

и представляет собой сложную зависимость. Так как пленение на резонансных переходах $3p^6-5s$, $3p^6-6s$ и на исследуемом $4p-4s$ по-разному зависит от давления, отношение величин основного и каскадного сигналов Ханле также является функцией последнего.

Появление узкого резонанса исследуемого сигнала в области малых давлений приводит к сдвигу экстремума, соответствующего широкому резонансу интерференционного сигнала. Знак каскадной составляющей сигнала Ханле на исследуемых $2p_4$ -уровнях может совпадать или быть противоположным знаку широкого резонанса. Это приводит к различному виду зависимости ширины сигнала при малых давлениях (см. рисунок, а, в).

Ввиду того что сигнал Ханле при возбуждении атомов аргона в плазме положительного столба разряда искажен столкновениями, пленением излучения и каскадными переходами с верхних уровней, измерение времен жизни $3p^54p$ -уровней усложнено, и для их достоверного определения необходимо исключить указанные источники систематических ошибок. В наших экспериментах это удалось сделать только для $2p_4$ -уровня. Полученное нами значение $\tau(2p_4) = (32 \pm 3)$ нсек. ($g_J = 0.819$ из [5]) хорошо согласуется с известными в литературе [6].

В излучении спектральной линии $\lambda = 7504 \text{ \AA}$ (верхнее состояние атома $3p^54p^1S_0$) наблюдался сигнал скрытого выстраивания, с помощью которого определено радиационное время жизни резонансного 1P_1 -уровня аргона $\tau(^1P_1) = (1.8 \pm 0.4)$ нсек. методом, описанным в [7].

Литература

- [1] Х. Каллас, М. Чайка. Опт. и спектр., 27, 694, 1969.
- [2] C. G. Carrington, A. Corneu. Opt. Commun., 1, 115, 1969.
- [3] С. Казанцев, А. Кислинг, М. Чайка. Опт. и спектр., 34, 1227, 1973.
- [4] В. Десомпс, М. Дюмонт. С. R. Acad. Sci., 266, B1271, 1968.
- [5] С. Мооре. Atomic Energy Levels. USDS NBS c. 469, 1, 1949.
- [6] J. Z. Klose. J. Opt. Soc. Am., 57, 1242, 1967.
- [7] С. Казанцев, М. Чайка. Опт. и спектр., 31, 510, 1971.

Поступило в Редакцию 3 июля 1973 г.

УДК 539.194 : 548.0.096

ТЕМПЕРАТУРНОЕ СМЕЩЕНИЕ И УШИРЕНИЕ УРОВНЕЙ ИОНА Nd^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $CaWO_4$, $CaMoO_4$ И $PbMoO_4$

В. И. Бончковский, Б. И. Минков,
С. А. Сазонова и Б. С. Скоробогатов

В настоящей работе проведено сравнительное исследование температурного уширения и смещения уровней иона Nd^{3+} в трех кристаллах со структурой шеелита $CaWO_4$, $CaMoO_4$ и $PbMoO_4$.

На рис. 1 приведены температурные зависимости однородной ширины линии поглощения с основного уровня z_1 на уровень $^2P_{1/2}$. Однородная ширина выделялась из экспериментальной методом, описанным в [1, 2]. Температурное уширение этой линии в $CaWO_4$ определяется уширением уровня z_1 за счет прямых процессов [2]. Анализ кривой рис. 1, б показывает, что то же справедливо и для $CaMoO_4$. Ход кривой для $PbMoO_4$ (рис. 1, в) указывает на существование некоторого сверхлинейного вклада. Более сильная температурная зависимость ширины для рассматриваемых молибдатов по сравнению с $CaWO_4$ качественно соответствует различию констант орбаховского процесса, найденных по данным ЭПР [3] ($5.1 \cdot 10^{11}$ сек.⁻¹ для $CaMoO_4$ и $4.4 \cdot 10^{11}$ сек.⁻¹ для $PbMoO_4$ против $8.7 \cdot 10^{10}$ сек.⁻¹ для $CaWO_4$). Провести количественную интерпретацию вкладов за счет прямых процессов невозможно из-за отсутствия данных о реальных фононных спектрах шеелитов [4].

На рис. 2 показаны экспериментальные кривые температурного смещения линий $z_1 \rightarrow ^2P_{1/2}$ и $z_1 \rightarrow R_1$ (R_1 — нижний уровень терма $^4F_{3/2}$). С повышением температуры обе линии смещаются в длинноволновую сторону. Смещение линии $z_1 \rightarrow ^2P_{1/2}$ в основном определяется смещением уровня $^2P_{1/2}$ [5]. Поскольку этот уровень является изолированным [2], его смещение происходит в результате нерезонансных процессов. Из формул, приведенных в работе [6], нетрудно увидеть, что температурное смещение изолированного уровня описывается выражением

$$\Delta E_j = \frac{3k^4}{2\pi^2 \hbar^3 \rho v^5} \left(\langle A_j | D | A_j \rangle + \sum_k \frac{| \langle A_k | C | A_j \rangle |^2}{E_{jk}} \right) T^4 \xi_3(\theta/T), \quad (1)$$

