztworach [13].

Chociaż jednak zamrożenie roztworu w niskiej temperaturze uwydatnia strukturę widm elektronowych bardzo licznych substancji, to uzyskany efekt zależy w znacznym stopniu od struktury zestalonego rozpuszczalnika i jego oddziaływań z rozpuszczoną substancją. Często obserwuje się tylko rozdzielanie widma odpowiadającego pewnemu przejściu elektronowemu na nieliczne pasma o szerokości rzędu 10^2 - 10^3 cm^{-1} , zaś dopiero przy specjalnym doborze rozpuszczalnika — strukturę quasi-liniową. Dla przykładu przedstawiono na rys. 1 widmo fluorescencji azulenu w dekalinie i izooktanie, w 77°K [14].



Rys. 1. Widmo fluorescencji azulenu w dekalinie (krzywa I) i w izooktanie (krzywa II), w 77°K [14]

2.1. Wpływ rozpuszczalnika i warunków zamrażania roztworu na widma rozpuszczonej substancji

Jednym z podstawowych warunków otrzymania QLW jest krystaliczna (nie zaś szklista) struktura zamrożonej matrycy. Widma szklistych roztworów składają się zazwyczaj z dość szerokich pasm. Przyczyną tego jest nieuporządkowana struktura szkliv; konfiguracja drobin rozpuszczalnika wokół po-

szczególnych drobin rozpuszczonej substancji jest różna, różne więc zaburzenia ich poziomów energetycznych przez rozpuszczalnik, co prowadzi do znacznego poszerzenia statystycznego pasm. Ostatnio Piersonow i wsp. [15] pokazali wprawdzie, że można otrzymać typowe QLW fluorescencji naświetlając roztwór badanej substancji w zamrożonym w 4°K szkliwie, ale tylko przy wzbudzeniu laserem emitującym promieniowanie przypadające na obszar elektrowodnego przejścia 0-0 badanych drobin. Można przypuszczać, że zachodzi tu swoiste zjawisko fotoselekcji; ściśle monochromatyczna i spolaryzowana wiązka promieniowania laserowego „wybiera“ i wzbudza tylko niektóre, w określony sposób rozlokowane i jednakoowo zaburzone przez oddziaływanie matrycy, drobin. Opisane zjawisko, niewątpliwie bardzo interesujące, wymaga jeszcze dalszych badań i nie zmienia faktu, że w zwykłych warunkach wzbudzania ośrodki sztywne o strukturze bezpostaciowej nie pozwalają na otrzymanie QLW.

Rozpuszczalniki wprowadzone przez Szpolskiego i wsp. [1, 8] do badań QLW — węglowodory parafinowe C_nH_{2n+2} o nierozgałęzionych łańcuchach (cz. *n*-alkany) — krystalizują łatwo przy zamrażaniu, jeśli są tylko dostatecznie czyste. Dotyczy to też rozpuszczalników rzadziej stosowanych dla otrzymywania QLW, jak cykloalkany i ich monometylo pochodne czy izooktan (2,2,4-trójmetylopentan). Są to wyłącznie związki nasycone, niepolarne. Pomiedzy drobinami rozpuszczonej substancji i takimi rozpuszczalnikami istnieją tylko bardzo słabe oddziaływania, przeważnie dyspersyjne. Energie wzbudzenia elektronowego drobin tych rozpuszczalników przekraczają $50\,000\text{ cm}^{-1}$, tj. są znacznie wyższe od energii wzbudzenia rozpuszczonych w nich substancji, najczęściej luminezujących związków aromatycznych.

Wszystkie te właściwości wymienionych rozpuszczalników mają bardzo istotne znaczenie dla stosowania ich jako specyficznej klasy matrycy pozwalających otrzymywać w niskich temperaturach QLW izolowanych w nich drobin. Mianowicie:

1. krystaliczna struktura matrycy umożliwia (przy spełnieniu pewnych dodatkowych warunków) wbudowywanie się obcych drobin w uporządkowany sposób. Zostaje przez to wyeliminowany główny czynnik powodujący poszerzenie pasm w matrycach bezpostaciowych;

2. oddziaływania wbudowanych drobin z otaczającą je siecią matrycy są nieporównanie słabsze niż oddziaływania międzyatomowe w tych drobinach. Na skutek tego wbudowana drobina przedstawia dobrze izolowane centrum. Częstości drgań wewnątrzcząsteczkowych mogą być tylko nieznacznie zmienione pod wpływem otoczenia, a sprzężenie ich z drganiami własnymi matrycy jest bardzo słabe, nawet w przypadku rezonansu częstości [16];

3. znaczna ($\geq 2\text{ eV}$) różnica energii ΔE pomiędzy najniższym wzbudzonym stanem elektronowym matrycy i najniższym stanem wzbudzonym wprowadzonej w nią drobinę powoduje, że obniżenie tego stanu domieszki w stosunku do izolowanej drobinę (odwrotnie proporcjonalne do ΔE) jest małe; małe są też z tego samego powodu zmiany momentu przejścia, a więc natężenia i polaryzacji przejścia elektronowego cząsteczki wbudowanej w matrycę (por. [5]).

Wymienione powyżej cechy sprawiają, że drobiny wbudowane w krystaliczną sieć zamrożonego węglowodoru parafinowego tworzą układ znacznie bardziej zbliżony do modelu „zorientowanego gazu“, niż drobiny wprowadzone w matryce innego typu, a tym bardziej niż czyste kryształy molekularne, do których model ten bywa (w pierwszym przybliżeniu) stosowany.

Tablica I

Położenie linii 0-0 początkowych przejść elektronowych azulenu w różnych ośrodkach (w cm^{-1})

Ośrodek	Przejście		Uwagi
	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \rightleftharpoons S_0$	
Para [17]	14 277	28 758	
Matryca <i>n</i> -pentanowa [18]		28 208	77° K
	14 306	28 270	Multipletowa struktura II przejścia (por. dalszy tekst)
		28 363	
Matryca naftalenowa [19]	14 652	28 050	20° K
Kryształ [20]	14 640	ok. 26 000	1,5° K, struktura II przejścia zupełnie rozmyta

W tablicy I podano jako przykład energie dwu przejść elektronowych azulenu w różnych ośrodkach. Widoczne jest, że QLV w matrycy *n*-pentanowej ma położenie najbardziej zbliżone do widma swobodnych drobin w parze.

Spośród rozpuszczalników stosowanych w badaniach widm metodą Szpolskiego zazwyczaj tylko jeden, a co najwyżej kilka pozwala otrzymać QLV danej substancji. Należy to wiązać z możliwościami uporządkowanego wbudowywania się drobin domieszki w sieć krystaliczną matrycy. Nie udało się jednak dotąd wyjaśnić, w jaki sposób rozmieszczają się drobiny rozmaitych związków w zamrożonych węglowodorach parafinowych. Z krystalochemicznego punktu widzenia nie jest tu na ogół możliwe powstawanie stałych roztworów substytucyjnych [5, 8]. Prawdopodobniejsze jest, zgodnie z jedną z hipotez Szpolskiego [8], powstawanie stałych roztworów typu klatratów, a w przypadku dużych drobin (np. ftalocyjanin) — tzw. roztworów międzyblokowych, w których drobiny te są ułożone w zorientowany sposób na granicznych płaszczyznach bloków krystalicznych matrycy [21]. Według Leacha [5, 22, 23] benzen i toluen tworzą w zamrożonym cykloheksanie prawdziwe roztwory substytucyjne, co ze względu na podobieństwo kształtu i rozmiarów drobin domieszki i matrycy jest tu wysoce prawdopodobne. W innych przypadkach kwestia jest tym bardziej skomplikowana, że zamrażanie roztworów prowadzi się najczęściej szybko, w warunkach dalekich od równowagowych.

Wybierając najwłaściwszy dla danej substancji rozpuszczalnik spośród *n*-alkanów można często kierować się empiryczną regułą, w myśl której strukturę quasi-liniową uzyskujemy w *n*-alkanie mającym długość łańcucha najbardziej zbliżoną do rozmiarów najdłuższej osi drobin badanej substancji. Reguła ta, sformułowana przez Bołotnikową [24] w trakcie badań widm acenów, sprawdza się też w przypadku wielu związków o innej budowie (np. [25-27]).

Na tej podstawie były proponowane pewne modele przedstawiające sposób ułożenia wielopierścieniowych drobin aromatycznych pomiędzy zygzakowatymi drobinami matrycy *n*-parafinowych [8, 28]. Modele te można jednak traktować tylko jako hipotezy. Związki o niepłaskiej budowie drobin nie dają zwykle QLW w matrycach *n*-alkanowych. Na przykładzie widm fosforescencji trójfenylobenzenu pokazano, że lepsze rozdzielenie struktury osiąga się wówczas stosując jako rozpuszczalniki izomery węglowodorów parafinowych o rozgałęzionych łańcuchach, np. izooktan [29].

Widma luminescencji i absorpcji pewnej substancji, które wykazują w optymalnie dobranej matrycy *n*-alkanowej typową strukturę quasi-liniową, składają się w innych rozpuszczalnikach tej grupy z szerszych pasm; niekiedy na ich tle lub obok są widoczne jeszcze linie. Pochodzenie takich pasm było w ostatnich latach przedmiotem usilnych badań [30-35]. Wykazano, że quasi-linie pochodzą od drobin wbudowanych w matryce, zaś szersze pasma dają drobinę wypchniętą przy krystalizacji z sieci i znajdujące się na powierzchniach mikrokryształów matrycy, wewnętrznych powierzchniach mikroszczelin itp. Przez bardzo szybkie zamrażanie cienkich warstw roztworów udaje się czasem otrzymać QLW nawet takich układów, które w normalnych warunkach zamrażania dają widma pasmowe (np. antracen w *n*-dekanie). Drobinę rozpuszczonej substancji zostają wówczas schwyte w sieć rozpuszczalnika, podczas gdy przy powolnym zamrażaniu mają czas przedyfundować na powierzchniach kryształów [36].

Jeśli zestalony rozpuszczalnik może istnieć w kilku odmianach polimorficznych — jak np. cykloheksan — to wraz ze strukturą matrycy zmieniają się widma izolowanych w niej drobin [37, 38]. Zmiany te są bardzo czułym wskaźnikiem przemian strukturalnych w otaczającym drobinę kryształ. Dzięki temu wykryto w trakcie badań QLW trzecią odmianę polimorficzną cykloheksanu [39] oraz przemianę fazową w kryształach izooktanu [40].

2.2. Efekty stężeniowe w QLW

Podkreśliliśmy już, że QLW pochodzą od pojedynczych, izolowanych w matrycach drobin. Zachowaniu rozpuszczonej w matrycy substancji w stanie dyspersji molekularnej i wykluczeniu wzajemnych oddziaływań pomiędzy jej drobinami sprzyja małe stężenie zamrażanego roztworu. Typowe wartości stężeń, przy których otrzymuje się QLW, wynoszą 10^{-4} - 10^{-5} M, a niekiedy bywają konieczne stężenia mniejsze. Pomimo to wskazane jest często sprawdzenie, czy rozpuszczona substancja nie tworzy odrębnej fazy krystalicznej, bądź subkrystalicznych agregatów w zamrożonym roztworze. Prócz obserwacji różnic w położeniu i strukturze widma stosowano w tym celu kilka innych kryteriów. Rousset i wsp. [41] podali np. jako oznakę izolacji drobin brak opóźnionej fluorescencji zachodzącej skutkiem anihilacji tryplet — tryplet. Oznaką tworzenia się mikrokryształów rozpuszczonej substancji może być zanik jej fosforescencji [42]. Wreszcie agregaty mogą przekazywać w sprzy-

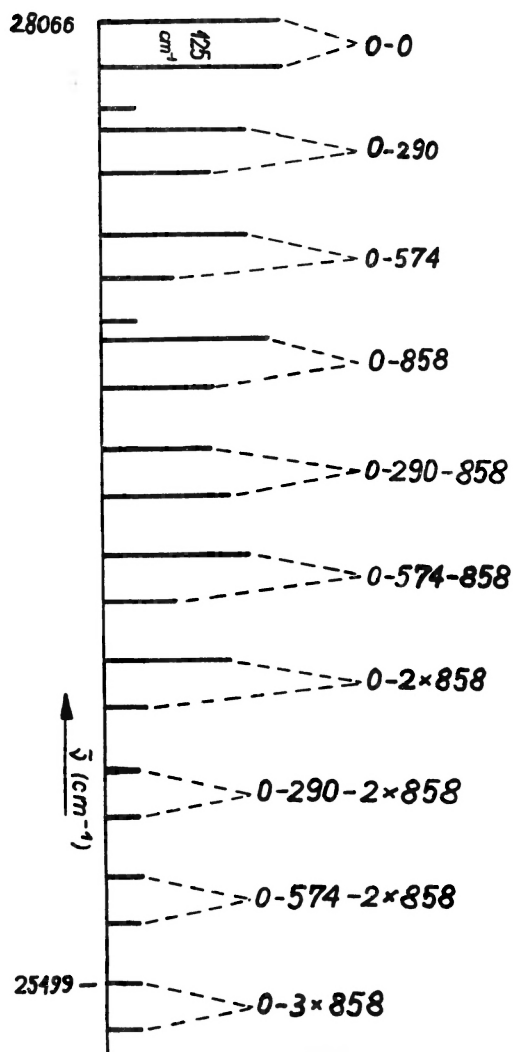
jających warunkach energię wzbudzenia wbudowanym w nie drobinom innej fluoryzującej substancji. Sensybilizowana fluorescencja takiej „sondy“ jest wtedy wskaźnikiem tworzenia się agregatów bezpośrednio wzbudzonej substancji. Metodą tą przeprowadziła Klimowa i in. systematyczne badania wpływu stężenia na rozproszenie badanych substancji w matrycach [43-46]. W optymalnie dobranym rozpuszczalniku obserwuje się QLW rozpuszczonej substancji tylko przy znacznych rozcieńczeniach. Przy stężeniach 10^{-5} - 10^{-3} M (zależnie od badanego związku) pojawiają się w widmach obok quasi-linii szersze pasma, przesunięte kilkaset cm^{-1} ku czerwieni w stosunku do linii przejścia 0-0, a jednocześnie występuje sensybilizowana fluorescencja „sondy“; zjawiska te świadczą o powstawaniu agregatów rozpuszczonej substancji. Gdy stężenie osiąga 10^{-2} - 10^{-1} M, pojawiają się pasma charakterystyczne dla widm czystych kryształów tej substancji (por. też [47, 48]).

W trakcie badań widm azulenu w zamrożonym *n*-heksanie zaobserwowano inny efekt stężeniowy: quasi-liniowa struktura widm występuje w wąskim przedziale dość wysokich stężeń (10^{-2} - 10^{-3} M), natomiast przy większym rozcieńczeniu roztworów linie rozmywają się w szerokie pasma [49]. Zjawisko to, stwierdzone następnie w wielu innych układach, było przedmiotem serii badań Szpolskiego i wsp. [46, 50-53]. Okazało się, że zachodzi ono zawsze, gdy uporządkowane wbudowanie się rozpuszczonej substancji w matrycę jest utrudnione, co prowadzi (por. 2.1) do powstania pasm pochodzących od izolowanych, lecz nieuporządkowanych drobin. Zwiększenie stężenia powoduje wówczas zmiany w strukturze krystalicznej matrycy podczas wspólnej krystalizacji rozpuszczalnika i rozpuszczonej substancji. W zmienionych (zdeformowanych) obszarach sieci drobin tej substancji są rozmieszczone w sposób uporządkowany, przez co dają widma o quasi-liniowej strukturze. O zmianach w sieci matrycy świadczą pośrednio zmiany w QLW odpowiednio dobranej trzeciej substancji, pełniącej znów rolę „sondy“ [46, 52].

2.3. Multipletowa struktura QLW

Z zagadnieniami rozmieszczenia drobin domieszek w krystalicznych matrycach zamrożonych węglowodorów jest ściśle związana tzw. multipletowa struktura QLW. Mianowicie widmo jednego przejścia elektronowego (np. widmo fluorescencji rozpuszczonego związku) przedstawia często superpozycję kilku jednakowych widm przesuniętych względem siebie o kilka do kilkudziesięciu (rzadko więcej) cm^{-1} . W wyniku tego przejściu 0-0 czy każdemu z przejść wibronowych badanej drobin odpowiada w widmie nie jedna quasi-linia, lecz zespół kilku, różniących się częstością. Różnice te są w obrębie wszystkich zespołów, nazwanych przez Szpolskiego multipletami, jednakowe (przynajmniej w przybliżeniu — p. niżej). Na rys. 2 jest przedstawiona schematycznie struktura widma fluorescencji dwubenzo[f,h]chinoksaliny [54]. Składa się ono z dwu serii linii, przesuniętych względem siebie o 125 cm^{-1} , skutkiem czego widzimy w widmie dublety o takiej właśnie odległości składowych.

Multiplety zauważono już w pierwszych QLW, jakie otrzymano [1, 55], a pochodzeniu ich poświęcono liczne badania. Spośród wielu hipotez doświadczalne potwierdzenie znalazła tylko jedna, wysunięta przez Bowena i Brocklehursta [55], a uogólniona i uzupełniona przez Szpolskiego i Klimową [56].

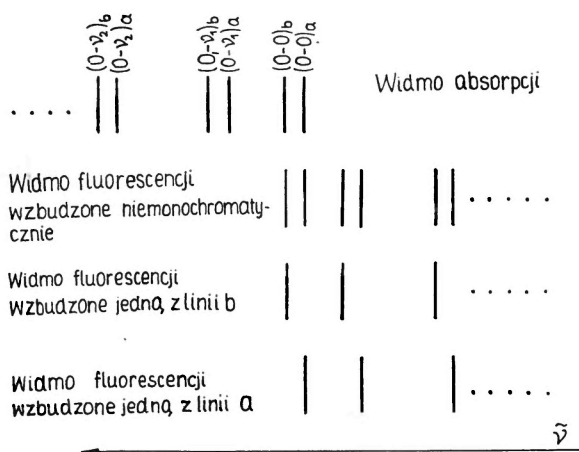


Rys. 2. Dubletowa struktura QLW fluorescencji dwubenzofluoreny w *n*-heptanie, w 77° K (wg [54])

Głównym punktem wyjścia tych autorów był wielokrotnie stwierdzany fakt, że liczba i odstępów linii tworzących multiplety w widmach absorpcji $S_1 \leftarrow S_0$ i fluorescencji tej samej substancji są jednakowe, a w szczególności linie multipleatów 0-0 absorpcji i fluorescencji są rezonansowo zgodne. Fakt ten, mający i z innych względów podstawowe znaczenie przy interpretacji QLW, dopro-

wadził do następującego wniosku: poszczególne widma rozpuszczonej substancji, których wzajemne przesunięcia powodują powstanie multipletów, pochodzą od drobin rozmaicie ułożonych w zamrożonej matrycy. Różne otoczenie tych drobin powoduje różnice w zaburzeniu ich poziomów elektronowych przez sieć, co pociąga za sobą nieco różne energie przejść widmowych.

Pogląd ten potwierdziły przede wszystkim badania widm wzbudzenia quasi-liniowej fluorescencji [57-60]. Monochromatyczne wzbudzenie jedną linią multipletu absorpcyjnego wywołuje emisję, w której widmie pozostaje z każdego multipletu tylko jedna linia, odpowiadająca wzbudzającej. Pokazano to schematycznie na rys. 3 dla prostego przykładu widma o dubletowej strukturze.



Rys. 3. Schemat struktury QLV fluorescencji przy założeniu dubletowej struktury widma absorpcji i różnych sposobach wzbudzania

Przyczyny istnienia w krystalicznej matrycy drobin domieszki o różnym otoczeniu mogą być rozmaite. Multipletowość QLV benzenu w szybko zamrażanych polikrystalicznych matrycach cykloheksanowych jest spowodowana współistnieniem krystalitów różnych odmian polimorficznych rozpuszczalnika [61]. Zamrażając roztwór tak, by powstała tylko jedna odmiana, otrzymuje się pojedyncze linie w miejsce multipletów [39, 62]. Badając roztwory *n*-alkanowe zamrożone w postaci monokryształów wykazano na przykładzie kilku substancji, że poszczególne linie multipletów widm absorpcji i fluorescencji są odmiennie spolaryzowane względem osi monokryształu. Świadczy to, iż przyczyną multipletowej struktury są tu różne orientacje drobin domieszki w kryształach matrycy [63].

W QLV niektórych substancji (np. 3,4-benzopirenu, ftalocyjaniny), otrzymanych w 20 i 4°K, obserwowano multiplety liczące 8-20 linii [64-66]. Nie wydaje się, aby drobinę mogły orientować się w kryształach matrycy na tyle określonych sposobów. W związku z tym Szpolski [8] wysunął hipotezę, że różne otoczenie drobin w matrycy może być uwarunkowane istnieniem rota-

cyjnych izomerów drobin *n*-alkanów. Hipotezę tę trudno jest sprawdzić doświadczalnie.

Strukturę multipletową można przypisywać obecności różnych centrów tylko wtedy, gdy obserwuje się rezonansową zgodność linii multipletów przejścia 0-0 w widmach absorpcji i fluorescencji. Niedawno stwierdzono [65, 66], że w niektórych multipletach o dużej liczbie składowych multiplety 0-0 widma absorpcji mają więcej linii niż multiplety fluorescencji (np. w widmach ftalocyanin Mg i Zn). Wykazano też, że niekiedy monochromatyczne wzbudzenie laserem w obszarze jednej linii multipletu absorpcyjnego powoduje wprawdzie zmniejszenie liczby składowych multipletu 0-0 widma fluorescencji, ale nie do jednej linii (widma niektórych związków porfiryńowych). W szczególnych przypadkach można tłumaczyć takie zjawiska, np. usunięciem zwyrodnienia poziomów elektronowych pod wpływem pola krystalicznego matrycy [65, 66]. Przede wszystkim jednak wielu autorów zgadza się obecnie, że nierezonansowe linie multipletów 0-0 pochodzą ze sprzężenia przejścia elektronowego w drobinie domieszki z lokalnymi drganiami sieciowymi około drobin; szczególną rolę przypisuje się przy tym libracjom drobin domieszki [5, 12, 65-69]. W [70] autorzy sugerują, że pod wpływem intensywnego wzbudzania promieniowaniem laserowym może zachodzić reorientacja drobin w matrycy, też za pośrednictwem drgań torsyjnych.

