

ходит более сильная дезактивация $0'$ колебательного уровня состояния $B^2\Sigma^+$ радикала CN по сравнению с уровнем $1'$. Из таблицы видно также (см. пятый столбец), что такие газы, как H_2 , CH_4 , CO и HCN, характеризуются наибольшими сечениями столкновений, приводящих к дезактивации электронно-колебательных состояний. Эти сечения по величине приближаются к газокинетическим, что можно объяснить химическими реакциями радикалов CN с молекулами указанных газов.

Литература

- [1] А. Н. Теренин, Г. Г. Неуймин. Изв. АН СССР, ОМОН, № 4, 529, 1936.
- [2] А. В. Яковлева. ЖЭТФ, 9, 10, 1939.
- [3] Н. Я. Додонова. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах». Изд. «Наука», М.—Л., 1966.
- [4] D. Davis, H. Okabe. J. Chem. Phys., 49, 5526, 1968.
- [5] A. Mele, H. Okabe. J. Chem. Phys., 51, 4798, 1969.
- [6] W. M. Jackson, J. L. Faris. J. Chem. Phys., 56, 95, 1972.
- [7] S. K. Luk, R. Versohn. J. Chem. Phys., 58, 2153, 1973.
- [8] Ф. И. Вилесов, В. С. Иванов, С. Н. Лопатин. Вестн. ЛГУ, № 10, вып. 2, 1973.

Поступило в Редакцию 16 апреля 1974 г.

УДК 537.228.5 : 548.0

ЛИНЕЙНЫЙ ЭФФЕКТ ШТАРКА В $f-f$ -СПЕКТРАХ ТРЕХЗАРЯДНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ФЛЮОРИТА

А. А. Каплянский, В. Н. Медведев и А. П. Сворцов

Как известно, в кристаллах флюорита трехзарядные редкоземельные активаторы RE^{3+} образуют различные типы центров, отличающиеся способом компенсации избыточного заряда RE^{3+} (Ca^{2+}). Наличие компенсирующего дефекта вблизи RE^{3+} приводит к аксиально-нецентросимметричному характеру кристаллического поля, действующего на редкоземельный ион. Таким образом, в принципе следует ожидать у центров существования линейного эффекта Штарка, который, однако, в спектрах экранированных $f-f$ -переходов должен быть очень малым по величине.

В настоящей заметке сообщается о первом наблюдении линейного эффекта Штарка в $f-f$ -спектрах CaF_2-RE^{3+} . Эффект исследовался при 77 К в поглощении кристаллов CaF_2-Pr^{3+} с помощью чувствительной дифференциальной методики [1]. Исследовалась область спектра $4440 \div 4540 \text{ \AA}$, в которой расположены линии переходов $^5J_2 \rightarrow ^5G_6$, 5F_1 в ионе Pr^{3+} . В нашем распоряжении были монокристаллы CaF_2-Pr^{3+} , на которых ранее изучалось зеэмановское [2] и деформационное [3] расщепление линий. Как показывают результаты [3], а также дополнительный анализ псевдоспектроскопических данных, линии поглощения принадлежат двум типам тригональных центров.

В электрическом поле $\epsilon_0 \parallel \langle 111 \rangle$ у многих (свыше 25) линий удалось измерить дифференциальный сигнал пропускания, спектральная зависимость которого (рис. 1) характерна для линейного эффекта Штарка. Сигнал имел различную величину для разных линий. Как правило, величина сигнала для данной линии отличалась при разных состояниях поляризации света (отношение сигналов в поляризации с электрическим вектором $E \parallel \epsilon_0$ и $E \perp \epsilon_0$ изменялось для большинства линий от 2 : 1 до 1 : 7; для линии 4482.5 \AA это отношение равно 6.8 : 1). Полевая зависимость сигнала квадратична (рис. 2).

Наблюдаемая картина линейного эффекта Штарка позволяет сделать ряд выводов относительно свойств отдельных линий. Линия 4482.5 \AA , которая по псевдоспектроскопическим данным [3] принадлежит $A \rightarrow A$ -переходу в центрах тригональной симметрии, обнаруживает наиболее четкий эффект (рис. 1). При этом наблюдаемое отношение амплитуд сигналов в $E \parallel \epsilon_0$ и $E \perp \epsilon_0$ (рис. 1), равное 6.8, практически совпадает с теоретическим отношением (равным 7) для случая псевдоштарковского расщепления линий безинверсионных тригональных центров с линейным дипольным моментом перехода (π_e) — (табл. 1) [1]. Этот результат, согласуясь с данными [2], доказывает безинверсионный (C_{3v}) тип центров и псевдоштарковскую природу расщепления в электрическом поле. Величина сдвига частоты перехода 4482.5 \AA в поле равна $(d^{\langle 111 \rangle} \cdot \epsilon_0)$, где $|d^{\langle 111 \rangle}| = (2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} (\text{в/см})^{-1}$.

