

СОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ

53(048)

**НАУЧНАЯ СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ
И АСТРОНОМИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР**

(22—23 января 1975 г.)

22 и 23 января 1975 г. в конференц-зале физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии АН СССР. На сессии были заслушаны доклады:

1. Ф. Г. Басс, С. Я. Брауде, А. И. Калмыков, А. В. Мень, И. Е. Островский, В. В. Пустовойтенко, А. Д. Розенберг, И. М. Фукс. Методы радиолокационных исследований морского волнения (радиоокеанография).

2. А. Е. Башаринов, Л. Ф. Бородин, А. С. Гурвич, М. С. Малкевич, А. М. Шутко. Исследование состояния материковых покровов и экваторий методами СВЧ радиометрии.

3. Ю. М. Чесноков, В. А. Котцов. О выборе спектральной чувствительности оптических систем исследования Земли из космоса.

4. В. В. Богородский и др. Радиолокационное зондирование материковых ледников.

5. Р. И. Персонов. Эффект резкого сужения спектральных полос органических молекул при лазерном возбуждении.

6. Б. А. Волков, Ю. В. Копаев, А. И. Русинов. Взаимосвязь ферромагнитных и структурных превращений.

Ниже публикуется краткое содержание четырех докладов.

551.463.7:621.396.969(048)

Ф. Г. Басс, С. Я. Брауде, А. И. Калмыков, А. В. Мень, И. Е. Островский, В. В. Пустовойтенко, А. Д. Розенберг, И. М. Фукс. Методы радиолокационных исследований морского волнения (радиоокеанография). Явление обратного рассеяния радиоволн поверхностью моря изучено в настоящее время весьма подробно как экспериментально, так и теоретически. Исследования рассеяния в широком диапазоне радиоволн от гектаметров¹ до миллиметров^{2,3}, выполненные в Институте радиофизики и электроники АН УССР, начиная с 1950 г., показали, что это явление имеет избирательный характер — рассеяние определяется спектральной составляющей волнения с волновым числом

$$\kappa_0 = 2k \cos \psi, \quad (1)$$

где $\kappa_0 = 2\pi/\Lambda_0$, Λ_0 — длина морских волн, $k = 2\pi/\lambda$, λ — длина радиоволны, ψ — угол скольжения.

Точное решение задачи дифракции радиоволн на морской поверхности в настоящее время не представляется возможным. Учитывая (1), рассеянное поле может быть рассчитано методом возмущений⁴. Условиями применимости метода являются малая по сравнению с λ высота неровностей и малые углы наклона поверхности, что выполняемо для коротковолнового диапазона. При рассеянии радиоволн СВЧ поверхность моря, как показали эксперименты и расчеты³, может быть представлена в виде суперпозиции ряби и крупных волн, рассеяние от которых рассчитывается методом физической оптики (так называемая двухмасштабная модель).

При этом одна из основных характеристик рассеяния — удельное сечение обратного рассеяния — определяется так:

$$\sigma^0 = 16\pi k^4 B(\psi, \rho, \varepsilon, s) S(\kappa_0), \quad (2)$$

где B — множитель, зависящий от поляризации ρ , диэлектрической проницаемости воды ε и угла наклона крупномасштабной поверхности s , а $S(\kappa_0)$ — пространственный спектр волнения (обычно $S(\kappa_0) \sim \kappa_0^{-4}$).

Из (2) видно, что на малых углах скольжения $\psi < 10^\circ$, при которых работают береговые и корабельные РЛС, изменение σ^0 с углом ψ определяется функцией $B(\psi, \rho, \varepsilon, s)$. Аналитическое выражение для $B(\psi, \rho, \varepsilon, s)$ в общем виде сложно³, но в частном случае горизонтальной поляризации $B(\psi) \sim \sin^4\psi$, что, с учетом влияния крупных волн, проявляется в амплитудной модуляции отраженного сигнала: наклоны крупных волн изменяют локальный угол облучения ряби. Эти эффекты сильно выражены на горизонтальной поляризации при $\psi < 10^\circ$, а на вертикальной поляризации при $\psi < 3^\circ$.

Крупные волны вызывают и частотную модуляцию сигналов, рассеянных рябью. Рябь переносится орбитальной скоростью крупных волн, что приводит к изменению

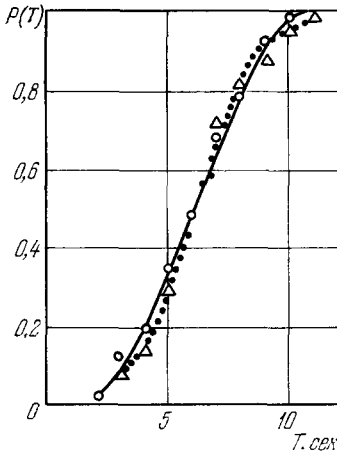


Рис. 1.