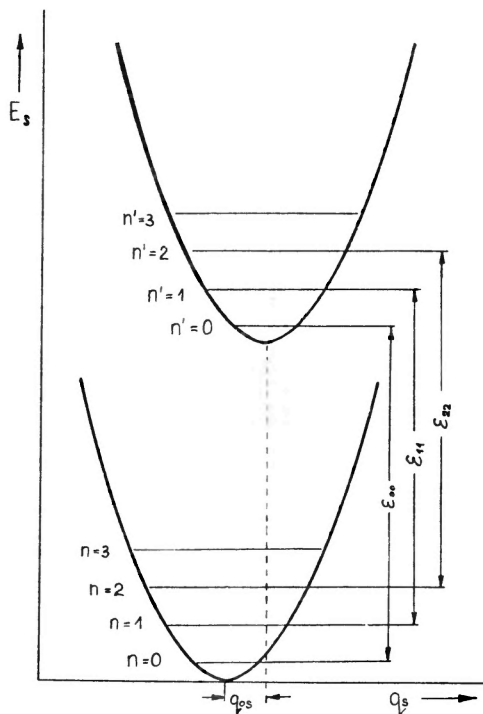
Różnice w oddziaływaniu sieci rozpuszczalnika na rozmaicie rozlokowane w niej drobinę mogą odbić się nie tylko na przesunięciu widm, ale i na innych własnościach widmowych czy luminescencyjnych tych drobin. Niejednokrotnie stwierdzano pewne różnice w częstościach drgań uzyskanych przez analizę poszczególnych serii multipletowego widma; w przypadku bardzo wąskich linii, uzyskiwanych w 4°K, różnice te wynoszące kilka cm^{-1} można uznać za udokumentowane [71]. Stwierdzono też np. małe różnice czasu gaśnięcia pomiędzy obiema składowymi dubletów w widmie fosforescencji koronenu w *n*-heptanowej matrycy [72]. Wreszcie stosunki natężeń linii emitowanych przez różne centra mogą być nieco różne [73].

2.4. Teoria powstawania QLW. Wpływ temperatury na widma

Jak zwrócił uwagę Szpolski [8], ani powstawanie wąskich linii widmowych, ani rezonansowa zgodność częstości przejścia 0-0 absorpcji i fluorescencji drobin otoczonej siecią krystaliczną nie są efektem trywialnym. Należałoby raczej oczekiwać, że część elektronowej energii wzbudzenia zostanie przejęta przez sieć i zamieniona na energię jej drgań, tj. spowoduje powstanie fononów. To z kolei powinno powodować, wobec ogromnej liczby oscylatorów sieciowych, zupełne rozmycie widm i stokesowskie przesunięcie emisji względem absorpcji. Dopiero w 1963 r. Rebane i Chiżniakow [74] wykazali, iż efekt Szpolskiego powstaje dzięki temu, że w obcej drobinie w sieci krystalicznej mogą zachodzić nie tylko optyczne przejścia elektronowe lub wibronowe, którym towarzyszą

zmiany stanu oscylacyjnego sieci (pojawienie się czy zanik fononów), ale i przejścia bezfononowe (por. też [75] i [76]).

Dla jednego oscylatora sieciowego kilka takich przejść, towarzyszących np. przejściu 0-0 w domieszce, przedstawiono na rys. 4. Jeśli drganie sieciowe byłoby harmoniczne i jego częstość niezależna od stanu elektronowego domieszki, to odstępów energetycznych $\varepsilon_{00}, \varepsilon_{11}, \dots, \varepsilon_{nn}$ byłyby jednakowe i mimo



Rys. 4. Schemat przejść bezfononowych oscylatora sieciowego towarzyszących wzbudzeniu elektronowemu domieszki w kryształ (wg [16])

nałożenia się tych przejść bezfononowych na przejście elektronowe w domieszce odpowiadałaby temu przejściu pojedyncza linia widmowa. W rzeczywistości drgania sieciowe nie są ściśle harmoniczne, a zmiana stanu elektronowego domieszki powoduje — przede wszystkim w jej najbliższym otoczeniu — zmiany położenia i stałych siłowych oscylatorów sieciowych. Skutkiem tego częstości drgań tych oscylatorów zależą od stanu elektronowego domieszki i $\varepsilon_{00} \neq \varepsilon_{11} \neq \dots \neq \varepsilon_{nn}$. W ten sposób linia określonego przejścia w domieszce jest rzeczywiście „quasi-linią“ będącą zespołem bardzo bliskich sobie bezfononowych linii. Z malejącą temperaturą obsadzenie poziomów oscylatorów sieciowych o $n > 0$ maleje i przy $h\nu_s \gg kT$ (ν_s — częstość drgania sieciowego) zachodziłyby tylko przejścia $n = 0 \rightleftharpoons n' = 0$ (rys. 4). Jednakże wobec tego, że wśród drgań sieciowych są i akustyczne o bardzo niskiej częstości, nie jest tak na ogół nawet w temperaturach helowych [16]. Wewnętrznej struktury quasi-linii nie udało się wykryć metodą interferometryczną, gdyż odległości

poszczególnych linii bezfononowych są małe w porównaniu z ich szerokością wywołaną głównie poszerzeniem statystycznym w realnym kryształ [71].

Obok przejść bezfononowych zachodzą w drobinach domieszki przejścia elektronowe (i wibronowe), którym towarzyszy wymiana energii z siecią, tj. uczestniczą fonony. Liczba takich przejść przypadająca na przedział częstości drgań sieciowych ($\nu_s, \nu_s + \Delta\nu_s$) jest bardzo duża [74]. Dlatego przejścia te dają w widmie praktycznie ciągle tło, na którym dopiero występują quasi-linie przejść bezfononowych; w tym sensie mówi się niekiedy o „addytywnym” charakterze QLW. W obrębie tła mogą zresztą występować stosunkowo wąskie i wyraźne wierzchołki, uwarunkowane ostrymi maksimami widma fononowego kryształu — matrycy, bądź silnym sprzężeniem przejścia elektronowego w domieszce z wąskim przedziałem częstości drgań krystalicznych.

W najbardziej uproszczonym wariacie teorii widm centrów domieszkowych w kryształach [16] przyjmuje się, że: a) drgania sieciowe są harmoniczne, b) nie wpływają one na natężenie oscylatora przejścia elektronowego w domieszce (przybliżenie Condon), c) przy przejściu tym zmieniają się tylko położenia równowagowe otaczających domieszkę oscylatorów sieciowych, ale nie ich stałe siłowe. Już tak uproszczony model prowadzi do ważnych wniosków, prawdziwych także przy ściślejszym ujęciu zagadnienia:

1. ze wzrostem temperatury maleje natężenie przejść bezfononowych, a rośnie szybko natężenie tła fononowego. Skutkiem tego quasi-linie można obserwować tylko w dostatecznie niskich temperaturach;

2. natężenie przejścia 0-0 w domieszce jest tym większe, im mniejsze są zmiany równowagowych położenia oscylatorów sieciowych wywołane tym przejściem, a więc im słabsze sprzężenie drgań kryształu z przejściem bezfononowym w domieszce. W dostatecznie niskich temperaturach

$$I_{00} \sim \exp \left[-\frac{1}{\hbar\nu} \sum_{s=1}^N P_s \right], \quad (1)$$

gdzie $\sum P_s$ oznacza tzw. straty stokesowskie oscylatorów sieciowych, przy czym $P_s = m_s \nu_s^2 q_{0s}^2 / 2$ (m — masa s -tego oscylatora sieciowego, ν_s — jego częstość drgań, q_{0s} — zmiana jego położenia równowagowego, zaznaczona na rys. 4, $\bar{\nu}$ — pewna uśredniona wartość częstości drgań sieciowych, którą w przybliżonych ocenach można zastąpić częstością debajowską, bądź (dokładniej) graniczną częstością optycznej gałęzi drgań.

Aby wystąpiło QLW domieszki, wartość $\sum P_s (\equiv P)$ musi być mała. Ocenia się, że w matrycach Szpolskiego $P \approx 10^{-2} - 10^{-1}$ eV. Dla porównania przytoczymy, że np. dla kryształu Al_2O_3 z domieszką Cr^{3+} (rubin) $P \approx 10^{-3}$ eV, zaś dla fosforu $\text{KCl} : \text{Tl}$, którego widmo składa się z szerokich pasm nawet w temperaturach helowych, $P \approx 1$ eV [16, 74].

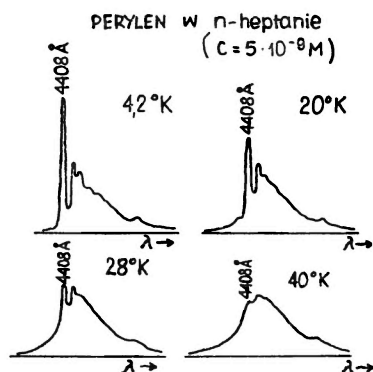
Na marginesie wspomniemy tu o podkreślonej w licznych pracach [74-77] (też [16] i cytowana tam literatura) analogii pomiędzy powstawaniem bezfononowych linii przy przejściu elektronowym w centrum domieszkowym

kryształu a efektem Mössbauera, gdzie absorpcja i emisja γ -kwantu przez jądro uwięzione w kryształce odbywa się też bezfononowo. Rezonansowa linia przejścia 0–0 bywa dlatego nazywana „optycznym analogiem linii Mössbauera“.

Obserwowane doświadczalnie poszerzenia i przesunięcia temperaturowe quasi-linii można uzasadnić teoretycznie dopiero przez uwzględnienie zmian stałych siłowych oscylatorów sieciowych przy przejściu elektronowym w obrębie domieszki i ich anharmoniczności.

Mierzone szerokości quasi-linii w niskich temperaturach ($\geq 1 \text{ cm}^{-1}$ w 4°K) są uwarunkowane głównie niejednorodnością realnych kryształów matrycy (defekty punktowe, dyslokacje) [16, 71, 78, 78a]. O ile wymienione poprzednio przyczyny poszerzenia powinny dać kontury linii opisane krzywymi Lorentza, to poszerzenie statystyczne prowadzi do konturów odpowiadających krzywej Gaussa. Rzeczywisty kontur wynika z nałożenia się krzywych obu typów. Dla ilościowej konfrontacji teorii poszerzenia temperaturowego linii z doświadczeniem należy wydzielić z obserwowanego konturu składową lorentzowską, co powiodło się dopiero ostatnio [79]. Chociaż więc pewne wnioski teorii — poszerzenie quasi-linii i malenie ich natężenia na korzyść tła ze wzrostem temperatury — były znane i badane już dawno [80], to ścisła interpretacja dawniejszych danych jest wątpliwa.

Dzięki udoskonaleniom aparatury pomiarowej udało się m. in. zarejestrować w kilku przypadkach dokładne kontury quasi-linii wraz z ich skrzydłami fononowymi, w widmach wzbudzenia [60] i fluorescencji [81]. Uzyskano dzięki temu informacje o widmie fononowym kryształów *n*-heptanu i *n*-heksanu oraz oceniono ich temperaturę Debye'a uzyskując wartości niższe niż dotąd przyjmowano ($< 100^\circ \text{K}$) [81].



Rys. 5. Zmiany natężenia bezfononowej quasi-linii i jej skrzydła fononowego przy wzroście temperatury zamrożonego roztworu [81]

Na rys. 5 widać, jak ze wzrostem temperatury maleje natężenie linii bezfononowej na korzyść towarzyszącego jej tła. Rozkład natężeń charakteryzuje tu tzw. czynnik Debye'a–Wallera (α) przedstawiający stosunek integralnego natężenia linii do sumy integralnych natężeń linii i skrzydła fononowego. Dla

quasi-linii perylenu pokazanej na rys. 5, nawet w $T = 4,2^\circ$, $\alpha = 0,23$, podczas gdy np. dla jednej z linii 1,12-benzoperylenu w n -heksanie $\alpha = 0,85$ w tej temperaturze. Wynika stąd, że energia sprzężenia elektronowo-fononowego między siecią matrycy n -alkanowych i wbudowanymi w nie drobinami może wahać się w dość szerokich granicach [67, 81].

Także ilościowe badania wpływu temperatury na szerokość i przesunięcia quasi-linii pozwalają wyróżnić dwa przypadki [79]. W pierwszym można przedstawić doświadczalne wyniki przy pomocy wzorów wynikających z założenia, iż siły sprężyste wiążące drobinę domieszki z otaczającą ją siecią zmieniają się mało na skutek przejścia elektronowego w drobinie. Stosując przybliżenia Debye'a dla widma fononowego sieci dostaje się wówczas, dla dostatecznie niskich temperatur, szerokość linii $\sim T^7$, a ich przesunięcia $\sim T^4$ [79, 82]. W drugim przypadku można opisać wyniki doświadczeń tylko na podstawie teorii „silnego“ sprzężenia elektronowo-fononowego, w której rezygnuje się z powyższego założenia [83].

Zwrócono ostatnio uwagę [84], że dodatkowy wpływ na temperaturowe przesunięcia quasi-linii powinna wywierać rozszerzalność termiczna sieci matrycy. Informacje o tym można by uzyskać badając wpływ ciśnienia na QLW. Poświęcono temu dotąd jedną pracę [85]. Wzrost ciśnienia powoduje niewielkie przesunięcia widm ku czerwieni i poszerzenie quasi-linii, oraz wzmocnienie natężenia wzbronionych przejść. Zjawiska te można wytłumaczyć zmianami pola krystalicznego wokół domieszki i zwiększeniem sprzężenia elektronowo-fononowego. Prócz tego w widmie fluorescencji koronenu narastają pod wysokim ciśnieniem pasma, które przypisano w [85] dość nieoczekiwanie przejściom z wyższych poziomów oscylacyjnych wzbudzonego stanu elektronowego do stanu podstawowego (tzw. „gorąca luminescencja“ [86]). Warto jednak w związku z tym zauważyć, że ostatnio doniesiono [87] o wykryciu słabych linii „gorącej“ fluorescencji perylenu wzbudzanego monochromatycznie do wyższych poziomów oscylacyjnych stanu S_1 w matrycy o temperaturze $4,2^\circ\text{K}$.

3. Przykłady zastosowań QLW w spektroskopii związków organicznych

Znaczenie, jakie uzyskały badania QLW w spektroskopii związków organicznych — a w każdym razie obszernej klasy luminezujących związków aromatycznych — wiąże się z możliwością dokładnego wyznaczenia energii wzbudzonych stanów elektronowych i rozszyfrowania struktury oscylacyjnej przejść elektronowych izolowanych drobin. Podobne możliwości daje w zasadzie badanie widm drobin w stanie gazowym, lecz w wielu przypadkach mała lotność związku, jego nietrwałość w wyższych temperaturach i rozmycie widm uniemożliwiają osiągnięcie rezultatów. Szerokopasmowe widma ciekłych czy szklanych roztworów nie dają możliwości ani dokładnego wyznaczenia energii przejść elektronowych, ani częstości aktywnych w nich drgań.

Dzięki rezonansowej zgodności linii 0-0 przejść $S_1 \rightleftharpoons S_0$ wyjątkowo pewne i dokładne jest wyznaczenie na podstawie analizy QLW położenia poziomu S_1 . W niektórych przypadkach udaje się też wyznaczyć energię wyższych wzbudzonych stanów singletowych [88-90, 13]. Wprawdzie widma absorpcyjne w obszarze wyższych przejść elektronowych często tracą już charakter quasi-liniowy, ale drugie przejście zachowuje go niekiedy, szczególnie w temperaturze 4°K, pomimo poszerzenia linii [88, 91]. Dla tetrabenzoporfiny otrzymano quasi-liniową strukturę aż czterech przejść elektronowych w obszarze widzialnym [92]. Z badań QLW fosforescencji wyznacza się energię najniższego stanu trypletowego. Struktura multipletowa widm rozmaitych przejść elektronowych drobin jest najczęściej różna (por. [59] i [93], str. 208).

Charakterystyczne cechy struktury widmowej poszczególnych przejść elektronowych umożliwiają czasem rozstrzygnięcie czy w pewnym obszarze występuje jedno przejście, czy kilka. Np. dzięki identycznej jak w widmie fluorescencji i jednolitej strukturze multipletowej QLW absorpcji 1,2-benzantracenu w obszarze 3600-3850 Å udowodniono, że zachodzi w nim tylko jedno przejście elektronowe, a nie dwa, wbrew twierdzeniom innych autorów wyciągających wnioski z badań rozmytych widm [93].

Analiza quasi-liniowej struktury widm pozwala wyznaczyć dokładnie te częstości drgań fundamentalnych, które są aktywne w danym przejściu elektronowym. W przypadku drgań stanu podstawowego, odczytanych z widm fluorescencji i fosforescencji, możliwe jest na ogół porównanie otrzymanych wartości z wynikami badań widm IR i Ramana; w takich przypadkach stwierdzano zawsze bardzo dobrą zgodność. Oczywiście, na skutek odmiennych reguł wyboru, mogą niekiedy przejawiać się w widmach luminescencji także drgania nieaktywne w widmach oscylacyjnych. Analiza QLW jest (obok badań widm elektronowych par) jedynym źródłem wiadomości o częstościach drgań drobin w stanach wzbudzonych. Porównanie wyników uzyskanych różnymi metodami wskazuje, że reguły wyboru obowiązujące dla izolowanych drobin są tylko w niewielkim stopniu złuźnione przez zaburzające oddziaływanie krystalicznego pola matrycy; obserwuje się np. słabe linie przejścia 0-0 i drgań a_{1g} oraz b_{2g} w widmie fluorescencji benzenu [62, 95].

Możliwość zidentyfikowania drgań aktywnych w przejściu elektronowym, ich progresji i kombinacji, oraz porównania częstości drgań w różnych stanach elektronowych drobin, pozwala wyciągnąć różnorodne wnioski dotyczące struktury i dynamiki badanych drobin, sprzężeń pomiędzy ich stanami elektronowymi itp. Z bardzo dużej liczby wyników osiągniętych w tej dziedzinie poprzez analizę QLW możemy tu przytoczyć tylko kilka przykładów.

Bołotnikowa [96] zdołała wyróżnić w widmie fluorescencji naftalenu w *n*-pentanie, oprócz pełnosymetrycznego drgania 517 cm^{-1} , bliskie mu drganie 495 cm^{-1} (b_{1g}) pojawiające się dzięki zaburzającemu wpływowi drugiego singletowego stanu elektronowego. W ten sposób zostały wyjaśnione zmiany polaryzacji obserwowane przez McClure'a w widmie mieszanych kryształów naftalenu w durenie. Podobnie obecność w widmie fluorescencji azulenu drgań b_1 po-

twierdza istnienie pobliskiego zaburzającego stanu elektronowego o symetrii B_1 [49].

Identyfikacja drgań występujących w QLV fosforescencji umożliwia wyciąganie wniosków dotyczących mechanizmu sprzężenia spinowo-orbitalnego (np. [97, 98]), czy symetrii orbitalnej stanu trypletowego (np. [99]).

Obecność (bądź brak) w widmie długich progresji drgań rozciągających lub niepłaskich pozwala nieraz wnioskować o geometrii drobiny w różnych stanach wzbudzonych. Tą drogą pokazano np., że drobina benzaldehydu w stanie trypletowym jest płaska, lecz ma zwiększoną długość wiązania C=O [98], albo że benzonitryl ma w stanie T_1 pierścień wydłużony, a w stanie S_1 nieco powiększony, lecz nadal heksagonalny [100].

Badanie struktury wibronowej widm niektórych wielopierścieniowych związków pozwala traktować je jako układ kilku autonomicznych części zachowujących niektóre charakterystyczne dla siebie drgania (np. związki aromatyczne z pierścieniem diazolowym [101]). Jeśli części te są jednakowe, to między drganiami ich zachodzi rezonans, przejawiający się rozszczepieniem częstości drgań w przejściach wibronowych. Rozszczepienie to, zależne od elektronowego sprzężenia obu części, jest na ogół małe, jednak właśnie QLV dają możliwość obserwowania tego efektu [102-104].

W [26] pokazano na przykładzie trójfenylenu, że w oparciu o analizę struktury wibronowej QLV fluorescencji i fosforescencji (oraz o znajomość symetrii stanów elektronowych, pomiędzy którymi zachodzą przejścia i informacje o zmianach polaryzacji w widmie) można określić typy symetrii drgań aktywnych w przejściach wibronowych. Późniejsze badania widm oscylacyjnych [105] potwierdziły w ogromnej większości dokonane tak przypisania.

W 1963 r. stwierdzono [106], że metodą Szpolskiego można uzyskać dobrze rozdzielone i stosunkowo wąskie pasma absorpcji tryplet — tryplet. Badano ją tą metodą w kilku pracach [26, 107], przy czym dla fluorenu uzyskano typowe QLV absorpcji T — T, wyznaczono częstości drgań w wyższym stanie trypletowym i określono geometrię drobiny w tym stanie [108].

Metodą QLV śledzono wpływ ciężkich atomów znajdujących się w matrycy na strukturę widm, na prawdopodobieństwo przejść interkombinacyjnych i mechanizm sprzężenia spinowo-orbitalnego [109-111].

Systematyczne badania wpływu budowy niektórych związków aromatycznych na strukturę ich QLV prowadził Nurmuchamietow [11]. Ciekawe zmiany tej struktury spowodowane wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi stwierdzono w [112].

Grajcar i Leach [113] pokazali, że przez fotolizę metylo pochodnych benzenu zamrożonych w rozpuszczalnikach węglowodorowych otrzymuje się odpowiednie rodniki (np. benzyłowy z toluenu), które w tych warunkach dają QLV fluorescencji i absorpcji. Zbadano tak widma wielu rodników tej grupy [114-119], oraz rodników otrzymanych przez fotolizę metylonaftalenów [120, 121].

Już powyższy, bardzo wrywkowy, przegląd wskazuje, że metoda QLV oddaje cenne i różnorodne usługi w badaniach własności widmowych i lumi-

nescencyjnych związków organicznych. Nie jest ona oczywiście uniwersalna w tym sensie, iż nie dla każdego związku, nawet spośród aromatycznych związków luminezujących, udaje się otrzymać QLW. Przykładem mogą być pospolite fluoryzujące barwniki trójfenylometanowe i akrydynowe [122]. Nie znamy dotąd dostatecznie pewnych i ogólnych reguł wiążących strukturę drobin z możliwością wystąpienia quasi-liniowej struktury ich widm (por. [9] i [11]). Faktem jest, że liczba substancji, dla których uzyskano QLW ciągle wzrasta, a przewidywania w tym zakresie nieraz zawodzą. Jaskrawym tego przykładem może być widmo chlorofilu. Po wielu negatywnych próbach stwierdzono, iż związek ten nie może dać widma o strukturze quasi-liniowej, co uzasadniono jego złożoną budową [93]. W rok później zostały otrzymane QLW absorpcji i fluorescencji chlorofilu a [123]. Okazało się, że powstają one tylko w temperaturze 4°K i przy stężeniach zamrożonego roztworu rzędu 10⁻⁶ M. W takich samych warunkach daje też quasi-liniowe widmo fluorescencji otrzymany w 1968 r. [124] produkt częściowej redukcji chlorofilu a [125].

Można wyrazić przekonanie, iż badania QLW, rozwijające się w coraz liczniejszych ośrodkach, będą w najbliższych latach przedmiotem zainteresowania wielu fizyków i chemików, a wyniki tych badań przyczynią się istotnie do rozwiązania wielu jeszcze zagadnień.

