

Оценим сечение диссоциации  $\sigma_d^n$  с колебательного уровня  $n$  при неизменной энергии возбуждения атома. Для оценки  $D_f^B$  можно воспользоваться формулой (2) работы [3].<sup>1</sup> В практически важном случае  $F/M^{1/2}\omega_0^{3/2} \gg 1$  ( $F$  — сила на отталкивательном терме,  $\omega_0$  — частота нулевых колебаний) получаем

$$\sigma_d^n = \sigma_d^0 \left[ \frac{1}{2^n n!} \left( \frac{4F^2}{M\omega_0^3} \right)^n e^{-2n} \right]^{2/5}. \quad (4)$$

Как следует из (3) и (4),  $\sigma_d$  уменьшается с увеличением энергии возбуждения и повышением колебательной температуры.

Если энергия возбуждения атома близка к потенциалу ионизации молекулы, то диссоциация идет через множество отталкивательных и ридберговских термов, так что в (1) нужно провести суммирование по всем этим термам. Все дальнейшие выкладки остаются теми же, и мы приходим к (3), где, однако, нужно заменить  $\sigma_{pr}$  на сечение фотопоглощения. В этом случае  $\sigma_d$  соответствует безызлучательному тушению  $A^*$  с образованием  $B^*$  в различных состояниях. Например, для  $Ag(^1P_1 \rightarrow ^1S_0) + O_2$ , используя данные из [4, 5], получим  $\sigma_d \sim 3.4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ .

Характерная особенность сечения фотопоглощения вблизи порога фотоионизации — немонотонная зависимость от  $\omega$ , причем расстояние между максимумами порядка энергии колебательного кванта [6]. Эту же немонотонность по (4) будет повторять и  $\sigma_d$ . Поэтому, изменяя колебательную температуру, можно в 4–5 раз изменить  $\sigma_d$ .

Экспериментальная проверка полученных зависимостей может быть выполнена по методу, использованному в [7] для изучения возбуждения  $H_2$  при столкновении с  $Ag(^1P_1)$ .

Автор благодарен Н. П. Пенкину за предложение темы, Ю. Н. Демкову, И. В. Комарову, В. Д. Обьедкову за обсуждение.

#### Литература

- [1] В. Р. Беннет. Усп. физ. наук, 81, 119, 1963.
- [2] Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. § 3.5. Атомиздат, М., 1968.
- [3] Л. И. Поддубный. ЖЭТФ, 47, 538, 1964.
- [4] P. G. Wilinson. Can. J. Phys., 45, 1709, 1967.
- [5] K. Watanabe. J. Chem. Phys., 23, 965, 1956.
- [6] М. Мак-Даниель. Процессы столкновений в ионизованных газах, гл. 7. Изд. «Мир», М., 1967.
- [7] E. N. Fink, D. Wallace, C. V. Moore. J. Chem. Phys., 56, 900, 3608, 1972.

Поступило в Редакцию 21 января 1975 г.

УДК 535.33 : 548.0

### СПОНТАННОЕ И ВЫНУЖДЕННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ НЕОДИМА В КРИСТАЛЛАХ ФТОРФОСФАТА СВИНЦА

А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, В. А. Федоров и П. П. Феофилов

В работе [1] сообщалось о выращивании и некоторых свойствах монокристаллов ряда фторфосфатов и фторванадатов, в частности фторфосфата свинца  $Pb_5(PO_4)_3F$ . В настоящей заметке приводятся результаты спектрально-люминесцентного исследования кристаллов  $Pb_5(PO_4)_3F$ , активированных неодимом, и опытов по получению в них генерации вынужденного излучения.