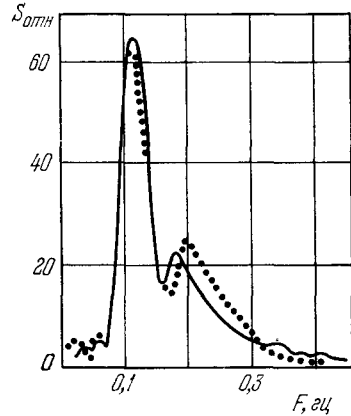


Рис. 2.

доплеровской частоты и ширины амплитудных спектров сигналов, отраженных от разных участков волн. Максимальное изменение частоты наблюдается на вершине и во впадине волн и равно $\Delta F = \pm 4\pi H/\lambda T$, где H и T — высота и период крупных волн; знак «+» соответствует отражению от вершины при наблюдении навстречу волнам³. Таковы основные особенности явления рассеяния.

Исходя из описанных выше физических представлений о процессе рассеяния радиоволн поверхностью моря и учитывая, что связь характеристик рассеяния с параметрами волн однозначна, возможно решение обратной задачи — определение параметров волнения по характеристикам рассеянных поверхностью моря радиолокационных сигналов.

В дека- и гектаметровом диапазонах радиоволн возможно определение:

— степени волнения и скорости ветра у поверхности по измерениям на одной частоте^{1, 6, 7},

— направления движения волн¹,

— распределения высот волн и пространственного спектра по измерениям на нескольких частотах^{1, 8},

— распределения интенсивности волнения на больших акваториях^{1, 8}.

Системы этого диапазона позволяют изучать волнение на больших расстояниях от лоатора (до нескольких тысяч километров), однако характеристики поверхности усредняются по большим площадям.

Использование штатных РЛС СВЧ диапазона позволяет определять:

— распределение периодов волн $P(T)$ ⁹,

— относительные энергетические спектры волн $S(\omega)$ ^{9, 10},

— высоту 90% обеспеченности (по амплитудным характеристикам⁹) или текущую высоту (по фазовым характеристикам¹⁰),

— пространственный спектр волнения $S(\kappa)$ ¹¹,

— спектр орбитальных скоростей¹⁰.

Кроме того, возможно построение карты интенсивности загрязнений поверхности нефтью по степени гашения ряби. Используя различие зависимостей $B(\psi, \rho)$ на разных поляризациях, возможно решение физических задач — изучения распределения высоты ряби на разных участках крупной волны.

Указанные методы реализованы в волноизмерительных приставках к РЛС, разработанных в ИРЭ АН УССР. На рис. 1 и 2 приведены примеры распределений периодов $P(T)$ и относительных энергетических спектров $S_{\text{отн}}(F)$, измеренных в межведомственной экспедиции «Нефтяные Камни-1972» волномером ГОИН ГУГМС (сплошные кривые) и приставкой ИРЭ АН УССР (пунктирные)⁹.

В заключение следует отметить, что двухмасштабная модель взволнованной морской поверхности оказывается эффективной и для больших углов ψ ¹²⁻¹⁵. Это создает принципиальную возможность решения обратной задачи с самолетов и из космоса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиоокеанографические исследования морского волнения. Под ред. С. Я. Брауде, Киев, Изд-во АН УССР, 1962.
2. А. Д. Розенберг, И. А. Островский, А. И. Калмыков, Изв. вузов СССР (Радиофизика) 9, 234 (1966).
3. F. G. Bass, J. M. Fuks, A. I. Kalmykov, J. E. Ostrovsky, A. D. Rosenberberg, IEEE Trans. on Antennas and Propagation AP-16, 554 (1968).
4. Ф. Г. Басс, В. Г. Бочаров, Радиотехн. и электрон. 3, 180 (1958).
5. О. М. Филлипс, Динамика верхнего слоя океана, М., «Мир», 1969.
6. K. Hasselman, Nature 229 (5279), 16 (1974).
7. D. E. Barrick, J. M. Headrick, R. W. Bogle, D. D. Crombie, Proc. IEEE 62, 673 (1974).
8. J. L. Ahearn, S. R. Curley, J. M. Headrick, D. B. Trippa, *ibid.*, p. 681.
9. Б. Д. Замараев, А. И. Калмыков, И. В. Киреев, А. С. Куркин, В. Ю. Левантовский, И. Е. Островский, В. В. Пустовойтенко, А. В. Свечников, в кн. Труды Всесоюзного семинара по неконтактным методам измерения океанографических параметров (Севастополь, 1973), М., Гидрометеоиздат, МО, 1975, стр. 7.
10. А. Д. Розенберг, И. Е. Островский, И. А. Лейкин, В. Г. Русевич, *ibid.*, стр. 74.
11. В. Д. Замараев, А. И. Калмыков, Изв. АН СССР (Физика атмосферы и океана) 5, 724 (1969).
12. А. И. Калмыков, И. Е. Островский, А. Д. Розенберг, И. М. Фукс, Изв. вузов СССР (Радиофизика) 9, 1095 (1966).
13. K. Krishen, J. Geophys. Res. 27, 6528 (1971).
14. J. P. Claasen, H. S. Fung, R. K. Moore, W. J. Pierson, in: 1972 IEEE Intern. Conference on Engineering in the Ocean Environment, Newport, 1972.
15. А. А. Гарнакерьян, К. Л. Афанасьев, В. Т. Лобач, В. В. Тимочов, Метеорол. и гидрол., № 12, 102 (1973).