Literatura

- [1] E. W. Szpolskij, A. A. Iljina, L. A. Klimowa, *Dokl. AN SSSR*, **87**, 935 (1952).
- [2] D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1668 (1954).
- [3] D. S. McClure, *Solid State Phys.*, Vol. 8, Acad. Press, New York, 1959, s. 1.
- [4] G. W. Robinson, *J. Mol. Spectr.*, **6**, 58 (1961).
- [5] S. Leach, *Mem. Soc. Roy. Sci. Liège*, 5 sér., **20**, 179 (1970).
- [6] Y. Diamant, R. M. Hexter, O. Schnepf, *J. Mol. Spectr.*, **18**, 158 (1965).
- [7] B. Katz, M. Brith, A. Ron, B. Sharf, J. Jortner, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 189 (1968).
- [8] E. W. Szpolskij, *Usp. Fiz. Nauk*, **71**, 215 (1960); **77**, 321 (1962); **80**, 255 (1963).
- [9] Z. Ruziewicz, *Zesz. Nauk. Polit. Wrocławskiej, Chemia*, **14**, 1 (1966).
- [10] S. Leach, *J. Phys.*, **28**, C 3-134 (1967).
- [11] R. N. Nurmuchamietow, *Usp. Chimii*, **38**, 351 (1969).
- [12] S. Leach, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 457 (1971).
- [13] A. Jabłoński, *Z. Phys.*, **73**, 460 (1932).
- [14] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, praca w przygotowaniu do druku.
- [15] R. I. Piersonow, J. I. Alszyc, Ł. A. Bykowskaja, *Pisma Ż. Eksp. Teor. Fiz.*, **15**, 609 (1972).
- [16] K. K. Rebane, *Elementarnaja teorija kolebatielnoj struktury spiektrow primiesnych centrow kristallow*, wyd. Nauka, Moskwa 1968.
- [17] G. R. Hunt, I. G. Ross, *J. Mol. Spectr.*, **9**, 50 (1962).
- [18] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys.*, **20**, 249, 325 (1972).
- [19] J. W. Sidman, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **24**, 757 (1956).
- [20] A. Prichotko, A. Skorobogatko, *Optika i Spiekt.*, **18**, 396 (1965).
- [21] R. I. Piersonow, *Optika i Spiekt.*, **15**, 61 (1963).
- [22] S. Leach, R. Lopez-Delgado, *J. Chim. Phys.*, **63**, 806 (1966).
- [23] S. Leach, R. Lopez-Delgado, *J. Phys.*, **28**, C 3-150 (1967).

- [24] T. N. Bołotnikowa, *Optika i Spiekt.*, **7**, 217 (1959).
[25] G. Durocher, *J. Chim. Phys.*, **66**, 637, 985 (1969).
[26] Z. Ruziewicz, *Acta Phys. Polon.*, **28**, 389 (1965).
[27] Z. Ruziewicz, A. Olszowski, H. Chojnacki, *Acta Phys. Polon.*, **34**, 801 (1968).
[28] C. Pfister, *J. Chim. Phys.*, **67**, 418 (1970).
[29] Z. Ruziewicz, G. Fułńska-Wójcik, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys.*, **18**, 629 (1970).
[30] D. M. Griebienyszczikow, *Optika i Spiekt.*, **25**, 368 (1968).
[31] D. M. Griebienyszczikow, R. I. Piersonow, *Optika i Spiekt.*, **26**, 264 (1969).
[32] D. M. Griebienyszczikow, R. I. Piersonow, *Żur. Prikl. Spiekt.*, **13**, 451 (1970).
[33] D. M. Griebienyszczikow, N. A. Kowriżnych, R. I. Piersonow, *Optika i Spiekt.*, **30**, 63 (1971).
[34] T. N. Bołotnikowa, J. I. Głuszkow, *Optika i Spiekt.*, **28**, 1138 (1970).
[35] J. I. Głuszkow, W. M. Jaworski, W. A. Tanin, *Optika i Spiekt.*, **31**, 82 (1971).
[36] F. I. Gurow, G. N. Niersiesowa, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **34**, 1277 (1970).
[37] Ł. P. Gładkich, L. A. Klimowa, *Optika i Spiekt.*, **31**, 596 (1971).
[38] J. G. Mojsja, Ł. G. Mazurok, *Optika i Spiekt.*, **28**, 232 (1970).
[39] S. Leach, R. Lopez-Delgado, L. Grajcar, *J. Chim. Phys.*, **63**, 194 (1966).
[40] D. M. Griebienyszczikow, N. A. Kowriżnych, S. A. Kozłow, *Optika i Spiekt.*, **31**, 398, 733 (1971).
[41] F. Dupuy, R. Lochet, A. Rousset, *CR*, **258**, 4223 (1964).
[42] S. Leach, R. Lopez-Delgado, *J. Chim. Phys.*, **64**, 1247 (1967).
[43] L. A. Klimowa, G. N. Niersiesowa, *Optika i Spiekt.*, **21**, 287 (1966).
[44] W. I. Gładkowski, L. A. Klimowa, G. N. Niersiesowa, *Optika i Spiekt.*, **23**, 407 (1967).
[45] L. A. Klimowa, G. N. Niersiesowa, W. I. Gładkowski, *Optika i Spiekt.*, **25**, 290 (1968).
[46] L. A. Klimowa, G. N. Niersiesowa, T. M. Naumowa, A. I. Ogłoblina, W. I. Gładkowski, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **32**, 1471 (1968).
[47] P. Pesteil, F. Laurant, J. P. Danoy, L. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, **61**, 953 (1964).
[48] A. Ciais, *CR*, **260**, 1145 (1965).
[49] Z. Ruziewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys.*, **11**, 79 (1963); *Optika i Spiekt.*, **15**, 357 (1963).
[50] E. W. Szpolski, L. A. Klimowa, G. N. Niersiesowa, W. I. Gładkowski, *Optika i Spiekt.*, **24**, 52 (1968).
[51] T. N. Bołotnikowa, T. M. Naumowa, *Optika i Spiekt.*, **25**, 460 (1968).
[52] L. A. Klimowa, A. I. Ogłoblina, E. W. Szpolski, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **34**, 1361 (1970).
[53] L. A. Klimowa, A. I. Ogłoblina, W. I. Gładkowski, *Optika i Spiekt.*, **30**, 707 (1971).
[54] H. Chojnacki, A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *J. Mol. Structure*, **5**, 297 (1970).
[55] E. J. Bowen, B. Brocklehurst, *J. Chem. Soc.*, 4320 (1955).
[56] E. W. Szpolski, L. A. Klimowa, *Optika i Spiekt.*, **7**, 852 (1959).
[57] G. M. Swiszczew, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **27**, 696 (1963).
[58] N. N. Małychina, M. T. Szpak, *Optika i Spiekt.*, **14**, 829 (1963).
[59] G. M. Swiszczew, *Optika i Spiekt.*, **18**, 614 (1965).
[60] K. Rebane, P. Saari, T. Tamm, *Izw. AN Est. SSR, fiz. mat.*, **19**, 251 (1970).
[61] J. D. Spangler, H. Sponer, *Spectrochim. Acta*, **19**, 169 (1963).
[62] J. D. Spangler, N. G. Kilmer, *J. Chem. Phys.*, **48**, 698 (1968).
[63] R. I. Piersonow, Ł. A. Bykowska, *Dokl. AN SSSR*, **199**, 299 (1971).
[64] E. W. Szpolski, L. A. Klimowa, *Optika i Spiekt.*, **13**, 174 (1962).
[65] R. I. Piersonow, O. N. Korotajew, *Dokl. AN SSSR*, **182**, 815 (1968).
[66] R. I. Piersonow, W. W. Sołodunow, O. N. Korotajew, E. D. Godiajew, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **24**, 1272 (1970).

- [67] R. M. Macnab, K. Sauer, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2805 (1970).
- [68] T. N. Bołotnikowa, W. N. Jakowienko, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **34**, 683 (1970).
- [69] I. S. Osadko, *Fiz. Tward. Tiela*, **12**, 2123 (1970).
- [70] O. N. Korotajew, R. I. Piersonow, *Optika i Spiekt.*, **32**, 900 (1972).
- [71] R. I. Piersonow, W. W. Sołodunow, *Optika i Spiekt.*, **24**, 142 (1968).
- [72] D. M. Grebieszczukow, W. A. Butlar, W. W. Sołodunow, *Optika i Spiekt.*, **21**, 250 (1966).
- [73] J. G. Mojsja, *Optika i Spiekt.*, **21**, 107 (1966); *ibid.*, **23**, 220 (1967).
- [74] K. K. Rebane, W. W. Chiżniakow, *Optika i Spiekt.*, **14**, 362, 491 (1963).
- [75] J. D. Trifonow, *Dokl. AN SSSR*, **147**, 826 (1962).
- [76] K. K. Rebane, N. N. Kristoffel, J. D. Trifonow, W. W. Chiżniakow, *Izw. AN Est. SSR, ser. fiz. mat. techn. n.*, **13**, 87 (1964).
- [77] D. J. Morantz, *Chem. Phys. Letters*, **5**, 20 (1970).
- [78] R. I. Piersonow, E. D. Godiajew, O. N. Korotajew, *Fiz. Tward. Tiela*, **13**, 111 (1971).
- [78a] R. I. Piersonow, W. W. Sołodunow, *Optika i Spiekt.*, **23**, 590 (1967).
- [79] J. I. Alszyc, E. D. Godiajew, R. I. Piersonow, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **36**, 1117 (1972).
- [80] A. J. Chesina, *Optika i Spiekt.*, sb. statiej, t. 1, *Luminescencja*, 1963, s. 43.
- [81] R. I. Piersonow, I. S. Osadko, E. D. Godiajew, J. I. Alszyc, *Fiz. Tward. Tiela*, **13**, 2653 (1971).
- [82] J. L. Richards, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2014 (1971).
- [83] I. S. Osadko, *Fiz. Tward. Tiela*, **13**, 1178 (1971).
- [84] M. N. Sapożnikow, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **36**, 1050 (1972).
- [85] D. E. Hein, H. W. Offen, *Mol. Crystals*, **5**, 217 (1969).
- [86] K. K. Rebane, *Wtoriczoje swiezczeniej primiesnogo centra kristalla*, wyd. AN Est. SSR, Inst. Fiz. i Astr., Tartu, 1970.
- [87] T. B. Tamm, *Optika i Spiekt.*, **32**, 623 (1972).
- [88] L. A. Klimowa, *Optika i Spiekt.*, **15**, 344 (1963).
- [89] Ł. A. Nachimowskaja, Ł. A. Ustiugowa, N. S. Proskuriakowa, *Ukr. Fiz. Żur.*, **16**, 268 (1971).
- [90] H. Basara, Z. Ruziewicz, *Ogólnopolska Konf. Luminesc.*, Toruń 1972, Preprint Nr 206, Inst. Fiz. UMK, s. 37.
- [91] J. L. Richards, S. A. Rice, *Chem. Phys. Letters*, **9**, 444 (1971).
- [92] A. N. Sewczenko, K. N. Sołowiew, S. F. Szkirman, T. F. Kaczura, *Dokl. AN SSSR*, **161**, 1313 (1965).
- [93] G. P. Gurinowicz, A. N. Sewczenko, K. N. Sołowiew, *Spiektroskopija chlorofilla i rodstwiennych sojedinenij*, wyd. Nauka i Tiejchnika, Minsk 1968.
- [94] N. A. Fenina, *Optika i Spiekt.*, **20**, 768 (1966).
- [95] G. S. Kembrowskij, W. P. Bobrowicz, A. N. Sewczenko, *Optika i Spiekt.*, **24**, 412 (1968).
- [96] T. N. Bołotnikowa, *Optika i Spiekt.*, **7**, 44 (1959).
- [97] T. G. Pavlopoulos, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2936 (1969).
- [98] J. Olmsted III, M. A. El-Sayed, *J. Mol. Spectr.*, **40**, 71 (1971).
- [99] P. A. Tiejplakow, W. I. Michajlenko, *Optika i Spiekt.*, **22**, 389 (1967).
- [100] G. L. Le Bel, J. D. Laposa, *J. Mol. Spectr.*, **41**, 249 (1972).
- [101] Ł. P. Kulberg, R. N. Nurmuchamietow, M. W. Gorielik, *Optika i Spiekt.*, **32**, 522, 683 (1972).
- [102] M. M. Waldman, *Wopr. radiofiz. i spiekt.* III, MGPI, Moskwa 1967, s. 107.
- [103] Ł. F. Utkina, *Żur. Prikl. Spiekt.*, **9**, 466 (1968).
- [104] Ł. F. Utkina, N. A. Fenina, *Optika i Spiekt.*, **30**, 269 (1971).
- [105] V. Schettino, *J. Mol. Spiekt.*, **34**, 78 (1969).
- [106] R. Lochet, G. Nouchi, *J. Phys.*, **24**, 765 (1963).
- [107] T. N. Bołotnikowa, T. M. Naumowa, *Optika i Spiekt.*, **23**, 384 (1967).

- [108] A. Bree, R. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, **51**, 903 (1969).
- [109] A. Bączyński, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys.*, **16**, 609 (1968).
- [110] T. N. Bołotnikowa, O. N. Siczkar, *Żur. Prikl. Spejctr.*, **9**, 500 (1968).
- [111] T. N. Bołotnikowa, O. N. Siczkar, *Optika i Spejctr.*, **26**, 752 (1969); **28**, 43 (1970).
- [112] D. N. Szigorin, N. A. Szczegłowa, N. S. Dokunichin, *Dokł. AN SSSR*, **137**, 1416 (1961).
- [113] L. Grajcar, S. Leach, *J. Chim. Phys.*, **61**, 1523 (1964).
- [114] J. Ripoche, *CR*, **259**, 1071 (1964); **262**, 30 (1966).
- [115] S. Leach, E. Migirdicyan, *CR*, **264B**, 156 (1967).
- [116] J. Ripoche, *J. Phys.*, **27**, 686 (1966); **28**, C 3-153 (1967).
- [117] L. Watmann-Grajcar, *J. Chim. Phys.*, **66**, 1023 (1969).
- [118] A. Pellois, J. Ripoche, *Spectrochim. Acta*, **26A**, 1051 (1970).
- [119] K. Brenner, A. Hauk, *Ogólnopolska Konf. Luminesc.*, Toruń 1972, Preprint Nr 206, Inst. Fiz. UMK, s. 44.
- [120] Ch. I. Mamiedow, I. K. Nasibow, E. N. Nijazowa, M. M. Chaliłow, *Żur. Prikl. Spejctr.*, **15**, 51 (1971).
- [121] Ch. I. Mamiedow, I. K. Nasibow, *Optika i Spejctr.*, **30**, 1052 (1971).
- [122] Z. Ruziewicz, A. Olszowski, wyniki nie publikowane.
- [123] F. F. Litwin, R. I. Piersonow, O. N. Korotajew, *Dokł. AN SSSR*, **188**, 1169 (1969).
- [124] W. Hendrich, *Biochim. Biophys. Acta*, **162**, 265 (1968).
- [125] Z. Ruziewicz, O. N. Korotajew, wyniki nie publikowane.

Danuta Frąckowiak

Instytut Fizyki
Politechniki Poznańskiej

Luminescencja w badaniach fotosyntezy

The Luminescence in Photosynthesis Research

Abstract: A review of the literature concerned with the studies of photosynthesis process by means of luminescence measurements, including the author's own results, is given. The measurements carried out on simple model systems as well as on the unicellular organisms are predominantly reviewed. The following problems are discussed:

- 1) the characterization of various types of dye-protein complexes on the basis of fluorescence measurements,
- 2) the information about excitation energy transfer between various pigments inside one „photosynthetic unit” drawn from luminescence measurements,
- 3) the problem of energy migration between various photosynthetic units,
- 4) the investigations of the structure of photosynthetic apparatus on the basis of fluorescence and other luminescence properties of organisms.

Prawie wszystkie działy fizyki znalazły zastosowanie w badaniach biologicznych, jednakże szczególnie bliskie i odwieczne są związki optyki z biologią. Były to początkowo przede wszystkim badania fascynującego ludzkość od dawna procesu widzenia. Na naszych ziemiach prekursorem biofizyków zajmujących się procesem widzenia jest Vitelon omawiający w III księdze dzieła „Perspectiva“ budowę oka i proces widzenia. Od 13 wieku fizyka zrobiła olbrzymie postępy, między innymi powstała optyka molekularna, która w naturalny sposób znalazła zastosowanie w badaniach dwóch ściśle ze światłem związanych procesów biologicznych: procesu widzenia i procesu fotosyntezy. Nie są to oczywiście jedyne zastosowania optyki molekularnej w biologii. Wydaje się, że bez metod spektroskopowych, które rozwinęły się początkowo w badaniach czysto fizycznych, aby następnie stać się wspaniałym narzędziem dla chemii i biologii, nie powstałaby tak zwana biologia molekularna tłumacząca na gruncie oddziaływań międzymolekularnych złożone procesy fizjologiczne. Zarówno przy badaniu widzenia, jak i przy badaniu fotosyntezy dużą rolę odgrywają pomiary światła luminescencji barwników odpowiedzialnych za przebieg danego procesu. Metodyka badań jest w obu przypadkach

podobna, toteż ograniczymy się do przeglądu zastosowań różnych typów pomiarów luminescencyjnych stosowanych przy badaniu fotosyntezy.

Wiele substancji wchodzących w skład organizmów fotosyntetyzujących lumineskuje. Szczególnie silnie fluoryzują kompleksy barwnikowo-białkowe występujące w organizmach autotroficznych. Fluoryzują one w obszarze widzialnym lub w bliskiej podczerwieni. Toteż badania światła fluorescencji mogą służyć do określenia jakościowego i ilościowego składu poszczególnych fragmentów organizmów. Ten typ badań, często zresztą bardzo pożytecznych, jest jednak dla biofizyka trywialny. Woli on śledzić przebieg procesów i to szczególnie tzw. procesów pierwotnych, tj. rozpoczynających się bezpośrednio po absorpcji światła przez kompleksy barwnikowo-białkowe: trwających od 10^{-10} do 10^{-6} sekundy, poprzez czas, w którym decyduje się los zaabsorbowanego kwantu: czy zostanie jego energia przetransformowana na postać użyteczną dla procesu, czy też zmieniona w ciepło lub wyemitowana w postaci kwantu fluorescencji. Procesy pierwotne rozpoczynają długi ciąg biochemicznych procesów wtórnych, którym również może towarzyszyć luminescencja — przeważnie słabe świecenie chemiluminescencyjne.

Znajomość przebiegu wszystkich reakcji zarówno zachodzących przy udziale energii świetlnej, jak i „ciemnych“ jest niezbędna do pełnego zrozumienia przebiegu procesu fotosyntezy. Badania luminescencji pozwalają podpatrzeć przebieg poszczególnych stadiów procesu i wyciągać wnioski dotyczące roli elementów aparatu fotosyntetyzującego.

Zwykle dość sztucznie dzieli się prace dotyczące procesu fotosyntezy na dwie grupy: na badania prowadzone na organizmach żywych oraz na badania uproszczonych układów modelowych [1, 2].

W rzeczywistości istnieje cały szereg preparatów pośrednich, które trudno jednoznacznie zakwalifikować do jednej z tych grup. W pracach naszego laboratorium próbujemy realizować następujące postępowanie: śledzenie wybranego efektu w stopniowo komplikowanych układach. Rozpoczynamy od możliwie prostego modelu, np. roztworu dwóch wybranych barwników. Badamy w tym prostym układzie wpływ szeregu czynników na wzajemne oddziaływanie tych barwników. Zmieniamy stężenia, rozpuszczalniki, pH, temperaturę i lepkość roztworu. Następnie przechodzimy do bardziej wyspecjalizowanego modelu, np. umieszczamy oba barwniki w sztucznym ośrodku anizotropowym i badamy zależność oddziaływań od wzajemnego uporządkowania molekuł. Stopniowo zbliżamy się do warunków naturalnych zastępując barwniki przez ich wyizolowane z organizmów kompleksy białkowe. Kompleksy te z kolei zastępujemy większymi fragmentami glonów lub bakterii fotosyntetyzujących. Fragmenty takie mają często szereg własności bardzo zbliżonych do własności żywych organizmów. Posługujemy się z reguły prostymi jednokomórkowymi organizmami, duży wysiłek wkładając w wyhodowanie możliwie wzajemnie podobnych osobników. Im bardziej model zbliża się do organizmu, tym jednak trudniej otrzymać identyczne preparaty. Pracując z celowo uszkodzonymi całymimi organizmami, do których dodajemy wyizolowane z innych organizmów

podobna, toteż ograniczymy się do przeglądu zastosowań różnych typów pomiarów luminescencyjnych stosowanych przy badaniu fotosyntezy.

Wiele substancji wchodzących w skład organizmów fotosyntetyzujących lumineskuje. Szczególnie silnie fluoryzują kompleksy barwnikowo-białkowe występujące w organizmach autotroficznych. Fluoryzują one w obszarze widzialnym lub w bliskiej podczerwieni. Toteż badania światła fluorescencji mogą służyć do określenia jakościowego i ilościowego składu poszczególnych fragmentów organizmów. Ten typ badań, często zresztą bardzo pożytecznych, jest jednak dla biofizyka trywialny. Woli on śledzić przebieg procesów i to szczególnie tzw. procesów pierwotnych, tj. rozpoczynających się bezpośrednio po absorpcji światła przez kompleksy barwnikowo-białkowe: trwających od 10^{-10} do 10^{-6} sekundy, poprzez czas, w którym decyduje się los zaabsorbowanego kwantu: czy zostanie jego energia przetransformowana na postać użyteczną dla procesu, czy też zmieniona w ciepło lub wyemitowana w postaci kwantu fluorescencji. Procesy pierwotne rozpoczynają długi ciąg biochemicznych procesów wtórnych, którym również może towarzyszyć luminescencja — przeważnie słabe świecenie chemiluminescencyjne.







Znajomość przebiegu wszystkich reakcji zarówno zachodzących przy udziale energii świetlnej, jak i „ciemnych“ jest niezbędna do pełnego zrozumienia przebiegu procesu fotosyntezy. Badania luminescencji pozwalają podpatrzeć przebieg poszczególnych stadiów procesu i wyciągać wnioski dotyczące roli elementów aparatu fotosyntetyzującego.

Zwykle dość sztucznie dzieli się prace dotyczące procesu fotosyntezy na dwie grupy: na badania prowadzone na organizmach żywych oraz na badania uproszczonych układów modelowych [1, 2].

W rzeczywistości istnieje cały szereg preparatów pośrednich, które trudno jednoznacznie zakwalifikować do jednej z tych grup. W pracach naszego laboratorium próbujemy realizować następujące postępowanie: śledzenie wybranego efektu w stopniowo komplikowanych układach. Rozpoczynamy od możliwie prostego modelu, np. roztworu dwóch wybranych barwników. Badamy w tym prostym układzie wpływ szeregu czynników na wzajemne oddziaływanie tych barwników. Zmieniamy stężenia, rozpuszczalniki, pH, temperaturę i lepkość roztworu. Następnie przechodzimy do bardziej wyspecjalizowanego modelu, np. umieszczamy oba barwniki w sztucznym ośrodku anizotropowym i badamy zależność oddziaływań od wzajemnego uporządkowania molekuł. Stopniowo zbliżamy się do warunków naturalnych zastępując barwniki przez ich wyizolowane z organizmów kompleksy białkowe. Kompleksy te z kolei zastępujemy większymi fragmentami glonów lub bakterii fotosyntetyzujących. Fragmenty takie mają często szereg własności bardzo zbliżonych do własności żywych organizmów. Posługujemy się z reguły prostymi jednokomórkowymi organizmami, duży wysiłek wkładając w wyhodowanie możliwie wzajemnie podobnych osobników. Im bardziej model zbliża się do organizmu, tym jednak trudniej otrzymać identyczne preparaty. Pracując z celowo uszkodzonymi całymimi organizmami, do których dodajemy wyizolowane z innych organizmów

substancje, musimy brać pod uwagę kapryśność żywych organizmów. Mała zmiana warunków hodowli lub nawet przechowywania preparatu ma niespodziewanie duży wpływ na wyniki doświadczenia. Pomiaru muszą być powtarzane wielokrotnie na preparatach otrzymanych niezależnie, aby można było wyciągnąć ogólnie ważne wnioski.