Различные величины отношения сигналов в $E \parallel \epsilon_0$ и $E \perp \epsilon_0$ поляризациях для других линий (от 2 : 1 до 1 : 7) согласуются, вообще говоря, с расчетными значениями для $A \rightarrow E$ -переходов в C_{3v} -центрах. Эти значения отвечают разным соотношениям

параметров, характеризующих расщепление и относительный сдвиг E -уровня в электрическом поле.

Следует отметить отсутствие заметного эффекта на трех интенсивных линиях 4512.4, 4524.0, 4532.6 Å, ранее изученных в [3] и отвечающих переходам в тригональных центрах (другого типа, чем центры 4482.5 Å [3]). Найденный в [3] электрически-дипольный тип переходов для этих линий с несомненностью указывает на отсутствие инверсии у кристаллического поля, действующего на Ho^{3+} («вынужденные» электрически-дипольные $f-f$ -переходы [4]). Поэтому отсутствие заметного линейного эффекта

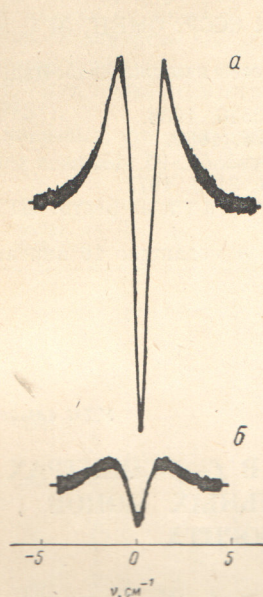


Рис. 1. Спектральные кривые дифференциального сигнала в поле $\epsilon_0 = 140$ кв/см в области линии 4482,5 Å. $\epsilon_0 \parallel \langle 111 \rangle$.
а — $E \parallel \epsilon_0$, б — $E \perp \epsilon_0$.

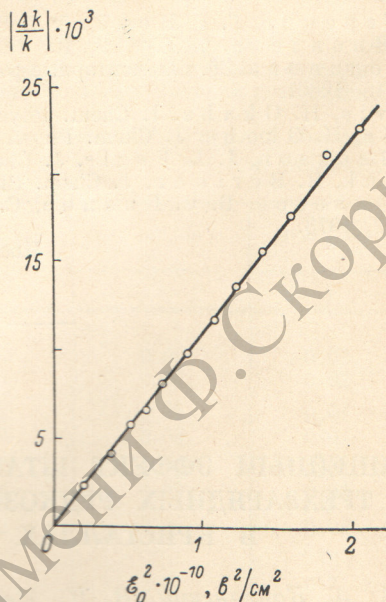


Рис. 2. Зависимость величины относительного изменения коэффициента поглощения $\Delta k/k = \Delta I/I \cdot k$ в максимуме линии 4482,5 Å от напряженности электрического поля.
 $\epsilon_0 \parallel \langle 111 \rangle$, $E \parallel \epsilon_0$.

Штарка может свидетельствовать о далеком расположении компенсирующего дефекта в центре, в результате чего нечетная компонента кристаллического поля мала. Отсутствие эффекта может также являться, очевидно, следствием случайной близости линейных сдвигов уровней Ho^{3+} в основном и возбужденном состояниях. Отсутствие эффекта на некоторых других более слабых линиях может быть также связано с недостаточной чувствительностью установки для линий с малым коэффициентом поглощения.

Линейный эффект Штарка наблюдался также в спектрах поглощения $\text{CaF}_2\text{-Tu}^{3+}$ на линии 4700 Å — одной из компонент перехода ${}^3H_6 - {}^1G_4$. При $\epsilon_0 \parallel \langle 111 \rangle$ величины дифференциальных вторых моментов [1] в состояниях поляризации $E \parallel \epsilon_0$ и $E \perp \epsilon_0$ равны соответственно $6.6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}/\text{в}^2/\text{см}^2$ и $12.0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}/\text{в}^2/\text{см}^2$.

Результаты настоящей работы указывают на возможность применения штарковской методики (в ее дифференциальном варианте) к изучению по $f-f$ -спектрам свойств трехзарядных редкоземельных центров в решетках типа флюорита (разделение типов центров, выяснение свойств симметрии).

Литература

- [1] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, А. П. Скворцов. Опт. и спектр., 29, 905, 1970.
[2] В. А. Архангельская, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 4, 602, 1958.
[3] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев. Опт. и спектр., 18, 803, 1965.
[4] М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. М., 1953.

Поступило в Редакцию 29 апреля 1974 г.