551.3:621 3.029.6(048)

А. Е. Башаринов, Л. Ф. Бородин, А. С. Гурвич, М. С. Малкевич, А. М. Шутко. Исследование состояния матерковых покровов и акваторий методами СВЧ радиометрии. Наблюдения радиотепловых излучений земных покровов являются средством получения геофизической информации о состоянии на поверхности и в подповерхностном слое.

Первые эксперименты по наблюдению радиотепловых излучений атмосферы и земных покровов были проведены в 50-х годах радиоастрономами В. С. Троицким, Н. М. Цейтливым, Н. Л. Кайдановским, А. Е. Саломоновичем.

Радиотепловая съемка позволяет производить измерения независимо от условий освещенности и состояния облачности.

Измеряемые значения интенсивности (радиояркостной температуры) и степени поляризации радиотеплового излучения зависят от эффективной температуры нагрева и степени черноты излучающих объектов.

Степень черноты, в свою очередь, зависит от диэлектрических свойств материала, шероховатости поверхности и угла наблюдения.

Участки с гладкой поверхностью, удовлетворяющей условиям Рэлея, имеют степень черноты, определяемой по соотношению Киркгофа

$$\kappa = 1 - |R|^2, \quad (1)$$

где R — коэффициент отражения. Так, например, при наклонном зондировании под углом θ на вертикальной поляризации

$$\kappa_B = 1 - \left| \frac{\varepsilon \cos \theta - \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta}}{\varepsilon \cos \theta + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta}} \right|^2. \quad (2)$$

При наклонных углах визирования радиотепловое излучение гладкой поверхности оказывается поляризованным.

Связь степени черноты и коэффициента поляризации используется для определения параметров покровов по данным радиотепловых измерений.

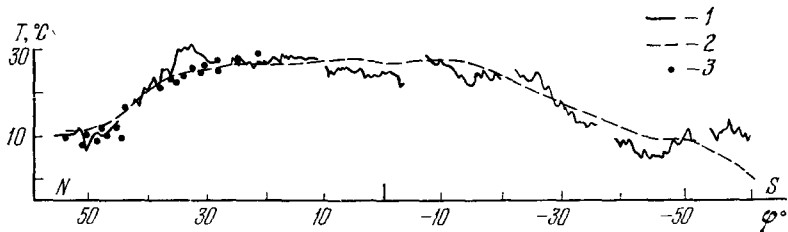


Рис. 1. Сравнительные значения температуры поверхности Атлантического океана. 1 — оценки по радиотепловому излучению («Космос-243», сентябрь 1968 г.), 2 — среднеклиматические значения, 3 — данные корабельных измерений.

Влияние атмосферы при радиотепловой съемке проявляется за счет поглощения излучения подстилающей поверхности и наложения дополнительного излучения атмосферы^{1, 2}.

Проведение одновременных измерений в нескольких участках спектра позволяет разделить вклады излучений подстилающей поверхности и атмосферы и, тем самым, учесть влияние атмосферных искажений.

Радиотепловое излучение акваторий формируется в тонком слое поверхности.

Интенсивность и поляризация радиотеплового излучения зависят от температуры, содержания солей в воде, интенсивности волнения, покрытия поверхности пеной, пленками масла, наличием ледового покрова (температуры, содержания примесей и состояния водной поверхности).

Измерения в нескольких спектральных участках могут быть использованы для радиометрического определения температуры, солености, интенсивности волнения^{1, 3-5}.

Так, в случае спокойной морской поверхности измерения в дециметровом диапазоне позволяют оценить термодинамическую температуру и соленость морской воды^{1, 3, 6}.

На рис. 1 приведены оценки широтных изменений температуры поверхности Атлантического океана с ИСЗ «Космос-234» (1968 г.) по данным измерений интенсивности излучения на волне 8,6 см⁵.

На рис. 2 приведены вариации радиояростной температуры и солености в районе Сивашского перешейка.

Значительные контрасты радиояростной температуры областей открытой воды и ледовых полей позволяют фиксировать границу плавающих льдов⁴⁻⁵. Экспериментально обнаружено в миллиметровом диапазоне различие спектральных характеристик излучения однолетних и многолетних морских льдов, связанное с влиянием эффектов рассеяния на пузырьках воздуха и неоднородностях^{6, 7}.

Ветровое волнение и появление пены и брызг сопровождается возрастанием степени черноты в сантиметровом диапазоне. Приращение интенсивности излучения при изменении скорости ветра имеет монотонную, близкую к линейной зависимость⁴⁻⁶.