Dobry przykład wpływu uproszczenia modelu na jego własności spektralne podaje Schleyer [3], który badał kinetykę powstawania i zaniku wywołanego światłem sygnału EPR w różnych preparatach zawierających bakteriochlorofil (rys. 1). Kinetyka zaniku sygnału po przerwaniu oświetlenia jest inna w całych bakteriach, inna w bakteriach uszkodzonych, w chromatoforach bakterii lub

TYP PREPARATU		FOTO- REAKCJE	SYNTEZA ATP	ASYMI- LACJA CO ₂	FOTO- INDUKOW SYGNAŁ EPR	PRZEBIEG CZASOWY SYGNAŁU EPR
KOMÓRKI	BAKTERIE (CAŁE)	+	+	+	+	
	BAKTERIE USZKODZONE	+	+	+	+	
UKŁADY UPROSZCZONE	CHROMATOFORY	+	+		+	
	CHROMATOFORY USZKODZONE	+			+	
	WYCIĄG BARWNIKÓW	+			+	
CZYSZTE ROZTWORY	BAKTERIO- CHLOROFIL	+			+	

Rys. 1. Porównanie niektórych własności układów zawierających bakteriochlorofil (wg [3])

też w roztworze bakteriochlorofilu, choć sygnał ten bezspornie jest związany z bakteriochlorofilem, który występuje we wszystkich preparatach. Inne własności również stopniowo zmieniają się ze zmianą struktury preparatu, przy czym zwykle barwniki w organizmach są bardziej odporne na działanie np. nadmiernego oświetlenia niż we fragmentach organizmów lub w roztworach. Nie tylko sygnał EPR, ale również i szereg własności światła luminescencji zależy w dużym stopniu od procesów zachodzących w organizmach fotosyntetyzujących, toteż zmiany luminescencji dostarczają informacji o tych procesach.

Aby jednak właściwie zinterpretować wyniki pomiarów luminescencji, trzeba porównać je z wynikami pomiarów innych własności widmowych danego preparatu. Metodami, które są szczególnie owocne przy łącznym stosowaniu z pomiarami różnych parametrów światła luminescencji są: pomiary widm absorpcji (w szczególności różnicowych widm absorpcji, np. próbki oświetlonej w stosunku do nieoświetlonej itp.) przeprowadzone w zakresie widzialnym i w podczerwieni, pomiary sygnałów elektronowego rezonansu paramagnetycznego,

oraz pomiary dyspersji rotacji optycznej lub dichroizmu kołowego. Widma absorpcji mierzy się często w niskich (nawet helowych) temperaturach, pamiętając jednak, że struktura organizmu jest znacznie naruszona przez tak znaczne oziębienie.

Zazębiające się wzajemnie zagadnienia rozwiązywane przy pomocy pomiarów luminescencji można zgrupować w następujący sposób:

1. wykrywanie odmian poszczególnych barwników powstających w organizmach dzięki oddziaływaniu drobin barwnika z otoczeniem oraz ustalenie roli poszczególnych odmian w procesie fotosyntezy,

2. ustalenie mechanizmów molekularnych odpowiedzialnych za przekazywanie energii pomiędzy drobinami barwnika oraz pomiędzy grupami drobin pełniących określoną funkcję (tzw. podjednostkami i jednostkami fotosyntetycznymi) [1, 4, 5],

3. badanie molekularnej struktury aparatu fotosyntetycznego oraz wpływu tej struktury na przebieg procesu.

1. Odmiany barwników

W absorpcji światła zaangażowanych jest o wiele więcej drobin barwników („anten“) niż w przemianie energii wzbudzenia na energię chemiczną, która zachodzi jedynie w stosunkowo nielicznych „centrach reakcji“ zwanych też „pułapkami“. Zestaw absorbujących barwników dobrany jest tak, że wykorzystane jest praktycznie całe widmo światła słonecznego docierające do organizmu. Inny więc jest zestaw barwników w roślinach lądowych, a inny w glonach morskich. W roślinach zielonych muszą zajść dwie różne reakcje fotochemiczne, aby zapewnić przebieg procesu fotosyntezy. Występują więc dwa zestawy barwników absorbujących i dwa typy centrów reakcji [1, 4, 5, 6]. Najważniejszym barwnikiem tych organizmów jest chlorofil *a*. Wiele prac poświęcono badaniu różnic widmowych pomiędzy chlorofilem *a* należącym do każdego z układów absorbujących (tzw. chl. a_1 i chl. a_2) oraz odmianami chlorofilu *a* wchodzącymi w skład obu centrów reakcji [6]. Odmiany chlorofilu charakteryzuje się jedynie widmowo, poprzez ich maksima absorpcji i emisji, gdyż po wyizolowaniu z naturalnego środowiska otrzymuje się jedynie „zwykły“ chlorofil *a*. Odmiany chlorofilu absorbującego (a_1 i a_2) różnią się nie tylko położeniami pasm absorpcji i emisji, ale i wydajnością fluorescencji: a_2 fluoryzuje z większą wydajnością niż a_1 . Pułapki zwykle nie fluoryzują. Można zaobserwować ich fluorescencję, gdy uniemożliwi się przebieg reakcji fotochemicznej zachodzącej zwykle w centrum reakcji, np. przez znaczne obniżenie temperatury. Pomiary różnych odmian („typów“) barwników prowadzone są poprzez:

1. pomiary widm wzbudzenia fluorescencji przeprowadzane często w niskich temperaturach, w których łatwiej uzyskuje się rozdzielenie pasm emisji należących do poszczególnych odmian. Przykładem tego typu badań jest seria prac Murata, Nishimura i Takamiya, np. [7],

2. analizę kształtu widm absorpcji i fluorescencji przeprowadzaną przy założeniu, że każde pasmo związane z jednym przejściem elektronowym jednej odmiany barwnika ma kształt gaussowski. Z tego typu rozkładu kształtu pasma otrzymać można bardzo różne wyniki, toteż różni autorzy sugerują różne ilości odmian chlorofilu *a*, np. French [8] sześć odmian, a Thomas [9] dziewięć, zależnie od danych uzyskanych innymi metodami, na których autorzy opierają się w swych rozważaniach. Odmianą tej metody jest badanie wyższych pochodnych widma (przeważnie drugiej lub czwartej), słuszne również przy założeniu gaussowskiego kształtu pasm składowych [10]. Bardzo pomocne w lokalizacji pasm poszczególnych odmian mogą być widma rotacji optycznej lub dichroizmu kołowego,

3. poprzez stopniowe naruszanie oddziaływania z otoczeniem (np. przez działanie detergentów, światła, ultradźwięków) i śledzenie powstających zmian poszczególnych maksimów absorpcji i emisji, np. [8],

4. poprzez oddzielanie fragmentów komórek wzbogaconych w stosunku do całych komórek w pewną odmianę barwnika. Do tej grupy zaliczyć można wszystkie prace poświęcone oddzielaniu centrów reakcji, np. [11], fragmentów zawierających przewagę barwników z jednego układu absorbującego itp. Oddzielone fragmenty są następnie badane spektralnie i chemicznie,

5. odtwarzanie sztuczne z oczyszczonych barwników łączonych z pewnymi makromolekułami, absorbowanych lub agregowanych, układów modelowych o własnościach zbliżonych do odmian barwników występujących w naturalnych warunkach. Badano również w temp. 4,2°K „quasi-liniowe“ widma wyciągów barwnikowych z organizmów fotosyntetyzujących i roztworów barwników czystych [12].

Aktualny przegląd własności optycznych różnych odmian barwników fotosyntetycznych podał Thomas [13].

Ukazało się ostatnio wiele prac teoretycznych dotyczących własności barwników roślinnych w stanach wzbudzonych, np. [14], co ułatwia interpretację wyników doświadczalnych.

2. Przekazywanie energii

a. Wewnątrz podjednostki fotosyntetycznej

Podjednostką nazywać będziemy zespół „anten“ absorbujących energię słoneczną przede wszystkim na potrzeby jednego centrum reakcji, wraz z tym centrum. W roślinach występują dwa typy podjednostek, z których w odpowiedni sposób skonstruowane są jednostki zdolne do przeprowadzenia całego procesu fotosyntezy.

Centra reakcji przypominają nieco pułapki w fosforach krystalicznych. Nie będę chwilowo zagłębiać się w rozważania czy i w jakich warunkach nadmiar energii może przechodzić z bardziej krótkofalowego do długofalowego zespołu barwników. Dla ustalenia uwagi możemy rozważać przez chwilę bak-

terie fotosyntetyzujące, w których zachodzi tylko jeden typ reakcji fotochemicznej. Nasuwa się pytanie, jaki jest mechanizm przekazywania zaabsorbowanego światła do centrum reakcji. Przeważnie (Duysens [6], Bay i Perlenstein [15], Paillotin [16]) zakłada się, że transport energii zachodzi dzięki przeskokom zlokalizowanych ekscytonów pomiędzy drobinami barwników. Ruch ekscytonów w tym przypadku opisany jest równaniem:

$$\dot{P}_n = \sum_m F_{nm}(P_m - P_n) - k_n P_n, \quad (1)$$

gdzie: P_n — prawdopodobieństwo, że n -ta drobiną będzie wzbudzona w czasie t , gdy była wzbudzona w chwili $t = 0$, k_n — charakteryzuje tłumienie wzbudzenia w położeniu n , $F_{nm} = F_{mn}$ — opisuje szybkość przekazywania energii między n -tą i m -tą drobiną.

Pułapka jest wyróżniona spośród innych drobin barwnika jedynie większą stałą tłumienia k_n . Wzbudzenie wędruje w całej grupie drobin należących do podjednostki, aż trafi przypadkiem do pułapki, w której może być wykorzystane na potrzeby reakcji fotochemicznej.

Robinson [17] zakłada, że ekscytony są zdelokalizowane w podjednostkach fotosyntetycznych. Jednak w przypadku, gdy średnia droga swobodna ekscytonu jest porównywalna z odległościami sąsiadujących ze sobą drobin barwników, paczka falowa związana z ekscytonem ulega tak często rozproszeniu, że praktycznie ten opis znów sprowadza się do modelu, w którym zakładamy, że ekscyton jest zlokalizowany przez określony czas w drobinie i rozważamy prawdopodobieństwo przeskoku ekscytonu do sąsiednich drobin. Przypadek ten zachodzi, jak wykazał Knox [18], dla podjednostek fotosyntetycznych, co prowadzi do dyfuzji wzbudzenia opisanej podobnym równaniem, które wprowadził Foerster [19] na gruncie innych rozważań.

Wydaje się przesadne poszukiwanie molekularnego mechanizmu odpowiedzialnego za proces przekazywania energii, w przypadku bardzo złożonego układu, dla którego zresztą różne założenia wyjściowe prowadzą do podobnego kształtu równań opisujących przebieg procesu. Jednakże prawdopodobieństwo przekazywania energii zależne od odległości pomiędzy donorem i akceptorem (R) jest w przypadku zlokalizowanego ekscytonu proporcjonalne do R^{-6} , podczas gdy dla zdelokalizowanego do R^{-3} . Jest wiele efektów, których przebieg może potwierdzić lub wykluczyć przyjęte założenia dotyczące mechanizmu przekazywania energii. Są to np. pomiary:

1. wpływu ilości pułapek na fluorescencję jednostek fotosyntetycznych,
2. zależności od temperatury stałej dyfuzji ekscytonu oraz wydajności pułapkowania.

Ponieważ równanie (1) zastosowane było przez Foerstera do drobin w roztworze, więc spór pomiędzy Perlensteinem [15] i Robinsonem [17] to właściwie sformułowany w innym języku dawny spór pomiędzy Foersterem i Kasha [1, 5] o to, czy barwniki w organizmach fotosyntetyzujących są bliższe izolowanym barwnikom w roztworze, czy ściśle upakowanym i silnie oddziaływającym

„polimerom“ lub dwuwymiarowym kryształom. Ostatnio Paillotin [16] przedyskutował raz jeszcze oba punkty widzenia. Choć równanie (1) i, co za tym idzie, Foersterowski punkt widzenia, mogą według niego być używane do opisu dotychczasowych doświadczeń, należy je stosować z dużą ostrożnością. Odchylenia od równania (1) można by wykryć mierząc precyzyjnie czasy życia fluorescencji w organizmach. Jak widać, z pomiarów fluorescencyjnych wynika możliwość rozstrzygnięcia zadawnionego sporu o mechanizm odpowiedzialny za wędrówkę energii wzbudzenia do centrum reakcji.

Przykładem tego typu sprawdzenia może być praca Vredenberga i Duysensa [20] przedyskutowana w artykule Knoxa [18]. Jeśli pułapki są „nieszkodliwiane“ przez działanie pewnych związków chemicznych, to natężenie fluorescencji barwników — „anten“ rośnie. Z prostych rozważań zależności natężenia fluorescencji od stężenia „wygaszacza pułapki“ otrzymuje się wzór podobny do wzoru Sterna-Vormera:

$$\Phi_F = \frac{\Phi_F^0}{1 + \alpha \cdot \nu \tau \frac{[x]}{[c]}} \quad (2)$$

gdzie: Φ_F — wydajność fluorescencji „anten“ o stężeniu $[c]$ w obecności pułapek o stężeniu $[x]$, Φ_F^0 — wydajność fluorescencji przy zerowym stężeniu pułapek, α — współczynnik zależny od ilości sąsiadów otaczających drobinę wzbudzoną, ν — ilość przeskoków wzbudzenia w jednostce czasu, τ — średni czas życia drobin w stanie wzbudzonym. $[x]$ otrzymuje się ze zmian absorpcji związanej z centrami przy działaniu niszczącego pułapki czynnika.

Wyniki doświadczeń porównuje się z przewidywaniami otrzymanymi dla założonego modelu podjednostki. Ponieważ przewidywania te zależą od konfiguracji „anten“ i pułapek w dwuwymiarowym kryształ, który tworzą drobinę barwnika uporządkowane w warstwach proteinowo-lipidowych, jak również od ilości drobin „anten“ w podjednostce, od głębokości pułapek, od możliwości powrotu wzbudzenia do drobin pierwotnie wzbudzonej itp., można proponować różne modele podjednostek i sprawdzać je doświadczalnie.

b. Przekazywanie energii pomiędzy podjednostkami fotosyntetycznymi

Istnieją dwie możliwości:

1. poszczególne podjednostki są „fizycznie“ izolowane, czyli istnieje bariera utrudniająca migrację energii pomiędzy podjednostkami, lub też

2. energia migruje przede wszystkim do najbliższego centrum, gdyż zasięg migracji jest krótki, lecz centra są po prostu równomiernie rozmieszczone w jednorodnej warstwie absorbujących drobin.

Doświadczenia dotyczące zmian natężenia fluorescencji przy zmianie stężenia centrów oraz pomiary czasów życia fluorescencji prowadzą do wniosku, że w bakteriach fotosyntetyzujących obowiązuje przypadek drugi, podczas

gdy dla drugiego typu centrum w roślinach przypadek pierwszy [13, 18]. Paillotin [16] zaproponował ogólny model pozwalający ująć oba te przypadki. W teorii Paillotina ekscyton porusza się tak jak cząstka wykonująca ruchy Browna w polu potencjału zależnego od odległości od centrum reakcji.

Ten „potencjał“ autor uzyskuje rozmieszczając więcej drobin o wyższych energiach wzbudzenia z podstawowego stanu singletowego do pierwszego wzbudzonego singletu (np. drobin chlorofilu *b*) dalej od centrum reakcji. W ten sposób bardziej prawdopodobna jest migracja energii do centrum niż w kierunku granicy podjednostki. Gdy jednak kT jest porównywalne z wysokością tak utworzonej bariery potencjału, to energia może migrować bez przeszkód pomiędzy podjednostkami tego samego typu. Proponowany model tłumaczy cały szereg doświadczeń.

Podzielone są zdania dotyczące możliwości przekazywania energii wzbudzenia absorbowanej przez jeden typ podjednostki do „anten“ należących do podjednostki innego typu. Wielu autorów, np. [7], otrzymuje wyniki zgodne z założeniem, że nadmiar energii absorbowanej przez „anteny“ krótkofalowego układu barwnikowego roślin (układu drugiego) może być przekazywany do układu pierwszego, inni autorzy, np. [21], są zwolennikami „oddzielnego upakowania“ obu układów połączonych jedynie poprzez „ciemne“ reakcje biochemiczne. Rozstrzygnięcia szuka się poprzez pomiary fluorescencji układów modelowych zbudowanych z warstw różnych barwników [13].

Poza ogólnymi rozważaniami możliwe jest badanie wpływu różnych czynników na przekazywanie energii pomiędzy konkretnymi typami barwników. W naszej grupie ostatnio dużo czasu poświęciliśmy badaniu przekazywania energii pomiędzy biliproteinami i chlorofilem. Biliproteiny występują w niektórych glonach (np. sinicach), przede wszystkim w dwóch odmianach jako fikoerytryna i fikocjanina. Wiadomo, że fikoerytryna przekazuje energię wzbudzenia do fikocjaniny, a ta z kolei do chlorofilu a_2 . Wtedy oczywiście ta energia przekazywana jest przede wszystkim do centrum reakcji II układu barwnikowego. Nasunęło się pytanie, czemu fikorytryna wybiera jedynie chlorofil a_2 jako akceptor swej energii wzbudzenia i czy naprawdę te przekazywania mają charakter Foersterowski. Przebadaliśmy cały szereg układów modelowych, w których rolę biliprotein odgrywał podobny do ich chromoforowej grupy barwnik — bilirubina [22-25]. Następne prace dotyczyły tego samego zagadnienia, ale biliproteiny występowały już „osobiście“ jako jeden z obiektów badań [26-28]. Okazało się, że na przekazywanie energii zarówno pomiędzy obu typami biliprotein, jak i pomiędzy chlorofilem i biliproteinami duży wpływ posiada agregacja partnerów. Energia jest przekazywana wewnątrz agregatów mieszanych dużo wydajniej niż pomiędzy niezależnymi partnerami w roztworze. W pracach tych mierzono cały szereg własności spektralnych badanych preparatów, ale największe usługi oddały pomiary niskotemperaturowych widm absorpcji i fluorescencji oraz anizotropii emisji i czasów życia fluorescencji.

Wyciągnięcie wniosków z samych pomiarów widm absorpcji i emisji w różnych temperaturach byłoby ryzykowne. Obniżenie temperatury powoduje

często zmiany konformacyjne w proteinach, które mogą prowadzić również do zmian kształtu i natężenia pasm absorpcji i emisji. Tworzenie się lub niepowstanie agregatów powinno być poparte przez inne pomiary: widm kołowego dichroizmu, występowanie przesunięć w widmie rezonansu jądrowego i zmian w widmie w podczerwieni. Wnioski dotyczące agregacji mogą być również silnie poparte przez pomiary polaryzacji fluorescencji, szczególnie przez pomiar zależności anizotropii emisji od długości fali światła wzbudzającego dla roztworów barwników i ich mieszanin.

Innym zagadnieniem opracowanym w naszej grupie [29], związanym również w istotny sposób z procesem migracji energii, jest tak zwany efekt osłaniania fluorescencji chlorofilu przez karotenoidy. Wiadomo, że karotenoidy ochraniają chlorofil roślin przed nadmiernym oświetleniem. Fotoutlenienie chlorofilu w obecności karotenoidów przebiega mniej wydajnie. W obecności karotenoidów również wygaszacze fluorescencji chlorofilu stają się mniej efektywne — jest to właśnie tzw. efekt osłaniania fluorescencji. Nie znaleziono jednak korelacji pomiędzy osłanianiem przed utlenieniem i przed wygaszczaczami [30]. W celu stalenia mechanizmu osłaniania fluorescencji badano układ modelowy — roztwór chlorofilu i karotenu. Mierzono cały szereg wielkości: widma absorpcyjne, emisyjne, widma wzbudzenia fluorescencji, czasy życia i anizotropie emisji zmieniając stężenia barwników, rodzaj rozpuszczalnika itp.

Stwierdzono, że widma, czasy życia i anizotropie emisji roztworów chlorofilu mało zmieniają się po dodaniu karotenu. Energia wzbudzenia karotenu jest przekazywana do chlorofilu. Przy tym nie jest to rezonansowe „Fosterowskie“ przekazywanie, gdyż stężenia są tak niskie, że nie należy oczekiwać mierzalnych rezonansowych efektów oraz otrzymana w doświadczeniach wydajność przekazywania zależy od długości fali światła wzbudzającego i typu rozpuszczalnika.

Całość otrzymanych wyników można wyjaśnić zakładając aż trzy różne mechanizmy przekazywania energii pomiędzy karotenem i chlorofilem. Wydaje się, że działanie osłaniające karotenu polega na zaburzeniu oddziaływania wzbudzonego do poziomu trypletowego chlorofilu z wygaszczaczem. Na ten efekt, odpowiedzialny według większości autorów [31] również za osłanianie przed utlenieniem, nakłada się w niektórych obszarach widmowych światła wzbudzającego drugi efekt — przekazywania energii wzbudzenia od karotenu do chlorofilu.

Oddziaływanie pomiędzy chlorofilem i karotenem jest niezbyt silne, stąd małe zmiany w widmach chlorofilu po dodaniu karotenu. Oddziaływanie karotenu z chlorofilem *b* jest słabsze niż z chlorofilem *a*. Pomimo słabych oddziaływań, nie są to oddziaływania typu rezonansowego. Za jeden typ migracji energii przypuszczalnie odpowiedzialny jest mechanizm zaproponowany przez Bauera [32] dla wyjaśnienia migracji pomiędzy chlorofilem *a* i chlorofilem *b*. Zachodzić on może, gdy czas przekazywania energii pomiędzy donorem i akceptorem jest krótki w porównaniu z czasem uzyskania końcowej równowagi termicznej. Wtedy energia może migrować nawet w przypadku, gdy po uzyska-

niu równowagi Boltzmannowskiej donor ma niższy rozkład energii oscylacyjnej niż akceptor. Zarówno w pracach z biliproteinami, jak i w pracach dotyczących oddziaływania karotenoidów z chlorofilem nie można wyjaśnić wyników doświadczeń na gruncie Foersterowskiej teorii. Lokalne stężenia barwników w organizmach są wysokie, a barwniki wykazują tendencje do tworzenia słabiej lub mocniej związanych tworów — ogólnikowo zwanych agregatami. Dążymy do ustalenia charakteru tych tworów, ich struktury oraz oddziaływań pomiędzy ich częściami składowymi.