где ρ — плотность кристалла, v — средняя скорость звука в кристалле, $\langle A_j | D | A_j \rangle + \sum_k \frac{|\langle A_k | C | A_j \rangle|}{E_{jk}} \equiv M$ — диагональный матричный элемент квадратичного по смещениям члена ион-фононного взаимодействия, $\xi_3(\theta/T) \equiv \int_0^{\theta/T} x^3 dx / (e^x - 1)$, θ — эффективная температура Дебая. Для PbMoO_4 $\theta = 220^\circ \text{K}$, для CaWO_4 — 250°K [7]. Эффек-

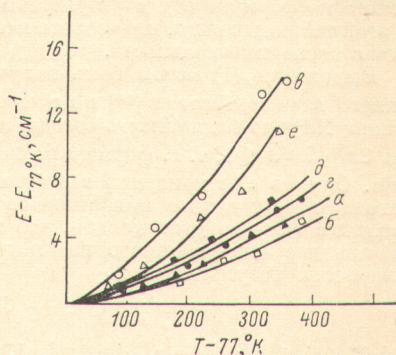
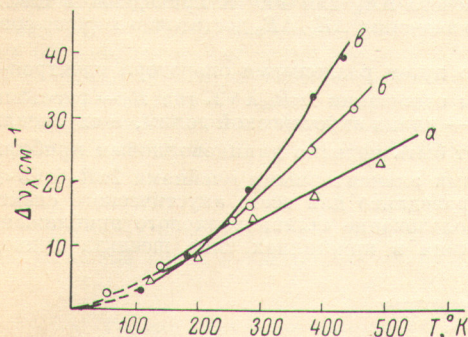


Рис. 1. Кривые температурной зависимости однородной ширины линии, связанной с переходом $z_1 \rightarrow {}^2P_{1/2}$.
а — CaWO_4 , б — CaMoO_4 , в — PbMoO_4 .

Рис. 2. Экспериментальные кривые температурного смещения линий.

а, б, в — линии, связанные с переходом $z_1 \rightarrow {}^2P_{1/2}$ в CaWO_4 , CaMoO_4 и PbMoO_4 соответственно; г, д, е — линии, связанные с переходом $z_1 \rightarrow R_1$ в CaWO_4 , CaMoO_4 и PbMoO_4 соответственно.

тивная температура Дебая для CaMoO_4 , рассчитанная с использованием данных, приведенных в [7, 8], равна 315°K .

Оценим соотношение смещений уровней в рассматриваемом ряду. Из (1) следует, что для изолированного уровня

$$\frac{\Delta E_i}{\Delta E_0} = \frac{M_i \rho_0 v_0^5 \xi_3(\theta_i/T)}{M_0 \rho_i v_i^5 \xi_3(\theta_0/T)}, \quad (2)$$

где индекс «0» относится к CaWO_4 , а индекс «i» принимает значения 1 и 2 для CaMoO_4 и PbMoO_4 соответственно. Согласно [7], матричные элементы ион-фононного взаимодействия в ряду шеелитов изменяются слабо. Поэтому будем считать $M_i/M_0 \approx 1$. Значения ρ , v и θ , использованные при расчете, приведены в табл. 1.

Отсутствие заметного вклада прямых резонансных процессов между уровнями термина ${}^4F_{3/2}$, экспериментально проявляющееся в отсутствие температурного «расталкивания» этих уровней, позволяет описывать выражением (1) смещение не только уровня ${}^2P_{1/2}$, но и уровня R_1 . Теоретические значения $\Delta E_i/\Delta E_0$ для 400°K приведены в табл. 2.

Экспериментально наблюдаемое смещение ΔE_0 состоит из смещения за счет ион-фононного взаимодействия ΔE_ϕ и смещения, вызванного ослаблением статического кристаллического поля при температурном расширении кристалла ΔE_p , причем как для уровня z_1 , так и для уровня R_1 эти вклады имеют разные знаки [5]. Для определения ΔE_ϕ следует также ввести поправку на смещение уровня z_1 относительно центра

Таблица 1

	ρ , г/см ³	v , см/сек.	θ , °K
CaWO_4	6.12	$2.63 \cdot 10^5$	250
CaMoO_4	4.50	$3.33 \cdot 10^5$	315
PbMoO_4	6.87	$2.20 \cdot 10^5$	220

Таблица 2

	$\Delta E_i/\Delta E_0$, теория	$\frac{1}{5} \Delta E_{z_1}$	${}^2P_{1/2}$				${}^4F_{3/2}$			
			ΔE_0	ΔE_p	ΔE_ϕ	$(\Delta E_i/\Delta E_0)_\phi$	ΔE_0	ΔE_p	ΔE_ϕ	$(\Delta E_i/\Delta E_0)_\phi$
CaWO_4	1	3.2	4.5	9	10.3	1	5.0	3.6	5.4	1
CaMoO_4	0.8	2.6	3.7	7.6	8.7	0.8	5.4	3.2	6.0	1.1
PbMoO_4	1.6	3.8	12.2	9	17.4	1.7	10.0	6.5	12.7	2.3

Примечание. Величины смещений выражены в обратных сантиметрах.