Радиотепловое излучение континентальных покровов формируется в слое толщиной от нескольких сантиметров до метров.

Степень черноты континентальных покровов испытывает значительные вариации, обусловленные изменениями диэлектрической проницаемости материала, влиянием формы микро- и макрорельефа местности и экранирующего влияния растительности^{5, 7, 8}.

Возрастание степени увлажнения грунта сопровождается увеличением диэлектрической проницаемости и соответствующим снижением степени черноты (рис. 3).

Для открытых грунтов крутизна яркостно-влажностной зависимости составляет 2—3 град/%. Влияние растительного покрова оказывает возрастающее при укорочении длины волны экранирующее действие. Наличие густого растительного покрова может полностью экранировать излучение подстилающего слоя грунта.

Благодаря проникающей способности радиоволн радиометрические измерения в дециметровом диапазоне оказываются чувствительными к обнаружению грунтовых

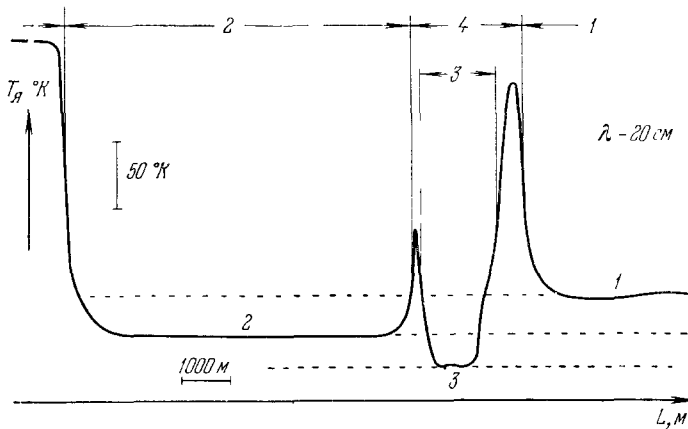


Рис. 2. Вариации радиоярких температур излучения водоемов с различной соленостью⁶.

1 — Азовское море (соленость 13‰ — 15‰), 2 — озеро Сиваш (соленость около 100‰), 3 — Солонное озеро на Арабатской стрелке (соленость около 200‰), 4 — Арабатская стрелка.

вод на метровых глубинах⁶. При измерениях в районе Арабатской стрелки (Крым) получены профили радиоярких температур грунта на волнах 3,4; 10 и 20 см. Понижение радиояркой температуры грунта на волнах 10 и 20 см обусловлено влиянием грунтовых вод, располагающихся на небольших глубинах.

Радиотепловое излучение ледовых покровов и снега формируется в сравнительно толстом слое, заметное влияние в этом слое оказывает слоистый характер ледового покрова и неоднородности структуры, вызывающие эффект объемного рассеяния.

При наблюдениях радиотеплового излучения Земли с ИСЗ в районах высоких широт было обнаружено anomalно низкое значение радиоизлучения материковых и шельфовых ледников Антарктиды и Гренландии⁶. Количественное объяснение этих аномалий было дано в⁹ на основе корреляционной теории излучения, в которой учитывалось рассеяние на случайных неоднородностях диэлектрической проницаемости ледников.

Радиотепловая съемка позволяет зарегистрировать изменения температуры нагрева участков грунтов, связанные с сезонными и климатическими изменениями, проявлением геотермальной активности и локальным нагревом поверхности^{6, 10}.

В случае однородных покровов (пустыни и полупустыни) выявлены регулярные широтные вариации радиояркой температуры, связанные с изменением среднемесячной температуры в приземном воздушном слое^{5, 6, 11}.

Влияние рельефа местности наблюдалось при пролете над горными районами, где было отмечено снижение радиояркости, обусловленное понижением температуры участков, находящихся на значительной высоте над уровнем моря^{5, 6}.

В 1973—1974 гг. на борту самолета зарегистрированы радиояркие контрасты, вызванные проявлением очагов геотермальной активности в районе Камчатки. Проведение измерений в нескольких участках спектра позволяет получить оценки величины геотермального градиента и интенсивности источника нагрева.

Очаги локального нагрева, вызванные лесными пожарами и пожарами на торфопеработках, обнаруживаются при радиотепловой съемке в условиях облачности и дымовой пелены.