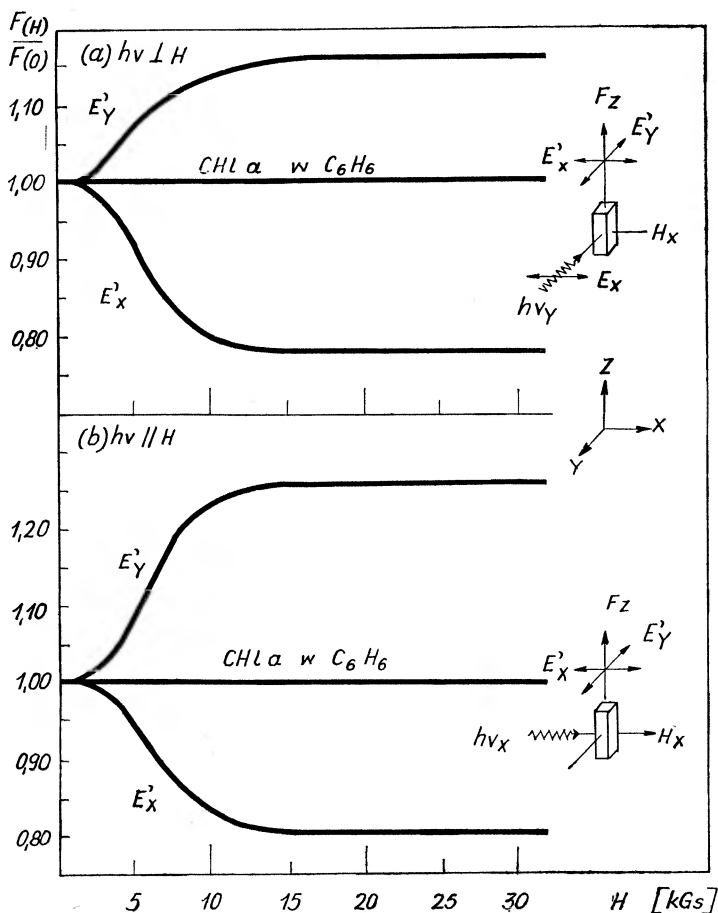
3. Struktura aparatu fotosyntetycznego

Trzecim typem zagadnień, w których pomiary luminescencji są nieocenionym narzędziem, jest badanie struktury aparatu fotosyntetyzującego. Może to być realizowane poprzez konstruowanie sztucznych anizotropowych układów barwników modelujących własności uporządkowanych przez warstwy lipidowe białkowe barwników organizmów. Uporządkowania barwników w organizmach nie można wyznaczać bezpośrednio [1, 4], toteż anizotropia absorpcji i emisji warstw sztucznie porządkowanych w znany sposób barwników pozwala zinterpretować wyniki otrzymane w przypadku organizmów. Uporządkowane modele dostarczają również wiadomości o rozkładzie, względem szkieletu drobin, oscylatorów absorpcji i emisji i o przyporządkowaniu poszczególnych maksimumów widma odpowiednim, przewidywanym teoretycznie, przejściom elektronowym [14].

Różne są sposoby porządkowania drobin. Stosowaliśmy „klasyczny“ wprowadzony przez Jabłońskiego sposób wprowadzania drobin do pasków celofanu [33], do odkształcanych przez wydłużenie folii z alkoholu poliwinylowego [34], robiliśmy niezbyt udane próby porządkowania poprzez anizotropię w polu elektrycznym ciec — tzw. ciecz krystaliczną. Metody te stosowaliśmy do porządkowania chlorofilu, barwników bilowych, a wspólnie z pracownikami WSR w Olsztynie również do porządkowania flawin [35]. Te ostatnie badania nie tyle wprawdzie wiązały się z fotosyntezą, ile z ruchami chloroplastów pod wpływem oświetlenia, gdyż z badań Zurzyckiego [36] dotyczących przemieszczeń chloroplastów pod wpływem monochromatycznego spolaryzowanego światła nasuwa się przypuszczenie, że uporządkowana ryboflawina może być akceptorem światła odpowiedzialnym za te zjawiska.

W ostatnich latach wiele prac poświęcono anizotropowym modelom chloroplastów. Pailotin [37] bada błonki zabarwione chlorofilem mierząc widma absorpcji i optycznej rotacji. Proponuje on model orientacji barwnika w błonce dość odległy od przyjmowanych pierwotnie założeń, że drobin orientują się w wolnych przestrzeniach pomiędzy długimi drobinami matrycy. Z naszych doświadczeń wynika również silne oddziaływanie drobin barwnika i polimerów błonki, w wyniku którego uzyskuje się czasem ustawienie drobin barwnika krótszą osią w kierunku odkształcenia.

Gacintov [38] rozpoczął inny sposób zwiększenia uporządkowania drobin barwnika znajdującego się w jednokomórkowych organizmach. Bada on dichroizm i polaryzację fluorescencji zawieszin glonów umieszczonych w polu magnetycznym. Zmiany dichroizmu ze wzrostem natężenia pola magnetycznego sugerują, że organizmy ustawiają się w ten sposób, aby moment przejścia długofalowego był zorientowany prostopadłe do pola magnetycznego. Podobnie orientuje się oscylator emisji, jak wynika z pomiarów fluorescencji (rys. 2 i rys. 3).

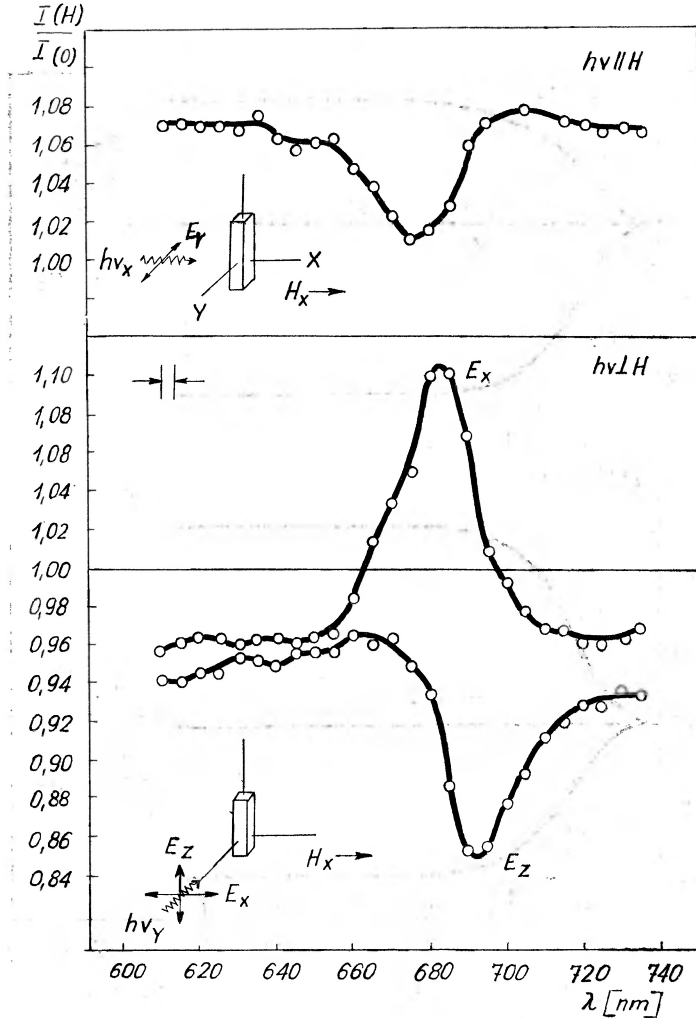


Rys. 2. Wpływ pola magnetycznego na fluorescencję glonów *Chlorella* i roztworów chlorofilu w C_6H_6 . $h\nu$ — światło wzbudzające, F_z — kierunek obserwacji fluorescencji, E_x , E_y — kierunki drgań wektora elektrycznego w składowych spolaryzowanych światła fluorescencji, H_x — kierunek pola magnetycznego, $F(H)$, $F(0)$ — natężenie fluorescencji w polu i bez pola (wg [37])

Równocześnie zmienia się rozpraszanie światła — rośnie ono w kierunku równoległym do pola magnetycznego, a maleje w kierunku prostopadłym. Roztwór chlorofilu nie wykazuje żadnych mierzalnych efektów. Autorzy tłu-

maczą swe wyniki orientacją komórek w polu magnetycznym spowodowaną anizotropią ich magnetycznej przenikalności.

Innym często stosowanym sposobem uzyskania barwników uporządkowanych w płaszczyźnie są tzw. monowarstwy wytwarzane na granicy dwóch ośrodków: cieczy i pary lub dwóch cieczy. Badania takie zapoczątkowane w pracy [39] są obecnie szeroko stosowane. W warstwach takich badano między innymi wygaszanie fluorescencji chlorofilu.



Rys. 3. Widmo przepuszczalności światła spolaryzowanego przez zawiesinę glonów umieszczoną w polu magnetycznym (wg [37]). $I(H)$ — z polem, $I(O)$ — bez pola

Inny typ badań struktury polega na naruszaniu istniejącego naturalnego uporządkowania i badaniu widmowych konsekwencji powstałych zmian strukturalnych.

Na zakończenie wspomnę krótko jeszcze o dwóch typach prac bogato reprezentowanych w literaturze:

1. badanie bardzo słabych świeceń emitowanych przez uprzednio oświetlone organizmy fotosyntetyzujące. Widmo tego świecenia wykrytego przez Strehlera i Arnolda w 1951 roku przypomina widmo fluorescencji danego organizmu, natężenie świecenia zależy od temperatury oraz od natężenia światła uprzednio oświetlającego preparat. Kinetyka zaniku świecenia jest bardzo złożona. Bada się Strehlerowskie świecenia techniką typową przy badaniach fosforów krystalicznych, np. oświetlając preparat w obniżonej temperaturze i następnie badając jego wyświecanie przy równomiernym w czasie ogrzewaniu. Przykładem nowszej pracy tego typu jest [40], w której autorzy proponują możliwe molekularne mechanizmy słabych świeceń;

2. badanie bardzo złożonego efektu, tzw. indukcji fluorescencji, tj. zmiany natężenia fluorescencji organizmów w zależności od ich uprzedniego oświetlenia. Efekt fotoindukcji badany był ostatnio w grupie Govindieego [41], jest jednak jeszcze daleki od ostatecznego wyjaśnienia.

Jak widać z powyższego przeglądu, pomiary luminescencji stanowią jedną z podstawowych metod w badaniach molekularnych procesów odpowiedzialnych za przebieg fotosyntezy roślin, glonów i bakterii.

Literatura

- [1] D. Frąckowiak, *Postępy Fizyki*, **17**, 383 (1966).
- [2] A. Jabłoński, *Postępy Fizyki*, **20**, 541 (1969).
- [3] H. Schleyer, *Progress in Photosynthesis Research*, **2**, 786 (1969).
- [4] D. Frąckowiak, *Postępy Biochem.*, **13**, 335 (1967).
- [5] D. Frąckowiak, *Postępy Fizyki*, **14**, 545 (1963).
- [6] L. M. N. Duysens, *Progress in Biophys. Mol. Biol.*, **14**, 1 (1964).
- [7] N. Murata, M. Nishimura, A. Tokamiya, *Biochim. Biophys. Acta*, **126**, 234 (1966).
- [8] C. S. French, *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, **68**, 2893 (1971).
- [9] J. B. Thomas, *Colloques Int. CNRS NC 1/9 „La Photosynthese“*, Paris 1963, str. 287.
- [10] B. L. Epel, W. L. Butler, *Biophys.*, **12**, 922 (1972).
- [11] D. W. Reed, *J. Biol. Chem.*, **244**, 4936 (1969).
- [12] R. A. Avarmaa, K. K. Rabane, *Int. Biophys. Congress, Abstracts, I*, str. 341 (1972).
- [13] J. B. Thomas, *Preprint „Primary Molecular Events in Photobiology“* będzie drukowane przez Elsevier Publ. (odczyt 1972).
- [14] Pill-Soon Song, T. A. Moore, Ming Sun, *Excited States of Some Plant Pigments w „Chemistry of Plant Pigments“*, str. 33 (1972).
- [15] R. M. Perlenstein, teza, Univ. Maryland (1966).
- [16] G. Paillotin, *J. Theor. Biol.*, **36**, 223 (1972).
- [17] G. W. Robinson, *Brookhaven Nat. Lab. Symposium*, **19**, 16 (1967).
- [18] R. S. Knox, preprint — odczyt podczas szkoły *Primary Molecular Events in Photobiology*, Florencia 1972.
- [19] Th. Förster, *Ann. Phys.*, **2**, 55 (1948).
- [20] W. J. Vredenberg, L. M. N. Duysens, *Nature*, **197**, 355 (1963).
- [21] W. P. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, **159**, 484 (1968).
- [22] D. Frąckowiak, E. Miedziejko, S. Surma, *Studia Biophys.*, **5**, 183 (1969).

- [23] D. Frąckowiak, S. Surma, *Photosynthetica*, **2**, 75 (1968).
- [24] E. Miedziejko, D. Frąckowiak, *Photochem. Photobiol.*, **10**, 97 (1969).
- [25] D. Frąckowiak, J. Grabowski, E. Stachowiak-Hans, *Photosynthetica*, **3**, 39 (1969).
- [26] J. Grabowski, D. Frąckowiak, *Photosynthetica*, **4**, 236 (1970).
- [27] D. Frąckowiak, J. Grabowski, *Photosynthetica*, **5**, 146 (1971).
- [28] J. Grabowski, D. Frąckowiak, *Photosynthetica*, **6**, 142 (1972).
- [29] Z. Salamon, D. Frąckowiak, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, w druku.
- [30] N. N. Drozdowa, A. A. Krasnowski, *Molecular Biol.*, **1**, 395 (1967).
- [31] P. Maties, teza, Orsay 1970.
- [32] R. K. Bauer, L. Szalay, E. Tombacz, *Biophys. J.*, **12**, 731 (1972).
- [33] D. Frąckowiak, S. Kozłowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **15**, 421 (1967).
- [34] S. Surma, D. Frąckowiak, *Photosynthetica*, **4**, 202 (1970).
- [35] J. Siódmiak, D. Frąckowiak, *Photochem. Photobiol.*, **16**, 173 (1972).
- [36] J. Zurzycki, *Acta Soc. Botan. Polon.*, **36**, 133 (1967); **36**, 143 (1967); **36**, 617 (1967).
- [37] J. Brenton, M. Michel-Villaz, G. Paillotin, Preprint z Międzynarodowej Konferencji Fotosyntetycznej, Stresa 1971 (Włochy).
- [38] N. E. Gacintov, F. Van Nostrand, M. Pope, J. B. Tinkel, *Biochim. Biophys. Acta*, **226**, 486 (1971).
- [39] A. G. Twect, W. O. Bellamy, G. L. Gaines, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2068 (1964).
- [40] M. Laine-Böszörmenyi, G. Paillotin, P. Fallois, E. Roux, preprint w druku w *Photochem. Photobiol.*
- [41] P. Mohanty, G. Papageorgiu, Govindjee, *Photochem. Photobiol.*, **14**, 667 (1971).

Apolonia Wrzeńska

Wyższa Szkoła Pedagogiczna
Opole

Centra luminescencji a pułapki elektronowe w ZnS i ZnS-Cu

Relations between the Luminescence Centres in ZnS-Cu and Some Electron Traps

Abstract: The actual knowledge concerning the 5 luminescence centers in the ZnS-Cu is presented. The results of studies conducted by laboratories in the world led to the conclusion that the SA and R-Cu centers are of the donor-acceptor type.

Here are also presented the conditions in which the „green” and „blue Cu” recombination centers change into the pseudoisolated centers.

Those transfers take place in very low temperatures or in very high quenching impurities concentration.

In these conditions there are also relations between the luminescence centres and some electron traps.

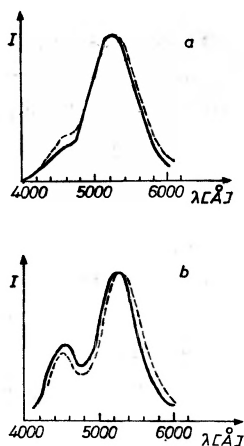
Choć w roku 1966 minęło stulecie odkrycia własności luminescencyjnych siarczku cynku, to luminofor ten jest w dalszym ciągu przedmiotem badań wielu laboratoriów. Wiąże się to z wyjątkowo dużą intensywnością i różnorodnością (co do barwy świecenia i czasu gaśnięcia) jego luminescencji w zależności od warunków produkcji (atmosfera, temperatura i czas prażenia, stężenia aktywatora i koaktywatora).

Tytuł mego referatu „Centra luminescencji a pułapki elektronowe”, choć wiadomo że te dwa rodzaje defektów struktury w luminoforach fotoprzewodzących, do których należy ZnS-Cu, są od siebie prawie niezależne; że centra są zależne od rodzaju aktywatora lub innego akceptorowego defektu struktury wbudowanego w sieć podstawową i definiują rodzaj widma (położenie pasm absorpcji i emisji), a pułapki elektronowe wytwarzane przez inny rodzaj defektorów (ich głębokości i populacje) definiują czas gaśnięcia luminescencji. Wydaje się jednak, że w niektórych przypadkach (w tym i w ZnS) istnieją związki między obu rodzajami defektów struktury. Będzie to przedmiotem dalszej części referatu. Na początku zajmę się przeglądem centrów występujących w ZnS i ZnS-Cu. Do od dawna stosowanych metod badania centrów luminescencji (widmo i charakter kinetyki) doszły w ostatnich dziesiątkach lat, gdy nauczono się wytwarzać stosunkowo „dobre” monokryształy ZnS i ZnS-Cu,

badania polaryzacji luminescencji (anizotropii emisji), oraz badania elektronowego rezonansu spinowego ERS.

Jak wiadomo, istnieją dwie odmiany krystalograficzne ZnS; odmiana blandy ZB (układ regularny) i wurcytu W (układ heksagonalny). W obu odmianach komórką podstawową jest czworościan, w środku którego znajduje się jon jednego rodzaju otoczony czterema jonami przeciwnego rodzaju, tylko układ tych czworościanów w obu odmianach jest inny. Odmiany te różnią się bardzo niewiele szerokością strefy energii wzbronionej E ; dla blandy wynosi (w niskich temperaturach) 3,83 eV, dla wurcytu 3,90 eV. Różnica ta powoduje bardzo niewielkie przesunięcia ku wyższym energiom niektórych pasm emisji w odmianie wurcytu.

Przejdę teraz do przeglądu wiadomości o centrach w luminoforze ZnS i ZnS-Cu. ZnS wyprażony w temperaturze 800-1000°C w warunkach utleniających, bez aktywatora, ale z dodatkiem halogenku potasowca w szczególności NaCl, daje silną niebieską luminescencję zwaną samoaktywowana SA, natomiast ZnS prażony bez koaktywatora w szczególności w atmosferze H_2S nie lumineszuje w temperaturze pokojowej, wykazuje tylko emisję brzegową w temperaturach niskich. Niebieskie pasmo SA posiada maksimum przy energii 2,59 eV. Pasma to wiąże się z występowaniem luk po Zn. Jeżeli natomiast czysty ZnS (bez koaktywatora) wypraża się w warunkach silnie redukujących (H_2 , Zn), to otrzymuje się pasmo zielone. Wg Krögera [1] pochodzi ono prawdopodobnie od luki po siarce, która schwyła elektron. Tego rodzaju centra zielone i wpływ na nie szybkich neutronów oraz starzenia były przedmiotem prac [2, 3].



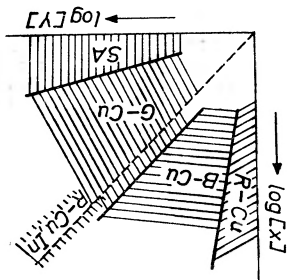
Rys. 1. Widma luminoforu ZnS otrzymanego w warunkach redukujących (krzywa ciągła) i luminoforu ZnS-Cu 10^{-4} g/g otrzymanego w warunkach utleniających (krzywa przerywana); a. temperatura pokojowa, b. temperatura ciekłego azotu

Jak wykazały badania, zielona luminescencja monokryształów ZnS hodowanych w H_2 daje widmo bardzo zbliżone do widma luminescencji ZnS-Cu $\times 10^{-4}$ g/g. Występuje tylko niewielkie przesunięcie obu pasm względem siebie,

co ilustrują rys. 1a i 1b z pracy [2]. Jednak luminofory te różnią się od siebie wrzählnością na bombardowanie szybkimi neutronami, oraz rozkładem gęsto-kości putapiek. Jak dotąd centra występujące w ZnS hodowanym w atmosferze redukującej są jeszcze niedostatecznie poznane i będą przedmiotem dalszych badań.

ZnS-Cu

Gdy do ZnS przed praniem doda się miedzi jako aktywatora oraz halo-geonu potasowego lub metalu III grupy układu okresowego jako koaktywatora, to w zależności od wzajemnego stosunku stężeń aktywatora i koaktywatora pojawiają się różne pasma emisji, a więc: przy małym stężeniu miedzi w stosunku do koaktywatora występuje pasmo zielone. Nazwijmy je G-Cu. Przy tym, jeśli stężenie Cu jest w granicy do 10^{-5} g Cu/g ZnS, to obok tego występuje również pasmo SA, które w miarę wzrostu stężenia Cu zanika. Gdy zwiększa się dalej stężenie Cu przy tym samym stężeniu koaktywatora, wówczas zaczyna się pojawiać nowe niebieskie pasmo B-Cu. Pasma to różni się od niebieskiego pasma SA tym, że maksimum jego przypada przy falach nieco krótszych oraz inaczej reaguje ono na zmiany temperatury, co ilustruje rys. 4.



Rys. 2. Zależność rodzaju luminescencji od stosunku stężeń aktywatora X i koaktywatora Y (skala log.); oznaczenia: pasmo czerwone R-Cu, samoaktywowane niebieskie SA, zielone miedziowe G-Cu, niebieskie miedziowe B-Cu

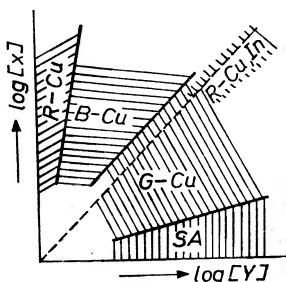
Gdy stężenie miedzi znacznie przewyższa stężenie koaktywatora, to pojawia się pasmo o maksimum w zerwieni R-Cu. Zmiany zachodzące w widmie ZnS-Cu przy zmianie stosunku aktywatora do koaktywatora zilustrowane są rys. 2. Jak wiadomo, na stosunek natężen pasm w luminoforze ZnS-Cu wpływa również temperatura. Obniżanie temperatury gotowego luminoforu ZnS-Cu (o określonym stosunku aktywatora i koaktywatora) powoduje wzmożenie pasma niebieskiego kosztem zielonego.

W ZnS-Cu (prazonym w powietrzu) występują przynajmniej cztery rodzaje centrów, których udział w świeceniu globalnym zależy od stosunku stężeń aktywatora do koaktywatora. Pasma im odpowiadające oznaczamy: SA, G-Cu, B-Cu, R-Cu. Położenie i kształt tych pasm przedstawione są na rys. 3.

co ilustrują rys. 1a i 1b z pracy [2]. Jednak luminofory te różnią się od siebie wrażliwością na bombardowanie szybkimi neutronami, oraz rozkładem głębokości pułapek. Jak dotąd centra występujące w ZnS hodowanym w atmosferze redukującej są jeszcze niedostatecznie poznane i będą przedmiotem dalszych badań.