тяжести нижнего терма. Из уровней терма $4I_{9/2}$ существенное температурное смещение ΔE_{z_5} претерпевает лишь верхний уровень z_5 , так что на основании [5] можно записать

$$\Delta E_{\phi} = \Delta E_9 + \Delta E_p - \frac{1}{5} \Delta E_{z_5}. \quad (3)$$

Зная коэффициенты температурного расширения для CaWO_4 , CaMoO_4 и PbMoO_4 [9], можно оценить ΔE_p , пользуясь приемом, описанным в [5]. Данные, необходимые для расчета по формуле (3), и результаты расчета ΔE_{ϕ} для 400°K приведены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что теоретические значения $\Delta E_{\phi}/\Delta E_0$ достаточно хорошо совпадают с экспериментальными.

Выражение (1) может быть получено путем разложения оператора электрон-фононного взаимодействия [10] по степеням отношения $2\pi R_0/\lambda\sqrt{3}$, где R_0 — расстояние от иона Nd^{3+} до ближайшего соседа, а λ — длина акустической волны, и справедливо при $2\pi R_0/\lambda\sqrt{3} \ll 1$, т. е. формально может быть названо длинноволновым приближением. Однако для кристаллов с большими элементарными ячейками $2\pi R_0/\lambda\sqrt{3} \ll 1$, благодаря чему данное приближение справедливо для всего акустического спектра. В связи с этим не удивительно, что использование «длинноволнового приближения» для анализа ион-фононного взаимодействия в кристаллах типа шпинита приводит к хорошим результатам.

Литература

- [1] D. W. Rosener. Austral. J. Phys., 12, 184, 1959.
- [2] В. И. Бончковский, С. А. Сазонова, Б. С. Скоробогатов. Опт. и спектр., 32, 724, 1972.
- [3] А. А. Антипин, А. Н. Катыхов, И. Н. Куркин, Л. Я. Шекун. ФТТ, 9, 813, 1967.
- [4] Е. Г. Реут. Опт. и спектр., 32, 949, 1972.
- [5] В. И. Бончковский, В. А. Кобзарь-Зеленко, С. А. Сазонова, Б. С. Скоробогатов. Опт. и спектр., 35, 482, 1973.
- [6] W. M. Yen, W. C. Scott, A. Z. Schawlow. Phys. Rev., 136, 271, 1964.
- [7] А. А. Антипин, А. Н. Катыхов, И. Н. Куркин, Л. Я. Шекун. ФТТ, 10, 1433, 1968.
- [8] V. J. Alton, A. J. Barlow. J. Appl. Phys., 38, 3817, 1967.
- [9] А. М. Морозов, А. М. Селезнева. Неорг. матер., 5, 1306, 1969.
- [10] И. С. Андриеш, В. Я. Гамурарь, Д. Н. Вылегжанин, А. А. Каминский, С. И. Флокшинер, Ю. Е. Перлин. ФТТ, 14, 2967, 1972.

Поступило в Редакцию 15 августа 1973 г.

УДК 535.338.42

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПОЛОСЫ 5472 ÷ 5463 Å ОКИСИ КАЛЬЦИЯ

Г. А. Волюнец, Г. В. Коваленок и В. А. Соколов

Дуга между электродами из чистого металлического кальция дает излучение во всех спектральных областях, но наиболее сложным и менее исследованным является излучение в зеленой области. Оно состоит из перекрывающихся полос и множества линий в основном диффузных. До сих пор не удавалось выделить какую-либо полосу для анализа вращательной структуры. Следовательно, вопрос об эмиттере данного спектра не мог быть решен окончательно и определенно. В работах [1-3], где описано это излучение, предполагаются в качестве эмиттеров следующие молекулы: CaO , Ca_2 , Ca_2O_2 . Нам удалось выделить ряд полос с разрешенной вращательной структурой. Произведен анализ полосы 5472 ÷ 5463 Å.

Эксперимент

Источник излучения — дуга между электродами из чистого металлического кальция в атмосфере воздуха при нормальном давлении, производимая дуговым генератором ДГ-2 при токе 2—2.5 а. Спектр снимался на спектрографе ДФС-13 (дисперсия 2 Å/мм). Для регистрации спектра использовались пленки различной светочувствительности: ГОСТ 130, ГОСТ 65, МИКРАТ 200, МИКРАТ 300, КН 65, МЗ-3, Орво-27 ПЗРФ-3. Время экспозиции изменялось в пределах от 3 до 60 мин. в зависимости от интенсивности снимаемого участка, а также светочувствительности пленки. Лучшие снимки анализируемой полосы были получены на фотопленке МИКРАТ 200 при экспозиции 20 мин.