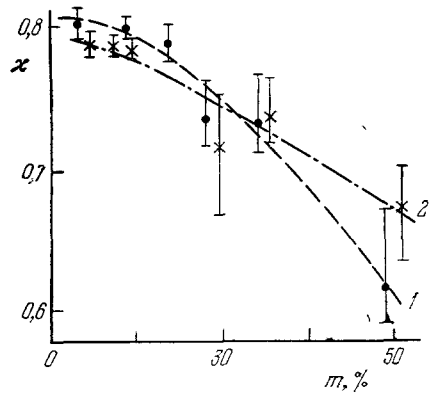


Рис. 3. Экспериментальные зависимости степени черноты от влажности для открытых грунтов (измерения с самолета, Крым, 1973 г.)⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Башаринов, С. Т. Егоров, М. А. Колосов, Б. Г. Кутуза, Тр. ГАО, вып. 222, 153 (1968).
2. К. С. Шифрин, Ю. И. Рабинович, Г. Г. Щукин, *ibid.*, стр. 5; М. С. Малкевич, Оптические исследования атмосферы со спутников, М., «Наука», 1973.
3. А. С. Гурвич, С. Т. Егоров, Изв. АН СССР (Физика атмосферы и океана) 2, 305 (1966).
4. W. Nordberg, J. Conaway, P. Thaddeus, *Quart. J. Meteor. Soc.* 95, 54 (1968).
5. А. Е. Башаринов, А. С. Гурвич, Л. Т. Тучков, К. С. Шифрин, Изв. АН СССР (Физика атмосферы и океана) 6, 366 (1970).
6. А. Е. Башаринов, А. С. Гурвич, С. Т. Егоров, Радиои兹лучение Земли как планеты, М., «Наука», 1974.
7. P. Gloersen, W. Nordberg, et al., *J. Geophys. Res.* 78, 3564 (1973).
8. К. Я. Кондратьев, *Метеорол. и гидрол.*, № 4, 3 (1969); D. Staelin, *Proc. IEEE* 57, 427 (1969); R. Moore et al., in.: *Proc. of 11th Intern. Symposium on Remote Sensing of Environment*, Ann Arbor, 1974, p. 189.
9. А. С. Гурвич, В. И. Калинин, Д. Т. Матвеев, Изв. АН СССР (Физика атмосферы и океана) 9, 1247 (1973).
10. К. Я. Кондратьев, В. В. Мелентьев, Ю. И. Рабинович, Е. М. Шулгина, *Водн. ресурсы* 8 (2), 58 (1973).
11. D. Staelin et al., *Science* 182, 1339 (1973).

535.853(048)

Ю. М. Чесноков, В. А. Котцов. О выборе спектральной чувствительности оптических систем исследования Земли из космоса. Спектральные яркости элементов природных ландшафтов Земли являются их опознавательными признаками. Выбор спектральной чувствительности съёмочной системы определяет использование спектральных различий снимаемых объектов, при условии их пространственного разрешения.

Технические трудности ограничивают потенциальные возможности оптических систем по спектральному и пространственному разрешению, поэтому возникает задача оптимизации параметров. Съёмочную систему рассматриваем как аналоговое устройство, производящее интегральные преобразования поля оптических характеристик объектов. Оценивая получаемое изображение в величинах яркостей объектов, можем рассматривать действие съёмочной системы в рамках линейной теории.

При выполнении условий пространственного разрешения, оптимизация спектральной чувствительности съёмочной системы может быть выполнена на основе анализа априорных данных об объектах съёмки для заданного критерия оптимальности. Введём для этого понятие пространства объектов. Оно однозначно характеризует объект для заданного диапазона длин волн и, в общем случае, является гильбертовым. Каждый из объектов ландшафта представлен в пространстве объектов вектором, положение которого задается распределением яркости по спектру, а норма — величиной интегральной яркости в заданном диапазоне спектра.

Построение множества изображений заключается в отображении конечного числа снимаемых объектов, представленных в бесконечномерном пространстве, на конечномерное пространство изображений. Каждое изображение формируется скалярным произведением. При единичной чувствительности съёмочной системы смысл получения изображения заключается в проектировании вектора, характеризующего объект съёмки, на вектор спектральной чувствительности съёмочной системы. Число независимых каналов съёмочной системы определяет размерность пространства изображений.

Выбор спектральной характеристики съёмочной системы производим на основе критерия оптимальности. Такие критерии могут быть различны, исходя из характера решаемых задач¹. В частности, для выявления объекта на фоне, под условием максимума соотношения сигнал/шум, необходимо производить отображение на вектор, коллинеарный вектору разности объектов.

Учитывая разнообразие природных объектов и многоцелевой характер использования результатов съёмки из космоса, выберем критерий оптимизации в статистическом смысле. Найдём спектральные характеристики съёмочной системы для отображения максимальных различий минимальным числом каналов. Из общности постановки задачи вытекает критерий максимума дисперсии яркости, а результаты в разных каналах должны выдавать разную информацию. В качестве решения для выбора спек-

тральной чувствительности съемочной системы, в смысле дисперсии яркости получаемых изображений, может быть использовано разложение Карунена — Лозва².

Набор объектов, составляющий каждый из типов ландшафтов, ограничен, а действие множества различных факторов позволяет считать спектральную яркость каждого из объектов реализацией случайного процесса. После учета математического ожидания спектральной яркости ансамбля объектов разложение Карунена — Лозва позволяет получить оптимальный конечномерный базис для представления ансамбля объектов. Норма ошибки для представления отдельных реализаций, усреднения по ансамблю объектов будет минимальна. Геометрически разложение можно представить как последовательное нахождение векторов в направлении максимальной дисперсии, попарно ортогональных. Аппаратурные и методические погрешности задают реализуемую норму ошибки и ограничивают требуемое число каналов.