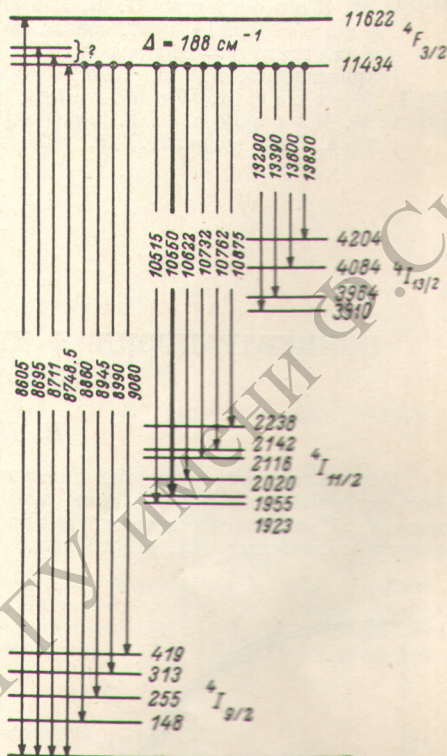
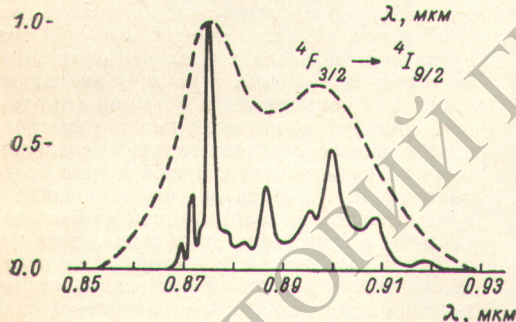
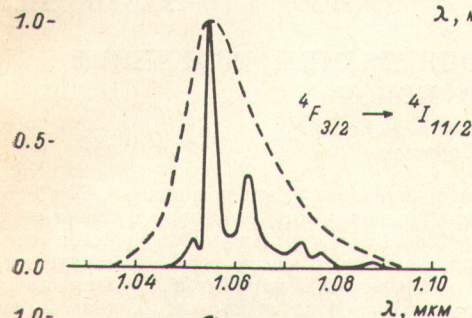
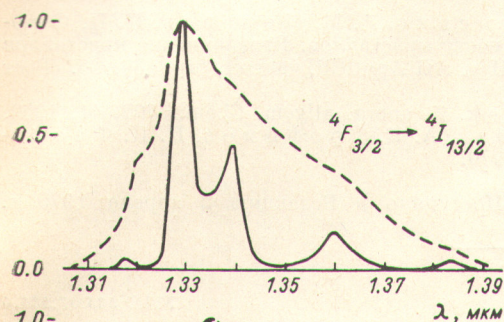
Кристаллы выращивались путем вытягивания из расплава ( $T_{пл.} = 1050^\circ \text{C}$ ) в инертной атмосфере в установке с индукционным нагревом платиновых тиглей. Номинальная концентрация ионов  $Nd^{3+}$ , введенных в шихту в виде окисла, составляла 1.0 мол.%; фактическая концентрация была, по-видимому, существенно ниже.

Как отмечалось в [1], на основании полученных дебаеграм кристаллы  $Pb_5(PO_4)_3F$ , выращенные из расплава, не имеют структуры апатита, что не согласуется с результатами рентгеноструктурного исследования порошков, синтезированных при  $600^\circ \text{C}$  [2]. Исследование спектров люминесценции неодима в  $Pb_5(PO_4)_3F$ , результаты которого приведены на рисунке, также показывает, что они существенно различаются как по характеру штарковского расщепления термов, так и по распределению интенсивности

<sup>1</sup> Формула (2) в [3] приведена неточно. Числовой коэффициент перед вторым членом в экспоненте нужно заменить на единицу.

линий в группах люминесценции от наблюдаемых для кристаллов  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  [3]. В частности, хотя расщепление терма  ${}^4F_{3/2}$ , характеризующее некубическую составляющую кристаллического поля, в кристаллах фторфосфата свинца велико ( $188 \text{ см}^{-1}$ ), оно значительно меньше, чем во фторфосфате кальция ( $360 \text{ см}^{-1}$ ), а характерное для апатитовых структур распределение интенсивности люминесценции в группах  $1.06$  и  $1.3 \text{ мкм}$  с доминированием одной из линий здесь отсутствует. Число линий, наблюдаемое в спектрах, превышает теоретически возможное для одного центра. Так, например, в области переходов  ${}^4I_{9/2} - {}^4F_{3/2}$ , помимо основного дублета, наблюдается ряд дополнительных резонансных линий ( $869.5, 871.1 \text{ нм}$ ), не вымораживающихся

$I$ , отн. ед.



Спектры люминесценции неодама  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  и эмпирическая схема основных излучательных переходов.

Сплошные линии —  $77^\circ \text{ K}$ , штриховые — комнатная температура. Цифры на стрелках — длины волн в ангстремах. Жирная линия — переход, на котором осуществляется генерация вынужденного излучения. Все спектры нормированы к единице.

вплоть до  $4.2^\circ \text{ K}$ . По-видимому, в  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F-Nd}$  проявляется многоцентровость, связанная с наличием нескольких катионных позиций, а также с реализацией различных механизмов компенсации заряда. В связи с этим эмпирическая схема уровней, приведенная на рисунке, должна рассматриваться как в значительной мере условная. Линии в спектре люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  во фторфосфате свинца сильно уширены, что, вероятно, следует связывать с нарушением стехиометрии по фтору в этих кристаллах [3]. При повышении температуры до комнатной линии очень сильно размываются и образуют сплошные бесструктурные полосы. Длительность люминесценции неодама во фторфосфате свинца равна  $225 \text{ мксек}$ . при комнатной температуре и практически не изменяется при охлаждении до  $77^\circ \text{ K}$ .