ZnS-Cu

Gdy do ZnS przed prażeniem doda się miedzi jako aktywatora oraz halogenu potasowca lub metalu III grupy układu okresowego jako koaktywatora, to w zależności od wzajemnego stosunku stężeń aktywatora i koaktywatora pojawiają się różne pasma emisji, a więc: przy małym stężeniu miedzi w stosunku do koaktywatora występuje pasmo zielone. Nazwijmy je *G-Cu*. Przy tym, jeśli stężenie Cu jest w granicy do 10^{-5} g Cu/g ZnS, to obok tego występuje również pasmo SA, które w miarę wzrostu stężenia Cu zanika. Gdy zwiększa się dalej stężenie Cu przy tym samym stężeniu koaktywatora, wówczas zaczyna się pojawiać nowe niebieskie pasmo *B-Cu*. Pasma to różni się od niebieskiego pasma SA tym, że maksimum jego przypada przy falach nieco krótszych oraz inaczej reaguje ono na zmiany temperatury, co ilustruje rys. 4.

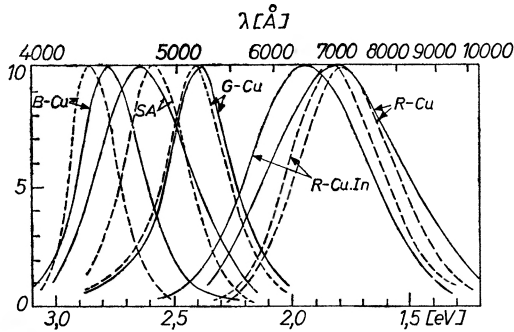


Rys. 2. Zależność rodzaju luminescencji od stosunku stężeń aktywatora *X* i koaktywatora *Y* (skale log.); oznaczenia: pasmo czerwone *R-Cu*, samoaktywowane niebieskie SA, zielone miedziowe *G-Cu*, niebieskie miedziowe *B-Cu*

Gdy stężenie miedzi znacznie przewyższa stężenie koaktywatora, to pojawia się pasmo o maksimum w czerwieni *R-Cu*. Zmiany zachodzące w widmie ZnS-Cu przy zmianie stosunku aktywatora do koaktywatora zilustrowane są rys. 2. Jak wiadomo, na stosunek natężeń pasm w luminoforze ZnS-Cu wpływa również temperatura. Obniżanie temperatury gotowego luminoforu ZnS-Cu (o określonym stosunku aktywatora i koaktywatora) powoduje wzmocnienie pasma niebieskiego kosztem zielonego.

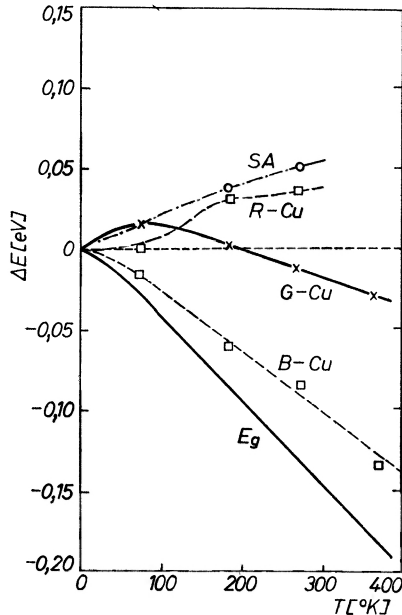
W ZnS-Cu (prażonym w powietrzu) występują przynajmniej cztery rodzaje centrów, których udział w świeceniu globalnym zależy od stosunku stężenia aktywatora do koaktywatora. Pasma im odpowiadające oznaczamy: SA, *G-Cu*, *B-Cu*, *R-Cu*. Położenie i kształt tych pasm przedstawione są na rys. 3.

Zachodzi pytanie, jaka jest struktura tych centrów i jaki jest charakter przejść optycznych dających poszczególne pasma. Badanie wpływu temperatury na położenie wierzchołków poszczególnych pasm oraz ich szerokość półkową skłoniło [4] do podziału centrów i pasm im odpowiadających na dwie



Rys. 3. Pasma występujące w ZnS-Cu z koaktywatorem. Krzywa ciągła: $T = 300^{\circ}\text{K}$, krzywa przerywana: $T = 4^{\circ}\text{K}$

grupy. W grupie pierwszej, do której należą $G\text{-Cu}$ i $B\text{-Cu}$, ze wzrostem temperatury pomiaru maksimum wierzchołka pasma emisji przesuwają się ku energiom mniejszym (rys. 4), podobnie jak granica pasma absorpcji podstawowej —



Rys. 4. Przesunięcie się maksimum 4 pasm emisji, oraz zmiana szerokości strefy energii wzbudzonych E_g ze zmianą temperatury w ZnS-Cu

E_g . Natomiast dla grupy drugiej pasm SA i $R\text{-Cu}$ przesunięcie maksimum pasma ze wzrostem temperatury zachodzi w kierunku odwrotnym. Z tego wynika, że mechanizm przejść optycznych musi być dla tych dwóch grup różny. Naj-

bardziej poznana została struktura centrów SA występujących w luminoforze ZnS prażonym bez dodatku metalu obcego jako aktywatora, ale z koaktywatorem.

Oprócz badań wpływu temperatury na położenie wierzchołka pasma i jego szerokość, cennych informacji o strukturze centrum daje badanie polaryzacji luminescencji poszczególnych pasm.

Łempicki [5] stwierdził, że luminescencja pasm $B-Cu$ i $G-Cu$ w heksagonalnej odmianie ZnS-Cu jest spolaryzowana prostopadle do osi C (osi sześciokrotnej) niezależnie od tego czy światło wzbudzające jest spolaryzowane, czy nie, natomiast w odmianie regularnej polaryzacja nie występuje. Polaryzacja ta jest więc związana z symetrią sieci podstawowej i nie wskazuje na wyróżniony kierunek w samych centrach.

Koda i Shionoy'a [6] zbadali, że w regularnej odmianie ZnS-Cl polaryzacja występuje tylko wówczas gdy światło wzbudzające jest również spolaryzowane. Dowodzi to, że centra SA mają swoją własną symetrię, niższą niż symetria sieci podstawowej. Analogicznie jest dla pasma czerwonego $R-Cu$.

Dla zbadania kinetyki przejść odpowiadających poszczególnym pasmom Shionoya [7] ze współpracownikami badał gaśnięcie luminescencji przy wzbudzeniu impulsowym 0,06-0,1 μs . Dla wyeliminowania wpływu zmiany stężenia elektronów w pułapkach na gaśnięcie, stosowano niekiedy wzbudzenie ciągłe (aby pułapki były stale wypełnione), na które dopiero nakładano wzbudzenie impulsowe zmieniając w szerokich granicach natężenia impulsów. Jako kryterium typu kinetyki przyjęto zależność szybkości gaśnięcia od natężenia wzbudzenia. Dla kinetyki pierwszego rzędu szybkość gaśnięcia jest niezależna od natężenia wzbudzenia, dla kinetyki II rzędu (bimolekularnej) początkowe gaśnięcie jest tym szybsze im silniejsze wzbudzenie.

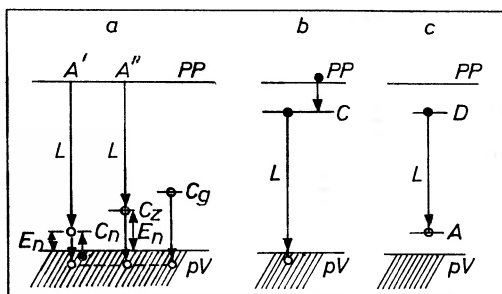
Przekonano się, że niebieskie pasmo SA i czerwone $R-Cu$ gasną wg kinetyki monomolekularnej (I rzędu). Natomiast pasmo zielone $G-Cu$ i niebieskie $B-Cu$, pojawiające się przy dużym stężeniu Cu gasną w przybliżeniu wg kinetyki bimolekularnej — krzywe gaśnięcia dadzą się rozłożyć na kilka hiperboli, poza tym szybkość gaśnięcia zależy od stopnia wzbudzenia. Gaśnięcie niebieskiej samoaktywowanej luminescencji ZnS można rozłożyć na 2 krzywe wykładnicze. Dla jednej z nich średni czas $\tau_1 = 0,4 \mu s$ i nie zależy od temperatury. Dla drugiej czas ten w temperaturze 115°K wynosi $\tau_2 = 4,3 \mu s$ i zależy od T . Tę składową przypisuje się stanowi metatrwałemu centrum SA.

Centrum SA

Niezależność podatności magnetycznej od temperatury [8, 9], jak również brak spinowego rezonansu paramagnetycznego ERS w stanie niewzbudzonym dowodzą, że centra SA, podobnie jak centra związane z miedzią, są diamagnetyczne [8, 9]. Jednak przekonano się, że centra SA w ZnS-Cl i ZnS-Br dają sygnały ERS po wzbudzeniu. Prawdopodobnie sygnał ten pochodzi od zjonizowanych centrów SA. Dalej (w latach 1965) badając luminofor ZnS z innymi

koaktywatorami (Ga, Br, I) przekonano się, że subtelna struktura ERS zależy od koaktywatora, co dowodzi, że jest on integralną częścią centrum SA [10].

Wszystkie badania potwierdzają koncepcję Prenera i Williama [11], że centrum SA tworzy luka po kationie sieci podstawowej zasocjowana z koaktywatorem należącym do grupy VII lub III układu okresowego i leżącym w bliskości tej luki. Asocjacja polegałaby na kulombowskim przyciąganiu,



Rys. 5. Schematy przejść w luminoforach fotoprzewodzących proponowane przez: a. Schöna-Klasena. C_n , C_z , C_g poziomy centrów: niebieskiego, zielonego i przejść bezpromienistych; b. Lambe-Klicka; c. Prenera-Williamsa (typ donor — akceptor zasocjowane)

ponieważ luka po kationie (jonie dodatnim) daje ujemny ładunek lokalny, natomiast chlorowec wchodząc na miejsce luki po siarce tworzy lokalny ładunek dodatni (schem. rys. 5c). Tak zasocjowany aktywator i koaktywator tworzą centra (o symetrii liniowej), wewnątrz których zachodzi zarówno absorpcja, jak i emisja. A więc kinetyka przejść jest I rzędu. Wobec tego do tego centrum może być stosowana metoda krzywych konfiguracyjnych, a badanie wpływu ciśnienia na SA dostarcza danych co do tych krzywych. Ciśnienie, zmniejszenie odległości międzywęzłowych, powoduje przesuwanie się równowagi w stanie podstawowym (minimum) krzywej dolnej. Stwierdzono, że zwiększeniu ciśnienia towarzyszy przesuwanie się emisji SA ku krótkofalowej części widma, z czego wniosek, że minimum krzywej koordynacyjnej dla stanu wzbudzonego leży przy większych wartościach koordynaty X niż dla stanu podstawowego [12].

Tak więc naturę centrów SA można uważać za dobrze poznaną, a przejścia optyczne odbywają się między dwoma lokalnymi poziomami energetycznymi leżącymi w strefie energii wzbudzonej sieci ZnS. Stan wzbudzony leży jednak bardzo blisko pasma przewodnictwa i wzbudzone centrum SA dość łatwo oddaje elektron do pasma przewodnictwa, czego dowodem są sygnały ERS.

Centra R-Cu

Wydaje się, że przejścia związane z tym centrum zachodzą również między dwoma zlokalizowanymi poziomami. Shinoya i współpracownicy [13] sądzą, że centra R-Cu tworzą węzłowe Cu^+ silnie sprzężone z luką po siarce z najbliższego otoczenia. Przejście z emisją, to przejście z poziomu donorowego luki po S na poziom akceptorowy Cu^+ . Badania wykazały, że luminescencja ta

zanika jeśli luminofor prażyć w atmosferze siarki lub $H_2S + HCl$. Świadczy to o tym, że do budowy centrum $R-Cu$ konieczne są luki po siarce. Gaśnięcie tej luminescencji zachodzi wg kinetyki I rzędu (schemat c z rys. 5).

Zielone $G-Cu$ i niebieskie $B-Cu$ centra w $ZnS-Cu$

Natura tych centrów nie jest tak poznana jak centrów SA. Centra zielone przeważają, gdy stężenie aktywatora i koaktywatora są prawie takie same, a niebieskie — przy nadmiarze aktywatora. Szereg doświadczeń [14] polegających na badaniu warunków wzajemnej przemiany $G-Cu \rightleftharpoons B-Cu$ zdaje się wskazywać, że centrum niebieskie powstaje z zielonego, jeśli w pobliżu tego ostatniego znajdzie się miedź międzywęzłowa. Nie wiadomo jednak nawet czy ta dodatkowa miedź jest w postaci atomu, czy jonu.

Wydaje się, że do przejść optycznych związanych z pojawieniem się pasma $G-Cu$ najlepiej pasuje model przejść typu Schöna-Klasensa, tłumaczący dobrze również przekazywanie energii między centrami (zmianę barwy luminescencji przy zmianach temperatury) zielonym, a niebieskim (schemat a z rys. 5).

Były i są (D. Curie, Prener i Williams) tendencje do przypisania temu centrum również struktury donor — akceptor zasocjowane. Asocjacja byłaby między aktywatorem i koaktywatorem lub aktywatorem i luką po siarce [15, 16]. Za taką koncepcją przemawiały doświadczenia Williamsa i Prenera. Natomiast wyniki dotyczące wpływu stopnia wzbudzenia na szybkość gaśnięcia, oraz badania polaryzacji tego pasma nie potwierdzają tej koncepcji.

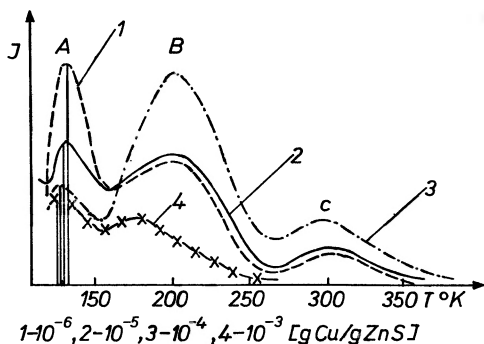
Jeszcze mniej znany jest mechanizm przejść optycznych dla pasma $B-Cu$. Wyniki badań dotyczących termoluminescencji i fotoprądu zdają się sugerować model Lambe-Klicka (schemat b z rys. 5), jednak badania polaryzacji nie są z tym w zgodności, bo charakter tej polaryzacji odpowiada raczej symetrii pasma walencyjnego. Jak już wspomniano, istnieją i inne koncepcje struktury i przejść optycznych odpowiadających $G-Cu$ i $B-Cu$ [15, 16]. Wg D. Curie centrum $B-Cu$ tworzy jon Cu^+ w pozycji węzłowej tylko w odróżnieniu do $G-Cu$ nie zasocjowany z koaktywatorem, a przejścia byłyby wg modelu Lambe-Klicka.

Curie umieszcza poziomy podstawowe zielonego i niebieskiego centrum miedziowego w tej samej odległości od pasma walencyjnego [16]. Taką koncepcję nasunęły D. Curie wyniki badań [17] zależności natężenia elektroluminescencji od napięcia, prowadzące do tej samej energii aktywacji dla obu pasm oraz fakt, że oba pasma wygaszone są przez podczerwień o tych samych długościach fali. Jak już wspomniano wyżej, badania kinetyki przejść oraz polaryzacji nie są w zgodności z koncepcją centrum $G-Cu$ typu donor — akceptor zasocjowane. Jak z tego widać, rozstrzygnięcie struktury centrów $G-Cu$ i $B-Cu$, oraz mechanizmu przejść wymaga dalszych badań.

Emisja akceptorowa

Oprócz wyżej scharakteryzowanych pasm i centrów w $ZnS-Cu$ oraz w $CdS-Cu$ wykryto [18, 19] widma w bliskiej podczerwieni, o maks. przy $1,4 \mu$ i $2,2 \mu$ w przypadku $ZnS-Cu$. Jest ona szczególnie silna przy prażeniu ZnS z Cu przy

dużym ciśnieniu siarki. Przypisuje się ją na ogół przejściom z poziomu donorowego Cu^+ do pasma walencyjnego i do poziomu położonego nieco wyżej górnego poziomu tego pasma (charakter i pochodzenie tego poziomu nie jest znane). Koaktywator nie wpływa na to widmo. Wzbudza się je długościami fali $0,7 \mu$ do $1,3 \mu$, a więc tymi, które wygaszają luminescencję w ZnS-Cu



Rys. 6. Krzywe termoluminescencji luminoforów ZnS-Cu , Cl prażonych w 1100°C przy różnych stężeniach Cu

Niedawno stwierdzono, że podobną podczerwoną luminescencję otrzymuje się i dla luminoforów bez Cu . Zachodzi więc ona raczej z poziomu walencyjnego siarki zakłóconego przez obecność jakiegoś defektu struktury wywołanego obecnością aktywatora lub innej domieszki akceptorowej.

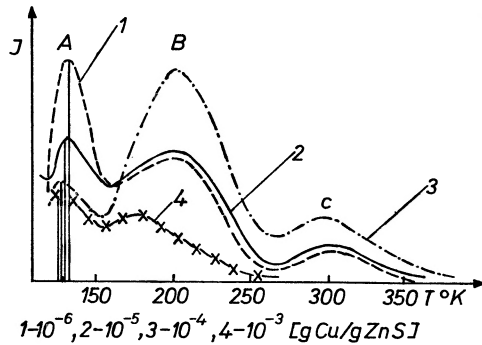
Centra a pułapki

Przejdę teraz do krótkiego omówienia związków między centrami a pułapkami elektronowymi. W przypadku centrum SA jest ona oczywista — poziomy pułapek są jednocześnie poziomami wyższymi (wzbudzonymi) tego centrum, co potwierdzają wyniki badań głębokości tych poziomów, znalezione metodą termoluminescencji. Jednak krzywe termoluminescencji dla pasm SA w ZnS nie składają się z jednego wierzchołka.

Na pewien związek między centrami a pułapkami nawet dla centrów G-Cu i B-Cu zdają się wskazywać badania A. Wrzesińskiej [21] dotyczące wpływu stężenia aktywatora na rozkład populacji pułapek w ZnS-Cu (rys. 6; stężenie koaktywatora duże).

Zmiany zachodzące w krzywych termoluminescencji przy zmianie stężenia Cu od 10^{-6} do 10^{-4} g/g wyjaśnić można by tym, że odpowiada to przejściu od przewagi centrów SA przy małych stężeniach Cu do centrów zielonych, dla których założę się jonizację przy wzbudzeniu i duże prawdopodobieństwo wpadnięcia do głębszych pułapek elektronowych. Jednak czas gaśnięcia zmniejsza się również, gdy stężenie aktywatora zwiększa się dalej, gdy pojawiają się niebieskie centra Cu (B-Cu). Wydaje się więc, że centra te mają jakiś związek z pułapkami płytszymi. D. Curie w pracach z lat 1950-60 [20]

dużym ciśnieniu siarki. Przypisuje się ją na ogół przejściom z poziomu donorowego Cu^+ do pasma walencyjnego i do poziomu położonego nieco wyżej górnego poziomu tego pasma (charakter i pochodzenie tego poziomu nie jest znane). Koaktywator nie wpływa na to widmo. Wzbudza się je długościami fali $0,7 \mu$ do $1,3 \mu$, a więc tymi, które wygaszają luminescencję w ZnS-Cu



Rys. 6. Krzywe termoluminescencji luminoforów ZnS-Cu , Cl prażonych w 1100°C przy różnych stężeniach Cu

Niedawno stwierdzono, że podobną podczerwoną luminescencję otrzymuje się i dla luminoforów bez Cu . Zachodzi więc ona raczej z poziomu walencyjnego siarki zakłóconego przez obecność jakiegoś defektu struktury wywołanego obecnością aktywatora lub innej domieszki akceptorowej.

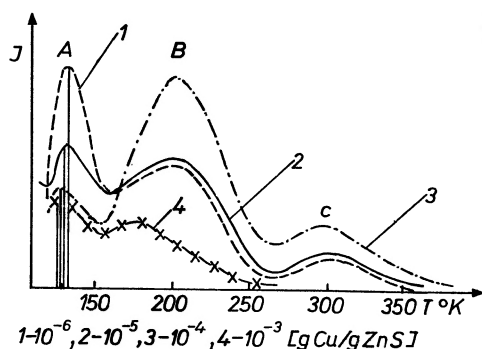
Centra a pułapki

Przejdę teraz do krótkiego omówienia związków między centrami a pułapkami elektronowymi. W przypadku centrum SA jest ona oczywista — poziomy pułapek są jednocześnie poziomami wyższymi (wzbudzonymi) tego centrum, co potwierdzają wyniki badań głębokości tych poziomów, znalezione metodą termoluminescencji. Jednak krzywe termoluminescencji dla pasm SA w ZnS nie składają się z jednego wierzchołka.

Na pewien związek między centrami a pułapkami nawet dla centrów $G\text{-Cu}$ i $B\text{-Cu}$ zdają się wskazywać badania A. Wrzesińskiej [21] dotyczące wpływu stężenia aktywatora na rozkład populacji pułapek w ZnS-Cu (rys. 6; stężenie koaktywatora duże).

Zmiany zachodzące w krzywych termoluminescencji przy zmianie stężenia Cu od 10^{-6} do 10^{-4} g/g wyjaśnić można by tym, że odpowiada to przejściu od przewagi centrów SA przy małych stężeniach Cu do centrów zielonych, dla których założy się jonizację przy wzbudzeniu i duże prawdopodobieństwo wpadnięcia do głębszych pułapek elektronowych. Jednak czas gaśnięcia zmniejsza się również, gdy stężenie aktywatora zwiększa się dalej, gdy pojawiają się niebieskie centra Cu ($B\text{-Cu}$). Wydaje się więc, że centra te mają jakiś związek z pułapkami płytszymi. D. Curie w pracach z lat 1950-60 [20]

dużym ciśnieniu siarki. Przypisuje się ją na ogół przejściom z poziomu donorowego Cu^+ do pasma walencyjnego i do poziomu położonego nieco wyżej górnego poziomu tego pasma (charakter i pochodzenie tego poziomu nie jest znane). Koaktywator nie wpływa na to widmo. Wzbudza się je długościami fali $0,7 \mu$ do $1,3 \mu$, a więc tymi, które wygaszają luminescencję w ZnS-CuI



Rys. 6. Krzywe termoluminescencji luminoforów ZnS-Cu , Cl prażonych w 1100°C przy różnych stężeniach Cu

Niedawno stwierdzono, że podobną podczerwoną luminescencję otrzymuje się i dla luminoforów bez Cu . Zachodzi więc ona raczej z poziomu walencyjnego siarki zakłóconego przez obecność jakiegoś defektu struktury wywołanego obecnością aktywatora lub innej domieszki akceptorowej.