Априорная оптимизация требует знания спектральной яркости объектов в условиях съемки. Изученность оптических характеристик объектов пока недостаточна для окончательного решения задачи. На территории нашей страны было получено около 2000 спектральных характеристик объектов природных ландшафтов, пригодных для выбора съемочных систем, в то время как одна только флора СССР насчитывает около 15 000 видов растений. Для совместного анализа нами использовались лишь данные, полученные одним прибором в методически сопоставимых условиях. В расчетах использована средняя стандартная атмосфера.

Для выбора спектральных характеристик на ЭВМ были проанализированы различные ансамбли природных объектов. Среди них ансамбли: различных классов природных объектов, важнейших породообразующих минералов, сельскохозяйственных угодий, лиственных пород леса в разных фазах вегетации и т. п. Дисперсия быстро падает, что позволяет ограничиться 3—5 членами разложения. Совместный анализ результатов показал, что функции спектральной чувствительности имеют достаточно плавную форму с изменением знака и требуют кусочной реализации зонами шириной 60—100 м. Форма и положение зон различно в разных ансамблях. Большие дисперсии соответствуют широкие зоны. Подобные ансамбли объектов для разных ландшафтов дают подобные базисные функции. В разных ансамблях есть функции, имеющие типичный вид и характеризующие факторную зависимость.

Учитывая статистический характер выбора, произведена совместная оценка результатов, для удовлетворения различным задачам, представленным разными исходными ансамблями. Вариант съемочной системы с кусочной реализацией путем многозонального фотографирования был осуществлен на корабле «Союз-12» и «Союз-13». Апостериорная оптимизация, методом главных компонент для комбинаций зон фотографирования, дает сравнимый результат по положению и изменению знака зон. Разным ландшафтам на снимках соответствуют разные оптимальные комбинации зон, но подобные ландшафты дают устойчивую комбинацию зон. Недостаточный учет реальной атмосферы, различие априорных и апостериорных ансамблей и возможности технической реализации не позволяют требовать полной идентичности результатов. Фотометрическая оценка позволила установить двукратное увеличение дисперсии яркости в синтезируемом изображении.

Задача оптимизации параметров оптических систем исследования Земли требует широкого изучения оптических характеристик природных объектов и выбора обоснованных критериев. Работа в этом направлении приведет к созданию управляемых съемочных систем с большим сжатием информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Харкевич, Избранные труды, т. 3, М., «Наука», 1973.
2. Л. Е. Френкс, Теория сигналов, М., «Сов. радио», 1974.

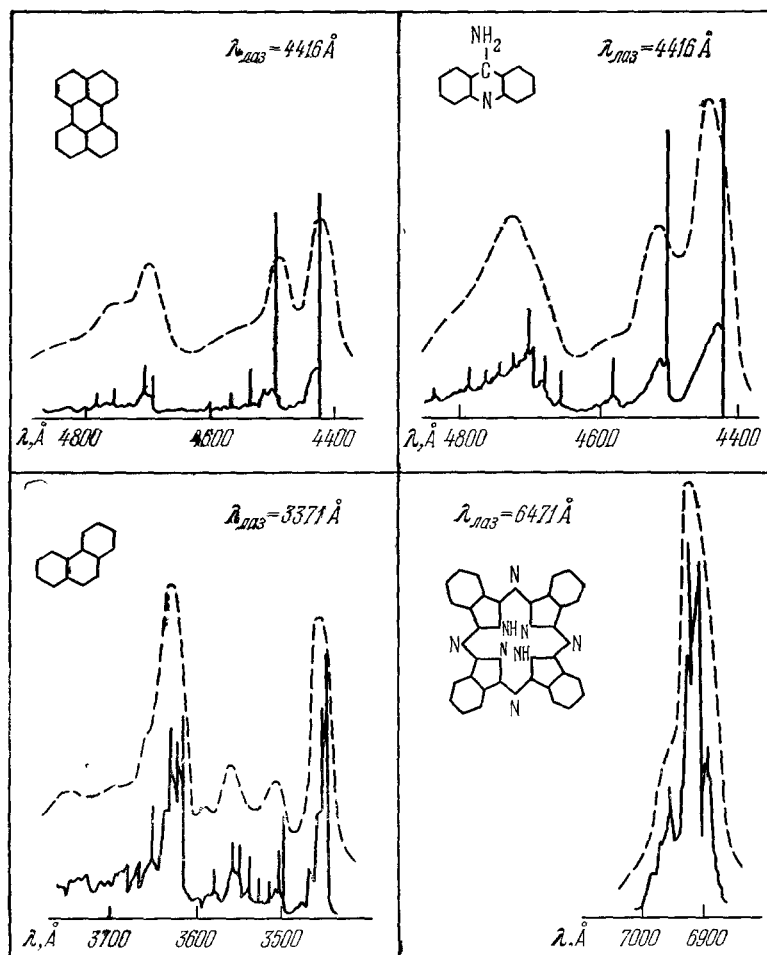
535.33.333(048)