Для наблюдения генерации вынужденного излучения из кристаллов были изготовлены цилиндры длиной  $15 \text{ мм}$  и диаметром  $3 \div 5.5 \text{ мм}$ . Зеркала конфокального резонатора, в котором производилось возбуждение, имели максимумы отражения  $\approx 99.5\%$

<sup>1</sup> Измерения В. А. Севастьянова, которому авторы выражают свою благодарность.

около 1060 нм. При комнатной температуре генерация возникла в области 1055 нм с порогом  $\approx 6$  Дж/см.

Как и в других средах со значительным неоднородным уширением спектральных линий, спектры генерируемого излучения представляют собой наборы узких линий вблизи максимумов полос люминесценции. При пятикратном превышении порога область, занимаемая этими линиями, составляет около  $6 \text{ \AA}$ .

Следует заметить, что исследованные нами кристаллы фторванадата свинца  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ , активированные неодимом, обнаруживают спектры, сходные со спектрами  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_2\text{F-Nd}$ , и, судя по всему, также не обладают структурой апатита.

### Литература

- [1] А. М. Коровкин, Ю. М. Лагуненко, А. М. Морозов, П. И. Феofilов. Тр. IV Всес. совещ. по росту кристаллов. Выращивание кристаллов и их структура. Цахкадзор, 1972. Изд. АН АрмССР, часть I, стр. 159. Сб. «Рост кристаллов», том 11, 1975.  
 [2] L. Merker, H. Wondratschek. Z. anorg. allgem. Chem., 300, 41, 1959.  
 [3] А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, А. К. Трофимов, П. И. Феofilов. Опт. и спектр., 29, 1106, 1970.

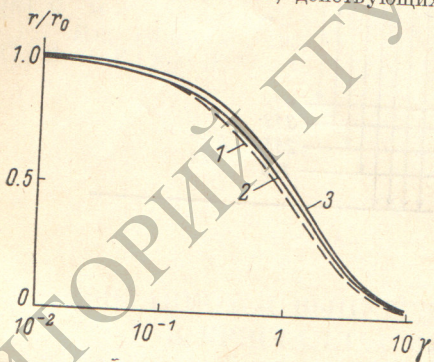
Поступило в Редакцию 2 апреля 1975 г.

УДК 535.37.535.5

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ИОНОВ

Е. Н. Бодунов

Теория концентрационной деполяризации развивалась в большом числе работ [1-3] Все они посвящены исследованию деполяризации излучения растворов нейтральных молекул. В данном сообщении теория обобщается на растворы ионов и выясняется роль электростатических сил, действующих между ионами, в рассматриваемом явлении.



Анизотропия испускания как функция относительной концентрации  $\gamma = c/c_0$ . Штриховая кривая рассчитана по формуле Оре [4], сплошные — по формулам (1)–(7) с параметрами  $x_0 = 0.1$ ,  $a = 0.1$  (2) и  $a = 1$  (3).

Среди всех вариантов предложенных теорий наиболее простой и наглядной, на наш взгляд, является теория Оре [4]. Она правильно передает ход зависимости анизотропии испускания  $r$  во всем диапазоне изменения концентрации с люминесцирующих молекул и не содержит параметров, определяемых из условия лучшего согласия теории и эксперимента. В этой теории предполагается, что среда достаточно вязкая и вращательной деполяризации можно пренебречь, а состояния рассматриваемых молекул не вырождены (в поглощении и излучении участвует один и тот же дипольный переход). Делается также предположение о диполь-дипольном механизме миграции энергии по молекулам. В соответствии с расчетами [5] полагается, что каждый акт переноса энергии приводит к полной деполяризации излучения, поскольку испускание с первоначально возбужденных линейно поляризованным светом молекул  $M_1$  дает подавляющий вклад в поляриза-

цию излучения. Кроме того, учитывается перенос энергии с молекул  $M_1$  только на их ближайших соседей  $M_2$ , причем с  $M_2$  энергия может вернуться на  $M_1$  только в том случае, если  $M_1$  в свою очередь является ближайшим соседом  $M_2$ . Теорию Оре нетрудно обобщить на случай растворов ионов. Если  $U(R)$  — энергия электростатического взаимодействия ионов, расположенных на расстоянии  $R$  друг от друга, то

$$r/r_0 = 3\gamma \int_{x_0}^{\infty} \frac{1 + 1/x^6}{(1 + 1/x^6)^2 - (1/x^{12}) \exp(-\xi)} \times \\ \times \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \exp\left\{-3\gamma \int_{x_0}^x \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) x^2 dx\right\} x^2 dx, \quad (1)$$