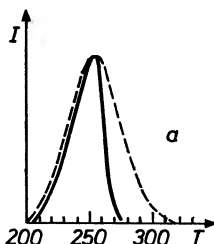
Centra a pułapki

Przejdę teraz do krótkiego omówienia związków między centrami a pułapkami elektronowymi. W przypadku centrum SA jest ona oczywista — poziomy pułapek są jednocześnie poziomami wyższymi (wzbudzonymi) tego centrum, co potwierdzają wyniki badań głębokości tych poziomów, znalezione metodą termoluminescencji. Jednak krzywe termoluminescencji dla pasm SA w ZnS nie składają się z jednego wierzchołka.

Na pewien związek między centrami a pułapkami nawet dla centrów $G\text{-Cu}$ i $B\text{-Cu}$ zdają się wskazywać badania A. Wrzesińskiej [21] dotyczące wpływu stężenia aktywatora na rozkład populacji pułapek w ZnS-Cu (rys. 6; stężenie koaktywatora duże).

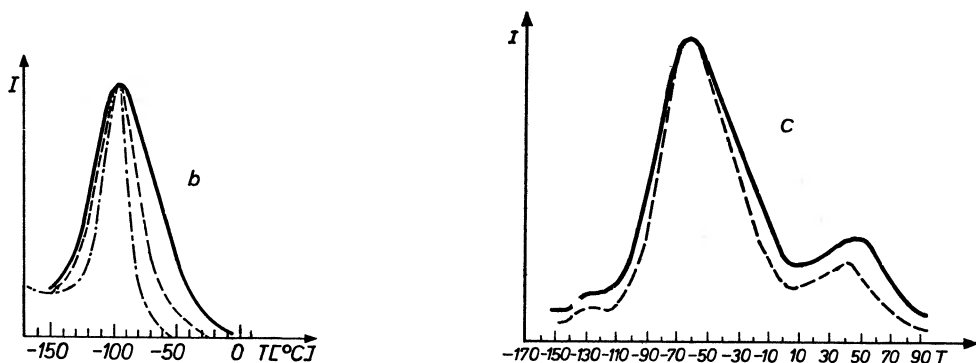
Zmiany zachodzące w krzywych termoluminescencji przy zmianie stężenia Cu od 10^{-6} do 10^{-4} g/g wyjaśnić można by tym, że odpowiada to przejściu od przewagi centrów SA przy małych stężeniach Cu do centrów zielonych, dla których założy się jonizację przy wzbudzeniu i duże prawdopodobieństwo wpadnięcia do głębszych pułapek elektronowych. Jednak czas gaśnięcia zmniejsza się również, gdy stężenie aktywatora zwiększa się dalej, gdy pojawiają się niebieskie centra Cu ($B\text{-Cu}$). Wydaje się więc, że centra te mają jakiś związek z pułapkami płytszymi. D. Curie w pracach z lat 1950-60 [20]

wysunął hipotezę, że choć w przypadku centrów zielonych przy wzbudzeniu występuje jonizacja centrum, to wobec małej drogi swobodnej elektronu w luminoforze o dużym stężeniu pułapek elektron z bardzo dużym prawdopodobieństwem wpada do pułapki najbliższej i rekombinuje z macierzystym centrum; przeważa kinetyka I rzędu.



Rys. 7a. Teoretyczny kształt wierzchołka dla pułapki o głębokości $\varepsilon = 0,5$ eV przy $s/\beta = 8,6 \times 10^8$; dla kinetyki rzędu I krzywa ciągła, dla kinetyki rzędu II krzywa przerywana

A. Wrześcińska [3] badając krzywe termoluminescencji zielono świecących luminoforów ZnS-Cu świeżych, oraz z dużym stężeniem centrów przejść bezpromienistych (starzenie i naświetlanie neutronami), opierając się na różnicy



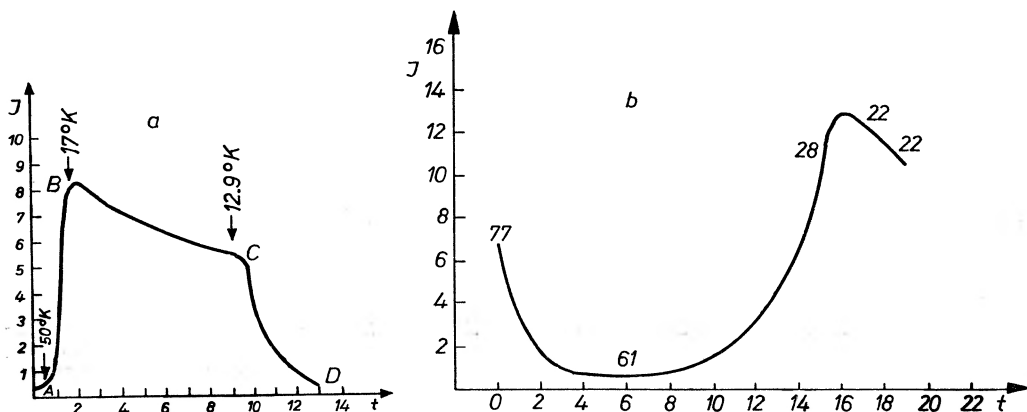
Rys. 7b, c. Stopniowe zweźnianie się wierzchołków termoluminescencji przy wzroście stężenia centrów gaszących; b. dla ZnS prażonego w 820°C ; c. dla ZnS-Cu prażonego w 1100°C

kształtów wierzchołków termoluminescencji dla kinetyki I i II rzędu (rys. 7a), wykazała, że dla dobrze świecących (świeżych) luminoforów przeważa kinetyka II rzędu. Dopiero przy dużym stężeniu centrów gaszących, prawdopodobieństwo wpadnięcia elektronu do najbliższej pułapki (rys. 7b) przeważa. Gdyby założyć, że wprowadzenie miedzi powyżej 10^{-4} g/g i pojawieniu się pasma B-Cu towarzyszy skrócenie drogi swobodnej elektronu (lub dziury, jeśli model Lambeklicka), i że pułapki płytsze znajdują się bliżej centrum, to wyjaśniona byłaby sprawa skrócenia czasu fosforescencji B-Cu w stosunku do G-Cu.

Na zakończenie chcę wspomnieć o odkrytej w 1966 r. przez Kalmana i współpracowników [22] krioluminescencji i wnioskach z niej wypływających związanych z tematem niniejszego referatu.

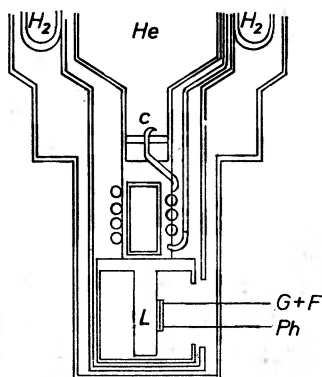
Krioluminescencja

Przy badaniu ZnS-Cu, Co, Cl w różnych temperaturach stwierdzono [22], że natężenie luminescencji znacznie wzrasta, jeśli po wzbudzeniu luminoforu w $T = 77^\circ\text{K}$ obniży się temperaturę poniżej 60°K . Tę dodatkową lumines-



Rys. 8a. Wzrost natężenia luminescencji zielonej (krioluminescencji) przy szybkim AB i powolnym BC, oziębianiu próbki ZnS-Cu, Cr, Cl wzbudzonej w 50°K . Od punktu C zaczyna się ogrzewanie. b. To samo co w a), ale przy powolnym oziębianiu próbki wzbudzonej w temperaturze 77°K

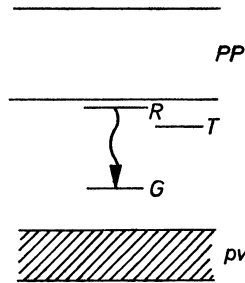
cencję nazwano krioluminescencją. Krioluminescencja była najsilniejsza dla ZnS-Cu, Cr, Cl, ale występowała i dla ZnS-Cu z przewagą pasma zielonego, a również, choć jeszcze słabiej, dla niebiesko świecącego ZnS-Cu, a nawet ZnS-Mn.



Rys. 9. Aparatura, w której odkryto i badano krioluminescencję. He — zbiornik z ciekłym helum, który odpompowywano przez C, L — pojemnik ze stali (zawierający mały grzejnik), na którym spoczywa fosfor Ph, G+F — osłony szklane i filtry na IR

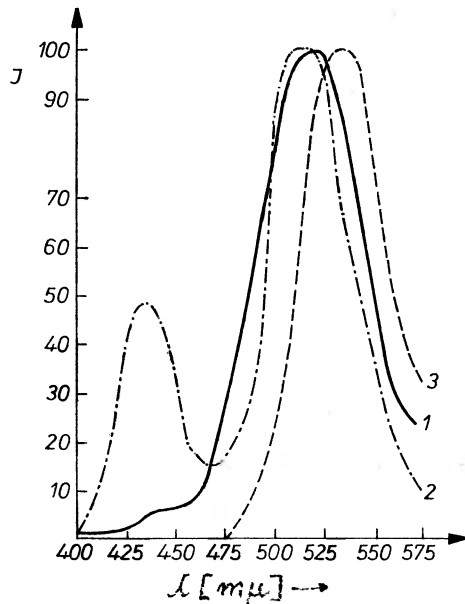
Rys. 8a i 8b pokazują wzrost natężenia luminescencji przy szybkim i polnym oziębianiu luminoforu ZnS-Cu, Cr, Cl.

Przeprowadzając badania warunków występowania krioluminescencji, oraz jej wzmocnienie przy dodatkowym naświetleniu podczerwienią o $\lambda = 2 \mu$ autorzy doszli do wniosku, że przyczyną powodującą wystąpienie krioluminescencji jest podczerwień, której źródłem jest promieniowanie ciepłe otacza-



Rys. 10. Schemat poziomów dla krioluminescencji: *G* — podstawowy, *R* — wzbudzony, *T* — pułapkowy

jące aparaturę i padające na luminofor przez okienko (rys. 9). Badania ilościowe dotyczące krioluminescencji doprowadziły autorów do schematu rys. 10, wyjaśniającego mechanizm krioluminescencji. *G* to podstawowy, a *R* to wzbudzony poziomy centrów odpowiadających za krioluminescencję, natomiast *T* to poziom



Rys. 11. Widma luminescencji ZnS-Cu, Cr, Cl w różnych warunkach: podczas wzbudzania w 300° K (1), 2 — podczas wzbudzania w 12° K, 3 — krioluminescencja

pułapek, które są dostarczycielami (poprzez pasmo przewodnictwa) elektronów na poziomy R . Głębokość poziomów R wynosi około 10^{-2} eV, natomiast głębokość poziomu T wynosi około 10^{-1} eV. Ponieważ krioluminescencja występuje dla wszystkich pasm, stąd wniosek, że wszystkie omawiane poprzednio centra posiadają stan wzbudzony leżący w strefie energii wzbronionych w odległości około 10^{-2} eV od dna pasma przewodnictwa. W bardzo niskich temperaturach przeważają wybitnie przejścia $R-G$ (krioluminescencja), natomiast w wyższych uprzewilejowane są przejścia z pasma przewodnictwa. Z tego schematu wynika, że krioluminescencja powinna być przesunięta nieco ku energiom mniejszym w stosunku do luminescencji w temperaturach wyższych. Badania widm potwierdzają ten wniosek (rys. 11).

Z olbrzymiej ilości prac poświęconych centrom luminescencji w ZnS-Cu w załączonym spisie literatury, ze względu na brak miejsca, uwzględniono tylko bardzo nieliczne.

Literatura

- [1] F. A. Kröger, H. J. Vink, *J. Chem. Phys.*, **22**, 250 (1954).
- [2] A. Wrzesińska, *Acta Phys. Polon.*, **26**, 861 (1964).
- [3] A. Wrzesińska, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **12**, 167 (1964).
- [4] S. Shionoya, *Luminescence of Inorganic Solids*, Academic Press, New York — London 1966, p. 230.
- [5] Łempicki, *Electrochem. Soc.*, **107**, 404 (1960).
- [6] S. Shionoya, T. Koda, K. Era, H. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 299 (1963); **19**, 1157 (1964); *Acta Phys. Polon.*, **26**, 801 (1964).
- [7] S. Shionoya, K. Era, H. Katayama, *Phys. Chem. Solids*, **26**, 697 (1965).
- [8] R. Bowers, K. Melamed, *Phys. Rev.*, **99**, 1781 (1955).
- [9] S. Larch, J. Turkevich, *Phys. Rev.*, **98**, 1015 (1955).
- [10] J. Schneider, A. Rauler, B. Dischler, T. Estle, W. Holton, *J. Chem. Phys.*, **12**, 1839 (1965).
- [11] J. Prener, F. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 342 (1956); *J. Chem. Soc.*, **25**, 361 (1956).
- [12] P. Johnson, F. Williams, *Phys. Rev.*, **95**, 69 (1954).
- [13] S. Shionoya, K. Urabe, T. Koda, K. Era, H. Fujiwara, *Phys. Chem. Solids*, (1966).
- [14] N. Riehl, R. Sizmann, *Acta Phys. Polon.*, **26**, 871 (1964).
- [15] D. Curie, G. Curie, *J. Phys. Radium*, **21**, 127 (1960).
- [16] D. Curie, *Acta Phys. Polon.*, **26**, 613 (1964).
- [17] J. Mattler, T. Ceva, *Proc. Intern. Conf. Lum.*, New York 1962, p. 537.
- [18] G. Garlick, M. Dumbleton, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B67**, 442 (1954).
- [19] P. Brown, *J. Electron.*, **2**, 95 (1956).
- [20] D. Curie, *Luminescence Cristalline*, Dunod, Paris 1960.
- [21] A. Wrzesińska, *Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore*, II, Akademie Verlag, Berlin 1962, p. 81.
- [22] P. Jaszyn-Kopeć, H. Kallmann, B. Kramer, *Phys. Rev.*, **165**, 901 (1968).

N O W A A P A R A T U R A

Waldemar Prussak, Henryk Gierszał

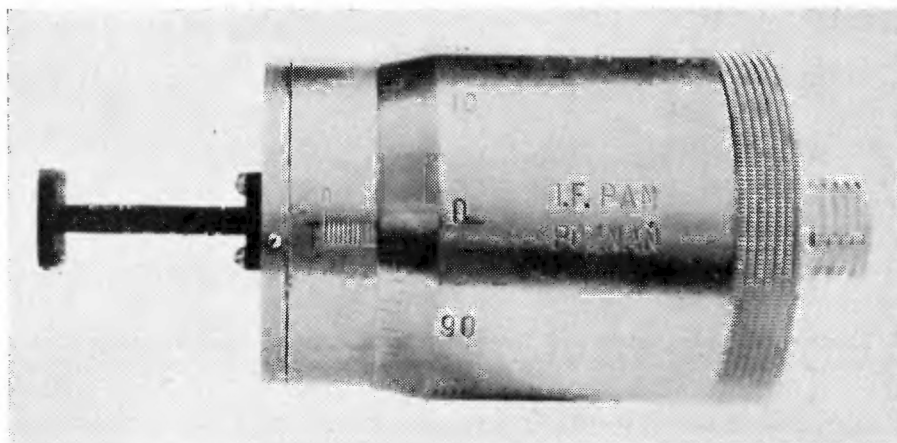
Instytut Fizyki PAN
Zakład Radiospektroskopii
Poznań

Falomierz z rezonatorem Fabry-Perot pracujący w pasmie mikrofalowym *K*

Fabry-Perot Resonator Wavemeter for Microwave *K* Band

Abstract: The wavemeter using spherical mirror Fabry-Perot resonator to the wavelength measurements at microwave *K* band is described.

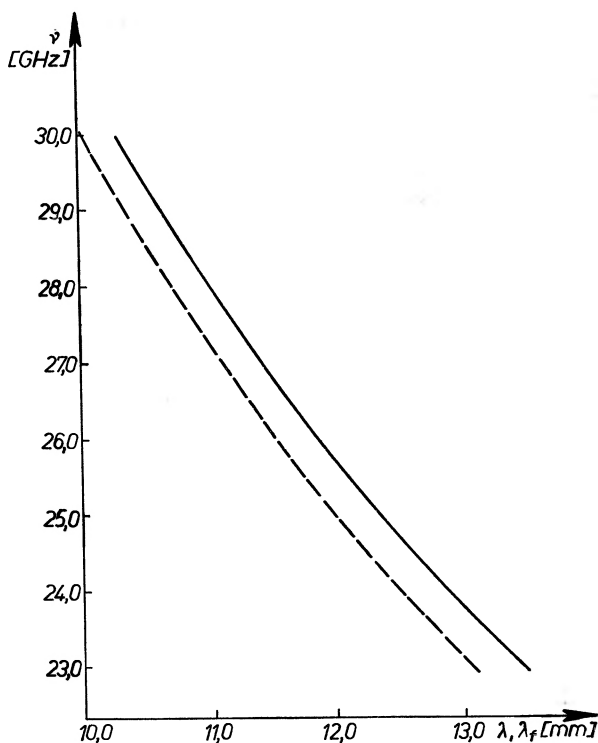
W mikrofalowym paśmie *K*, które rozciąga się od 10,9 GHz do 36,0 GHz, można posługiwać się falomierzami takimi, jak absorpcyjny falomierz unipanowski K144 lub falomierz transmisyjny [1]. Falomierze te są wyskalowane w przedziale od 18,0 GHz do 27,0 GHz. Przy współpracy z mikrofalowymi spektrometrami gazowymi ich przydatność jest ograni-



Rys. 1. Widok zewnętrzny falomierza

czona, gdyż zakres częstotliwości pracy, dokładność oraz ich dobroć nie są zadowalające. Aby uzyskać możliwość pomiaru częstotliwości z dużą precyzją, w dużym zakresie częstotliwości, skonstruowano falomierz z rezonatorem Fabry-Perot ze zwierciadłami sferycznymi (rys. 1). Rezonatory takie są często stosowane w technice fal milimetrovych [2-4].

Falomierz zaprojektowano przyjmując warunek krytyczny $\frac{a^2}{R\lambda} = 1$, gdzie a jest promieniem zwierciadeł rezonatora, R — promieniem krzywizny zwierciadeł, a λ — roboczą długością fali. Warunek ten pozwala ograniczyć występujące w rezonatorze typy drgań do typu podstawowego TEM_{000} oraz pozwala na ustalenie wymiarów geometrycznych. Przyjęto roboczą długość fali $\lambda = 12,540$ mm (23,830 GHz). Zwierciadła, o promieniu krzywizny $R = 70$ mm i średnicy $2a = 60$ mm, wykonano z mosiądzu przez polerowanie. Przy pomocy śruby z gwintem o skoku 1 mm, odległość pomiędzy zwierciadłami rezonatora można zmieniać w granicach od 30 do 80 mm, co pozwala na uzyskanie kilku kolejnych rezonansów. Dokładność odczytu wynosi 0,002 mm, dzięki skali znajdującej się na pokrywie rezonatora. Warunki wolnej przestrzeni zapewnia warstwa tłumiąca mikrofałe, pokrywająca wewnątrz cylindra. Średnicę otworu sprzęgającego $\varnothing = 2,2$ mm dobrano doświadczalnie, starając się zapewnić minimalną grubość ścianek.



Rys. 2. Krzywa zależności mierzonej długości fali od częstotliwości klistronu (linia ciągła) oraz krzywa zależności długości fali w przestrzeni swobodnej od częstotliwości (linia przerywana)

Falomierz posiada dobroć $Q = 13\,000$ przy częstotliwości 23,14 GHz. Parametr ten można zwiększyć przez napylenie powierzchni zwierciadeł warstwą srebra.

Określenie długości fali za pomocą falomierza tego typu polega na pomiarze odległości pomiędzy poszczególnymi maksimami fali stojącej w rezonatorze. Pomiaru dokonuje się odczytując położenia ruchomej części korpusu falomierza, sprzężonej z jednym ze zwierciadeł. Sygnał absorpcji mocy mikrofalowej w przypadku dostrojenia rezonatora do częstotliwości generowanej przez klistron, po detekcji na diodzie mikrofalowej i wzmacnieniu, obserwuje się na mierniku lub oscyloskopie.

Cechowanie falomierza wykonano posługując się liniami inwersyjnymi w widmie amoniaku. Na skutek skupiających własności zwierciadeł, zmierzona długość fali λ_f różni się nieco od długości fali λ w przestrzeni swobodnej. Relację pomiędzy tymi wielkościami można opisać wzorem [5]

$$\lambda = \lambda_f \left[1 + \frac{\lambda_f}{2\pi R} \right]^{-1}.$$

Zmierzone różnice pomiędzy długością fali w falomierzu a długością fali w próżni wynoszą od 0,256 mm dla 29,914 GHz do 0,416 mm dla 22,924 GHz. Obliczone teoretycznie różnice wynoszą odpowiednio 0,231 mm i 0,406 mm. Na rys. 2 przedstawiono wartości długości fali w funkcji częstotliwości (linia ciągła); linię przerywaną wykreślono dla długości fali w próżni.

Autorzy dziękują doc. dr hab. J. Stankowskiemu za zainteresowanie się tą pracą, a mgr S. Gierszałowej i mgr J. Galicy za pomoc w czasie jej wykonywania.

Literatura

- [1] J. Stankowski, S. Smolińska, J. Galica, *Fiz. Diel. i Radiosp.*, **3**, 263 (1966).
- [2] R. W. Zimmerer, *Rev. Sci. Instrum.*, **33**, 858 (1962).
- [3] D. Schilder, *Nachrichtentechnik*, **19**, 292 (1969).
- [4] R. A. Walitow, *Tiechnika submillimetrovych voln*, Moskwa 1969.
- [5] R. W. Zimmerer, *IEEE Trans.*, MTT-11, 371 (1963).

Zbigniew Zboński

Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej

Aparatura do pomiaru ruchliwości nośników prądu w stałych dielektrykach

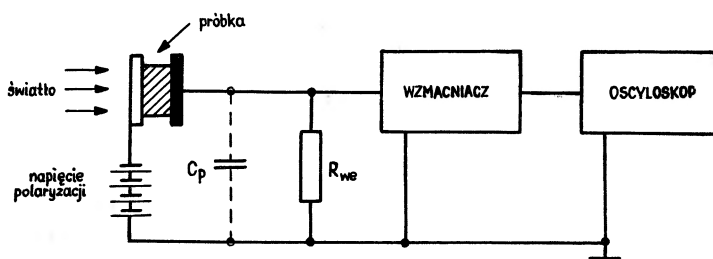
An Experimental Arrangement for the Drift Mobility Measurements in Insulating Solids

Abstract: The experimental technique involved in drift mobility measurements in highly resistive solids is described. A simple method of reduction of the influence of parasitic capacitance as well as other details of the electronic equipment are given.

1. Wstęp

Metoda impulsowa [1] pomiaru ruchliwości nośników prądu w materiałach o dużej szerokości strefy wzbronionej jest źródłem szeregu wiarygodnych informacji, dotyczących mechanizmu transportu i generacji nośników prądu w materiałach o dużej szerokości strefy wzbronionej [2].

Zasadę działania opisanego poniżej układu ilustruje rys. 1.