Р. И. Персонов. Эффект резкого сужения спектральных полос органических молекул при лазерном возбуждении. 1. Известно, что электронно-колебательные спектры многоатомных органических молекул в растворах, как правило, размыты и состоят из одной или нескольких широких полос (шириной сотни см^{-1}). Вопрос о том, какова природа размытости этих спектров, имеет принципиальное теоретическое и прикладное значение. Важно понять: обусловлена ли размытость спектра уширением внутримолекулярных уровней или взаимодействием с окружающей средой? Имеют ли широкие полосы неразрешенную внутреннюю структуру? Может ли эта структура быть выявлена каким-либо способом?

В 1952 г. Шюльским, Ильиной и Климовой¹ было обнаружено, что в определенном типе растворителей (в закристаллизованных короткоцепочечных *n*-парафинах) при низких температурах многие органические соединения дают спектры люминес-

сценции и поглощения, состоящие вместо размытых полос из большого числа узких линий (шириной несколько см^{-1}). Узкие линии в квазилинейчатых спектрах Шпольского соответствуют вибранным переходам в примесных молекулах, при которых колебательное состояние *n*-парафиновой матрицы не изменяется². Эти бесфононные линии (БФЛ) сопровождаются широкими фонными крыльями (ФК) и могут рассматриваться как оптические аналоги резонансных мессбауэровских γ -линий (так же, как это делается в случае других смешанных органических и неорганических кристаллов³).

Однако возможность получения квазилинейчатых спектров в специфически подбираемых *n*-парафиновых матрицах не снимает общей проблемы происхождения размытых спектров в произвольных растворителях, в которых полосы обычно остаются размытыми вплоть до гелиевых температур. Предметом настоящего доклада являются результаты экспериментальных исследований этой проблемы (проводимых в течение последних лет в Лаборатории электронных спектров Института спектроскопии АН СССР). В их основе лежит обнаруженное явление возникновения тонкой структуры в спектрах флуоресценции сложных молекул в замороженных растворах при монохроматическом лазерном возбуждении^{4а}.



2. На ряде ароматических углеводородов, порфиринов и красителей было установлено⁴, что при переходе от обычных способов возбуждения люминесценции (ртутные и ксеноновые лампы) к возбуждению узкими ($\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$) линиями газовых лазеров в области 0—0-перехода (и нижайших вибранных переходов) и при достаточно низкой температуре спектр испускания претерпевает резкую трансформацию: вместо нескольких размытых полос он состоит из большого числа узких линий. Ширина

наиболее узких линий составляет несколько десятых долей см^{-1} . В качестве примера на рисунке приведены участки спектров флуоресценции растворов четырех шестивалентных ионов (три первых в этаноле, четвертое в парафиновом масле) при возбуждении широкополосными источниками (пунктир) и лазерном возбуждении (сплошные линии) при $4,2^\circ\text{K}$ ^{4б, в, 5}. Эффект возникновения тонкой структуры спектра при лазерном возбуждении наблюдается в самых разнообразных растворителях (кристаллических и стеклообразных, полярных и неполярных). Анализ показывает, что узкие БФЛ соответствуют электронно-колебательным переходам в молекулах растворенного вещества, а форма сопровождающих их ФК в основном специфична для данного растворителя.

С повышением температуры интенсивность БФЛ убывает и тонкая структура спектра исчезает. В случае примеров на рисунке БФЛ почти полностью исчезают при нагревании образцов до $40\text{--}50^\circ\text{K}$.

Анализ экспериментальных результатов приводит к следующей схеме формирования широких спектральных полос. При достаточно низкой температуре в области 0—0 перехода (и любого вибронного перехода) у каждой примесной молекулы имеется как узкая интенсивная БФЛ, так и сопровождающее ее сравнительно широкое ФК (с длинноволновой стороны от БФЛ в испускании, и с коротковолновой — в поглощении). Различия в локальных условиях для разных примесных молекул приводят к разбросу в положениях соответствующих БФЛ и ФК (неоднородное уширение). При этом ширина БФЛ мала, а ширина ФК сравнима с максимальной величиной указанного разброса. Вследствие этого БФЛ, принадлежащие разным центрам, перекрываются в меньшей степени, чем ФК. Поэтому при сложении оптических полос многих центров суммарная пиковая интенсивность БФЛ растет существенно медленнее, чем суммарная пиковая интенсивность сильно перекрывающихся ФК. Хотя у каждого отдельного примесного центра интенсивность БФЛ в максимуме может существенно превышать интенсивность в максимуме ФК, при сложении многих оптических полос такого рода возникает широкая бесструктурная полоса. В общем случае эта полоса может включать в себя несколько близко лежащих вибронных переходов. При возбуждении флуоресценции линией лазера главным образом затрагиваются те центры, у которых длина волны БФЛ совпадает с длиной волны излучения лазера. Поэтому именно эти примесные центры флуоресцируют наиболее интенсивно и спектр приобретает тонкую структуру.

3. Спектр флуоресценции обладает наибольшей резкостью при возбуждении в области 0—0-перехода ⁵. При значительном увеличении частоты возбуждающей линии спектр размывается. Это обусловлено тем, что высокие вибронные уровни существенно шире чисто электронных, поэтому лазерное возбуждение здесь затрагивает большее число центров и неоднородное уширение устраняется в меньшей степени.

При монохроматическом возбуждении в области не слишком высоких вибронных переходов (когда спектр еще является линейчатым) детальная структура спектра существенно зависит от $\lambda_{\text{лаз}}$. Это связано с наличием ряда частот колебаний примесных молекул в возбужденном состоянии, разность между которыми меньше величины неоднородного уширения. Из анализа этой структуры можно по спектру флуоресценции определять частоты колебаний молекул не только в основном, но и в возбужденном электронном состоянии ⁵.

4. В обсуждаемых исследованиях экспериментально показана возможность выявления тонкой структуры и в размытых спектрах поглощения на основе измерений спектров возбуждения для узких интервалов полосы флуоресценции ^{4б, 6}.

5. В процессе экспериментов с лазерным возбуждением обнаружен эффект «выжигания» примесных центров под действием лазерного облучения. Этот обратимый процесс приводит к появлению узких (шириной менее 1 см^{-1}) стабильных «щелей» в широкополосных спектрах поглощения ^{7а}. Этот процесс носит одnofотонный характер и может быть связан с «переориентацией» примесных молекул в матрице в результате электронного перехода ^{7б}.

6. Таким образом, проведенные исследования показывают, что размытые полосы в спектрах замороженных растворов имеют скрытую структуру. При низких температурах они включают в себя интенсивные БФЛ и сопровождающие их ФК, но неоднородное уширение «размывает» картину. В общем случае каждая размытая полоса охватывает несколько вибронных переходов. При селективном монохроматическом возбуждении в соответствующей области спектра поглощения тонкая структура спектра может быть выявлена.

Вопрос о том, насколько общими являются установленные закономерности, требует дальнейших систематических исследований. Однако уже сейчас можно утверждать, что они имеют место для молекул разных классов и в разнообразных кристаллических и стеклообразных растворителях. (Заметим, что некоторые из рассмотренных результатов уже подтверждены экспериментами в других лабораториях ⁸.) Возникновение тонкой структуры спектров при селективном возбуждении, на наш взгляд, открывает новые возможности для изучения межмолекулярных взаимодействий в растворах (в частности, электрон-фононного взаимодействия примесь-матрица, а также

характеристик фоновного спектра разнообразных матриц), для исследования спектроскопических проявлений внутримолекулярных электронных и колебательных релаксаций (например, по ширине линий, которая при подходящем лазерном возбуждении уже в значительной мере определяется этими процессами), для детального количественного анализа основных закономерностей люминесценции сложных молекул и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова, ДАН СССР 87, 935 (1962); Э. В. Шпольский, УФН 77, 321 (1962); 80, 255 (1963).
 2. К. К. Ребане, В. В. Хижняков, Опт. и спектр. 14, 362, 491 (1963); Р. И. Персонов, УФН 107, 329 (1972); И. С. Осадько, Р. И. Персонов, Э. В. Шпольский, Изв. АН СССР, сер. физ. 37, 540 (1973); J. Luminescence 6, 369 (1973).
 3. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, М., «Мир», 1968, гл. 8.
 4. а) Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская, Письма ЖЭТФ 15, 609 (1972); Optics Comm. 6, 169 (1972); б) Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская, Б. М. Харламов, ЖЭТФ 65, 1825 (1973); в) Л. А. Вуковская, Р. И. Персонов, В. М. Харламов, Chem. Phys. Lett. 27, 80 (1974).
 5. R. I. Personov, E. I. Al'shits, *ibid.* 33, 85 (1975); Е. И. Альшиц, Р. И. Персонов, А. М. Пындык, В. И. Стогов, Опт. и спектр. 39, 274 (1975).
 6. R. I. Personov, V. M. Kharlamov, Optics Comm. 7, 417 (1973).
 7. а) В. М. Харламов, Р. И. Персонов, Л. А. Вуковская, *ibid.* 12, 191 (1974); б) В. М. Харламов, Р. И. Персонов, Л. А. Быковская, Опт. и спектр. 39, 240 (1975).
 8. Р. А. Авармаа, Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-матем. 23, 93 (1974); R. A. Auergbach, R. R. Birge, В. E. Kohler, in: 19th Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy (Columbus, Ohio, June 10—14), Ohio State University. Abstracts, 1974, p. 38.
-