Rys. 1. Schemat ilustrujący zasadę pomiaru ruchliwości

Płaska próbka badanego dielektryku umieszczona jest pomiędzy elektrodami, z których jedna jest częściowo przepuszczalna dla światła. Elektroda ta jest polaryzowana, np. dodatnio. Wskutek działania krótkotrwałego impulsu świetlnego, silnie absorbowanego przez próbkę, następuje wytworzenie w cienkiej warstwie brzegowej badanego materiału par nośników: dziura — elektron. Dzięki przyłożonemu napięciu nośniki jednego znaku, w tym wypadku

elektrony, zostają zatrzymane i zobojętnione na oświetlanej elektrodzie, natomiast dziury zaczynają swą wędrówkę w kierunku elektrody przeciwnej. Wskutek tego w obwodzie zewnętrznym zostaje wyindukowany prąd, wywołujący na oporniku R spadek napięcia, wzmacniany, a następnie rejestrowany oscylograficznie jako funkcja czasu, który upłynął od momentu wytworzenia nośników. Warstwa ładunku q , położona w odległości x od elektrody oświetlanej,

indukuje na elektrodzie zbierającej ładunek $Q = \frac{qx}{D}$, gdzie D jest grubością próbki. W przy-

padku, gdy można pominąć [3], wpływ wprowadzonego ładunku przestrzennego na wielkość pola elektrycznego panującego wewnątrz próbki, mierzony przez spadek napięcia na oporze R

prąd $i = \frac{dQ}{dt} = \frac{q}{D} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{q\mu F}{D} = \frac{q\mu V}{D^2} = \frac{q}{t_0}$ pozwala na pomiar ruchliwości unoszenia nośników

przy znajomości czasu przelotu t_0 . W powyższym wzorze μ jest ruchliwością nośników, $F = V/D$ — natężeniem pola elektrycznego, V — napięciem polaryzującym próbkę. Czas prze-

lotu nośników $t_0 = \frac{D^2}{\mu V}$, określany jest przez raptowny spadek prądu, spowodowany osiągnię-

ciem elektrody zbierającej przez warstwę nośników prądu. Prostokątny kształt impulsu prądowego, wynikający z powyższego modelu, pomijającego wpływ pułpki i dyfuzji nośników prądu, w rzeczywistości jest na ogół wyraźnie zniekształcony, głównie wskutek wychwytywania nośników prądu przez głębokie pułpki. W obecności głębokich stanów

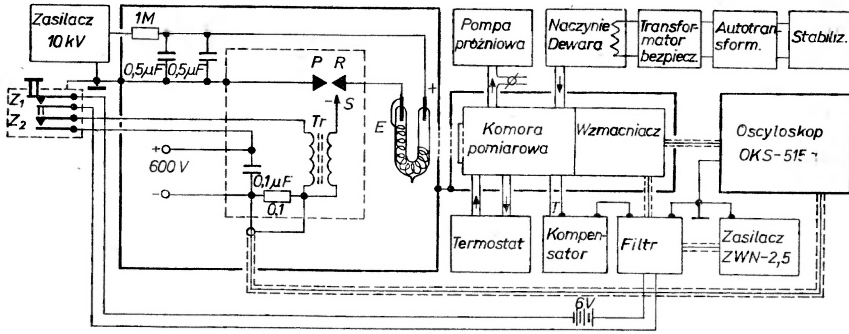
pułpkowych wielkość swobodnego ładunku w czasie opisuje zależność $q(t) = q_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$.

Zależność ta uzewnętrznia się eksponencyjnym zanikiem fotoprądu, pozwalającym na określenie czasu życia nośników τ . Jak widać z tych z konieczności uproszczonych rozważań, pomiary impulsów prądowych dostarczyć mogą cennych informacji o procesie transportu nośników prądu w dielektrykach. Ponadto przez zastosowanie pewnych dodatkowych modyfikacji, jak np. monochromatyzacja wzbudzającego światła lub użycie lasera jako źródła wzbudzania, technikę tę można stosować do badania mechanizmu generacji nośników prądu.

Główną trudnością eksperymentalną w tego typu badaniach jest, obok otrzymania monokrystalicznych próbek odpowiedniej czystości, pomiar bardzo małych prądów przy równoczesnym zapewnieniu odpowiedniej szerokości pasma przenoszenia układu, gwarantującej rejestrację nie zniekształconego impulsu prądowego. Opisany poniżej zestaw pomiarowy został zbudowany w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Wrocławskiej, jako udoskonalona wersja prototypu opracowanego w latach 1966-1968.

2. Konstrukcja

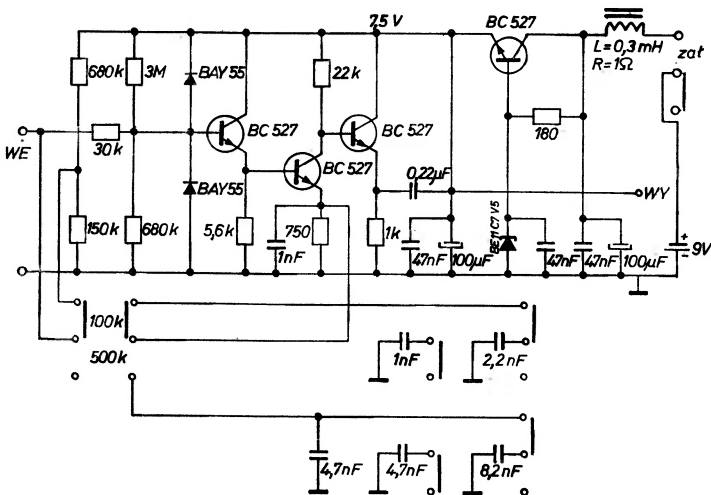
Zasadniczą część aparatury (rys. 2) stanowi komora pomiarowa wraz z przylegającym do niej wzmacniaczem. Składa się ona z dwóch współosiowo umieszczonych walców metalowych. Część przednia zewnętrznego walca zaopatrzona jest w okienko z filtrem, obcinającym promieniowanie o energii większej niż 4,7 eV. Ma to na celu wyeliminowanie prądów powstałych w wyniku emisji elektronów z elektrod pod wpływem krótkofalowej części promieniowania lampy błyskowej. Stalowa osłona zewnętrzna komory pomiarowej stanowi układ próżnioszczelny, spełniając zarazem rolę ekranu elektrycznego oraz izolacji termicznej. Do mosiężnego walca wewnętrznego przylutowane są dwie spiralne rurki mosiężne, wchodzące w skład dwóch niezależnych systemów regulacji temperatury. Pracę w temperaturach wyższych od pokojowej umożliwia wymuszony obieg ogrzewanego w termostacie oleju, niższe temperatury osiągane są dzięki przepływowi zimnych par wrzącego azotu. Gaz ten, po przejściu przez rurkę nawiniętą wokół mosiężnego walca, opływa próbkę umieszczoną w tym walcu i wychodzi na zewnątrz. Temperatura komory pomiarowej ustalona jest przez dobór szybkości odparowywania azotu; szybkość tę określa napięcie pracy grzałki zanurzonej w ciekłym azocie. Komora



Rys. 2. Schemat blokowy aparatury pomiarowej

pomiarowa jest ewakuowana za pomocą rotacyjnej pompy próżniowej, a następnie napełniana gazem obojętnym. Zapobiega to utlenianiu się materiału w wyższych temperaturach oraz kondensacji pary wodnej w temperaturach niższych. Pomiaru temperatury dokonuje się termoparą miedź — konstantan przy użyciu kompensatora prądu stałego KM — 76 a. Układ ten zapewnia ciągłą regulację temperatury w zakresie 200-400°K z dokładnością $\pm 0,5^\circ$.

Źródło impulsu świetlnego stanowi kwarowa lampa błyskowa o wypełnieniu argonowo-azotowym. Układ zapłonowy lampy oraz zasilające ją kondensatory znajdują się w ekranującej skrzyni z blachy stalowej. Ze względu na trudności związane z zapłonem lampy o dużym napięciu samozapłonu: 8-10 kV, zastosowano kombinację dwóch systemów zapłonu lampy: zw. iskiernika (układ iskiernika, umieszczony wewnątrz obudowy aluminiowej, zaznaczony



Rys. 3. Schemat dwuzakresowego wzmacniacza szerokopasmowego z kompensacją pojemności wejściowej

jest na rys. 2 linią przerywaną) oraz dodatkowej elektrody zapłonu lampy *E*, wykonanej z cienkiego drutu nawiniętego wokół lampy i połączonego z elektrodą roboczą *R* iskiernika. Po naładowaniu kondensatorów znajdujących się w obwodzie lampy błyskowej do napięcia

10 kV, inicjacja zapłonu lampy następuje wskutek zwarcia zestyków Z , klucza. Impuls prądu zwarcia, płynący w obwodzie uzwojenia pierwotnego transformatora WN , powoduje wytworzenie wysokiego napięcia ok. 20 kV w uzwojeniu wtórnym i przeskok iskry pomiędzy elektrodą pomocniczą S a elektrodą roboczą R iskiernika, wyzwalając równocześnie podstawę czasu oscyloskopu. Kierunek przepływu prądu w uzwojeniu pierwotnym jest tak dobrany, by przeskok iskry nadawał duży potencjał ujemny elektrodom R i E . Wówczas między elektrodami lampy błyskowej powstaje napięcie rzędu kilkunastu tysięcy volt, powodując natychmiastowy zapłon lampy i rozładowanie się kondensatorów obwodu lampy błyskowej przez przerwę iskrową pomiędzy elektrodami roboczymi R i P . Energia nominalna impulsu świetlnego wynosi 50 J, czas narostu czoła impulsu ok. 2 μ sek, a jego połówkowy czas trwania ok. 10 μ sek.

Wzmocnienia impulsów prądu dokonuje się za pomocą dwuzakresowego wzmacniacza tranzystorowego, którego schemat przedstawia rys. 3.

Istnieje ścisła współzależność pomiędzy szerokością pasma przenoszenia z czułością aparatury. Szerokość pasma przenoszenia określona jest w tym wypadku czynnikiem RC_p , gdzie C_p jest pasywnością pojemnością próbki i doprowadzeń, a R opornością wejściową wzmacniacza. Powiększenie R poprawia stosunek sygnału użytecznego do szumów, zwiększając tym samym czułość prądową układu pomiarowego, jednakże równocześnie zawęża pasmo przenoszenia, co objawia się zmniejszeniem współczynnika wzmocnienia układu dla wyższych częstotliwości. Istotną modyfikacją wprowadzoną w powyższym zestawie pomiarowym jest zastosowanie wzmacniacza z kompensacją szkodliwej pojemności wejściowej. Zasada kompensacji polega na takim zwiększeniu współczynnika wzmocnienia układu dla częstotliwości wyższych, by neutralizował on spadek wzmocnienia wywołany obecnością pojemności pasywniejszej. Osiągnięte to zostało w prosty sposób przez podłączenie kondensatorów korekcyjnych w obwodzie emitera stopnia wzmacniającego. Pojemność korekcyjna jest każdorazowo dostrajana do pojemności próbki, przy wykorzystaniu generatora impulsów prostokątnych. Zastosowanie kompensacji pozwoliło na około trzykrotne poszerzenie pasma przenoszenia, w porównaniu z układem konwencjonalnym. Układ powyższy, dla zakresów odpowiadających opornościom wejściowym 100 k Ω i 500 k Ω , charakteryzują: prąd szumów $i_{sz} = \frac{U_{sz}}{R_{we}}$ oraz czas narostu impulsu τ_N , odpowiadający czasowi osiągnięcia na wyjściu wzmacniacza 0,9 wartości maksymalnej impulsu, w odpowiedzi na sygnał prostokątny.

Zakres I $i_{sz} = 1,5 \cdot 10^{-9}$ A, $\tau_N = 2$ μ sek

Zakres II $i_{sz} = 4 \cdot 10^{-10}$ A, $\tau_N = 10$ μ sek.

Napięcie polaryzujące próbkę dostarczane jest z zasilacza prądu stałego ZWN — 2,5 posiadającego regulację napięcia od ± 300 do ± 2500 V. Może być ono dodatkowo regulowane w zakresie od ± 3 do ± 300 V przez układ potencjometryczny, umieszczony we wspólnej obudowie z miernikiem napięcia polaryzacji oraz z filtrem wyrównującym tętnienia napięcia. Napięcie polaryzacji jest przykładane na próbkę bezpośrednio przed pomiarem za pomocą przełącznika uruchamianego przez zwarcie zestyków Z , klucza — przy zestykach rozwartych obydwie elektrody są uziemione.

Opisany tu prosty układ wzmacniacza nie zapewnia dobrej stabilności termicznej; objawia się to zależnością współczynnika wzmocnienia układu od temperatury pracy wzmacniacza. Wadę tę można w znacznym stopniu wyeliminować stosując nadmuch powietrza. Pewne zastrzeżenia budzić może również czas trwania impulsu świetlnego, zbyt długi dla przeprowadzenia pewnych pomiarów. Czas ten można wydatnie skrócić [4] przez zmniejszenie indukcyjności obwodu lampy błyskowej, związanej głównie z indukcyjnością zastosowanych tutaj kondensatorów. Odmienne rozwiązanie polega na wykorzystaniu lasera do wytwarzania krótkotrwałego impulsu światła polichromatycznego [5]; należy jednakże zaznaczyć, iż energia uzyskanego w ten sposób promieniowania jest znacznie niższa niż energia impulsu pochodzącego z lampy błyskowej.

Autor pragnie wyrazić serdeczne podziękowanie Panu prof. dr Krzysztofowi Pigionowi za wydatną pomoc w trakcie wykonywania niniejszej pracy oraz Panu mgr inż. Henrykowi Pliszki za skonstruowanie wzmacniacza.

Literatura

- [1] R. G. Kepler, *Phys. Rev.*, **119**, 1226 (1960).
- [2] Z. Zboiński, J. Sworakowski, *Postępy Fizyki*, **21**, 713 (1970).
- [3] I. P. Batra, H. Seki, *J. Appl. Phys.*, **41**, 3409 (1970).
- [4] C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, J. W. Boyle, J. R. Riley, *Rev. Sci. Instrum.*, **39**, 1144 (1968).
- [5] W. D. Gill, R. E. MacDonald, D. B. Greene, *Rev. Sci. Instrum.*, **39**, 1114 (1968).

Aniela Wolska

Institut Fizyki Doświadczalnej UW
Warszawa

25-lecie Zakładu Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego

Dnia 10 listopada 1972 r. placówka wymieniona w tytule obchodziła ćwierćwiecze swego istnienia.

Zawiązką dzisiejszego Zakładu Fizyki Ciała Stałego była Katedra Elektroniki i Radiologii, powołana do życia jesienią 1947 z prof. dr Leonardem Sosnowskim jako kierownikiem. Od początku prowadzono tu badania nad półprzewodnikami, a znacznie pogłębiany i z czasem rozszerzony nurt tych prac zachował jednak ciągłość do dziś, niezależnie od nazwy, jaką nadawano prowadzącej pracy jednostce.

Jej ćwierćwiecze zbiegło się z przyznaniem przez Polskie Towarzystwo Fizyczne medalu im. Mariana Smoluchowskiego Kierownikowi placówki Leonardowi Sosnowskiemu.

Obu okazjom poświęcono uroczyste seminarium, które w tradycyjnych godzinach piątkowych skupiło w Dużej Sali Wykładowej Instytutu Fizyki na Hożej uczestników cotygodniowych posiedzeń oraz wielu byłych uczniów Zakładu, rozrzuconych po różnych placówkach badawczych, a także wielu Przyjaciół — fizyków rozmaitej specjalności.

Organizacją uroczystości zajęli się wspólnie pracownicy naukowcy dwu bratnich instytucji — Zakładu na Hożej i Zakładów: Półprzewodników i Spektroskopii Półprzewodników Instytutu Fizyki PAN. Ogólną opiekę nad imprezą wziął na siebie Dyrektor IFD UW, prof. dr Jerzy Pniewski.

Intencją organizatorów było nadać seminarium charakter w miarę możliwości kameralny, koleżeński, wytworzyć swobodną, serdeczną atmosferę. Wydaje się, że ten cel osiągnięto. Wspólnie spędzone godziny nie były pozbawione momentów wzruszających, a także chwil wesołości i humoru.

Program uroczystości obmyślono i zrealizowano w taki sposób, iż stała się ona dniem odświętnym całej warszawskiej szkoły półprzewodników, która wyrosła z naszego Zakładu, a której twórcą jest Leonard Sosnowski.

Seminarium zagał prof. dr Jerzy Pniewski, przewodniczył — prof. dr Wiesław Wardzyński.

Program zawierał następujące punkty:

1. Referat A. Wolskiej *Kartki z dawnej i najnowszej historii Zakładu*
2. Referat prof. dr J. Kołodziejczaka *Pewne aspekty fizyki półprzewodników z wąską przerwą energetyczną*
3. Wręczenie prof. Leonardowi Sosnowskiemu tomu jego prac
4. *Laudatio* prof. dr T. Skalińskiego
5. Wręczenie medalu im. M. Smoluchowskiego Leonardowi Sosnowskiemu przez prof. dr W. Rubinowicza
6. Odpowiedź Leonarda Sosnowskiego.

W referacie 1 i w *Laudatio* położono w szczególności nacisk na sprawę promieniowania Zakładu na zewnątrz, na dynamiczny rozrost szkoły, którą stworzył i na jej wybitne osiągnięcia. Zwrócono uwagę na uznany wkład warszawskiej szkoły półprzewodników w naukę światową.

Zakład na Hożej wykształcił w ciągu ćwierćwiecza około 350 magistrów. Doktoraty uzyskało 44 uczniów Hożej, w tym 19 w Zakładzie UW. Spośród ludzi tu wykształconych 13 uzyskało stopień doktora habilitowanego (docenta), a 4 zostało profesorami. Seminarium prowadzone w Zakładzie skupia co tydzień około 100 do 120 osób z różnych placówek badawczych.

W naukowej części uroczystości jubileuszowej zdołano wyeksponować zaledwie dwa spośród problemów, jakimi zajmuje się środowisko warszawskie. W referacie 1 naszkicowano rozwój badań nad zjawiskami fotoelektrycznymi. Są one przedmiotem zainteresowania Zakładu na Hożej już od roku 1948. Zwieńczeniem tych badań są prace L. Sosnowskiego i B. Orłowskiego z lat 1969-1970 dające ogólną teorię wysokonapięciowego efektu fotowoltaicznego w cienkich warstwach półprzewodnikowych.

Problem półprzewodników o małej przerwie energetycznej, podjęty w referacie 2, stał się niemal przysłowiową specjalnością Warszawy. Podkreślono najistotniejsze elementy teorii, zdające sprawę z nietrywialnych właściwości tej nowej klasy półprzewodników. Zwrócono uwagę na ogólną, poznawczą wagę tych problemów oraz nieoczekiwaną analogię niektórych ich aspektów z niektórymi podstawowymi związkami szczególnej teorii względności.

Ad 3. Tom prac naukowych Leonarda Sosnowskiego ofiarowany Autorowi zawiera 313 stron i 36 publikacji. Na tytułowej stronie zamieszczono dedykację: „Mistrzowi — jego uczniowie“.

Ad 4-5. Tadeusz Skaliński w swym *Laudatio* wskazał na warszawską szkołę półprzewodników jako na największe dzieło laureata i trwały Jego pomnik. Zakończył cytatem: „*Exegit monumentum aere perennius...*“.

Nastąpiła uroczysta chwila wręczenia Leonardowi Sosnowskiemu medalu im. M. Smoluchowskiego. Dokonał tego Prezes PTF prof. dr Wojciech Rubinowicz.

Ad 6. W podziękowaniu swym i przemówieniu Leonard Sosnowski poświęcił główną uwagę swym uczniom, ściślej — swoim licznyim dobrym uczniom, tj. takim, od których Profesor się uczył. Takich odkrywał na wszystkich szczeblach szkolenia, od dyplomantów począwszy.

Referująca te słowa pozwoli sobie dodać, że w jej mniemaniu tajemnicy stymulacji i wzrostu warszawskiej szkoły półprzewodników należy szukać przede wszystkim w dziedzinie psychiki — mianowicie w owym dodatnim sprzężeniu zwrotnym pomiędzy uczniami i mistrzem.

W dniu jubileuszu końcowym akcentem tego sprzężenia była wspólna lampka wina, na którą Gospodarz — prof. dr Jerzy Pniewski — zaprosił wszystkich obecnych.

POSTĘPY FIZYKI
(dwumiesięcznik)

Warunki prenumeraty czasopisma

Institucje państwowe, społeczne, zakłady pracy, szkoły itp. mogą zamówić prenumeratę wyłącznie w miejscowych Oddziałach i Delegaturach RSW „Prasa — Książka — Ruch“.

Prenumeratory indywidualni mogą wpłacać w urzędach pocztowych i u listonoszy lub dokonywać wpłat na konto PKO 4-6-777 RSW „Prasa — Książka — Ruch“, Przedsiębiorstwo Upowszechniania Prasy i Książki, Al. Pokoju 5, 31-548 Kraków w terminie do 10 dnia poprzedzającego okres prenumeraty.

Cena prenumeraty: półrocznie zł 45.—

rocznie zł 90.—

Prenumeratę na zagranicę, która jest o 40% droższa, przyjmuje RSW „Prasa — Książka — Ruch“, Biuro Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych, 00-840 Warszawa, ul. Wronia 23, tel. 20-46-88, konto PKO nr 1-6-100024.

Egzemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w RSW „Prasa — Książka — Ruch“, Przedsiębiorstwo Upowszechniania Prasy i Książki, Al. Pokoju 5, 31-548 Kraków, konto PKO nr 4-6-777.

Bieżące i archiwalne numery można nabywać lub zamówić w księgarniach naukowych „Domu Książki“ oraz w Ośrodku Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych Polskiej Akademii Nauk — Wzorcownia Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, 0-901 Warszawa, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter).

TREŚĆ

W. Wardzyński — Kompleksy ekscytonowe w półprzewodnikach	277
A. Kawski — Badania składu otoczek solwatacyjnych drobin luminezujących	295
Z. Ruziewicz — Quasi-liniowe widma luminescencji i absorpcji wieloatomowych drobin organicznych	311
D. Frąckowiak — Luminescencja w badaniach fotosyntezy	331
A. Wrześcińska — Centra luminescencji a pułapki elektronowe w ZnS i ZnS-Cu	345

NOWA APARATURA

W. Prussak, H. Gierszal — Falomierz z rezonatorem Fabry-Perot pracujący w pasmie mikrofalowym K	357
Z. Zboiński — Aparatura do pomiaru ruchliwości nośników prądu w stałych dielektrykach	361

ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI

A. Wolska — 25-lecie Zakładu Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Doświad- czalnej Uniwersytetu Warszawskiego	367
---	-----

CONTENTS

W. Wardzyński — Bound Exciton Complexes in Semiconductors	277
A. Kawski — Investigations of the Composition of Solvation Shells of Lumines- cence Molecules	295
Z. Ruziewicz — Quasilinear Luminescence and Absorption Spectra of Polyatomic Organic Molecules	311
D. Frąckowiak — The Luminescence in Photosynthesis Research	331
A. Wrześcińska — Relation between the Luminescence Centres in ZnS-Cu and Some Electron Traps	345

LABORATORY EQUIPMENT AND TECHNIQUES

W. Prussak, H. Gierszal — Fabry-Perot Resonator Wavemeter for Microwave K Band	357
Z. Zboiński — An Experimental Arrangement for the Drift Mobility Measur- ements in Insulating Solids	361