

Вещество	Добавка	Концентрация добавки $C \cdot 10^3 \text{ M}$	Q, отн. ед.	
Незамещенный родамин в этаноле $C=5 \cdot 10^{-5} \text{ M}^*$	Антрацен	0	450	
		2	900	
		3	800	
		9-Ацетилантрацен	2	920
		6	1000	
		12	790	
	24	540		
Флуоресцеин-Na в этаноле $C=10^{-4} \text{ M}^*$	Антрацен	2	150	
		3	590	
		4	380	
		9-Ацетилантрацен	2	1.2
		3	120	
		6	200	
	12	430		
	24	610		
3-Ацетиламино-6-амино-N-метилфталимид в этаноле $C=5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{**}$	Антрацен	1	49	
		2	65	
		3	87	
		9-Ацетилантрацен	2	0.62
		3	0.96	
		6	1.40	
	12	0.50		

\* Спектральная область вынужденного излучения с центром  $\lambda_T = 560 \text{ нм}$ .

\*\* Спектральная область вынужденного излучения с центром  $\lambda_T = 540 \text{ нм}$ .

пульсов ламповой накачки генерацию на этанольных растворах флуоресцеина-Na получить не удается. Добавление в этот раствор антрацена ( $C=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) или 9-ацетил-А ( $C=24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) позволяет получить энергию генерации, сравнимую с наблюдаемой у этанольных растворов незамещенного родамина в тех же условиях оптической накачки с помощью обычных импульсных ламп. Уместно напомнить, что ранее [2] была показана принципиальная возможность генерации вынужденного излучения этанольными растворами незамещенного родамина в непрерывном режиме.

В заключение авторы приносят благодарность А. С. Черкасову за полезные советы при выполнении работы и обсуждении ее результатов.

#### Литература

- [1] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., 32, 1167, 1972.  
[2] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., 32, 342, 1972.

Поступило в Редакцию 21 июня 1971 г.

УДК 535.33/34 : 548.0

### МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $f-d$ -ПЕРЕХОДОВ ИОНА $\text{Yb}^{2+}$ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА ФЛЮОРИТА

В. С. Запасский и Н. В. Старостин

В последние годы был проведен ряд исследований магнитной циркулярной анитропии кристаллов с редкоземельными активаторами в области широких полос поглощения, обусловленных дипольными межконфигурационными переходами в смешанные конфигурации типа  $4f^{14-15}d$ [1]. Эти исследования носили в основном качественный характер, так как перенесение на активаторные центры методов, развитых применительно к  $F$ -центрам в кристаллах, наталкивается на ряд трудностей. В частности, полосы поглощения, обусловленные переходами на отдельные кристаллические подуровни смешанных конфигураций, сильно перекрываются, и выделение элементарных составляющих не всегда возможно.

С этой точки зрения интересным объектом исследования является ион  $\text{Yb}^{2+}$  ( $4f^{14}S_0$ ) в кристаллах типа флюорита ( $\text{MeF}_2$ ). Спектр поглощения ионов  $\text{Yb}^{2+}$  состоит из ряда широких полос [2-4], наиболее длинноволновая из которых достаточно хорошо изоли-

рована и соответствует переходу из основного невырожденного состояния на отдельный кристаллический подуровень симметрии  $\Gamma_4$  смешанной конфигурации  $4f^{13}5d$  [5,6]. Цель данной работы — исследование магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) длинноволновой полосы поглощения иона  $\text{Yb}^{2+}$  в кристаллах типа флюорита для определения фактора спектроскопического расщепления ( $g$ -фактора) состояния  $\Gamma_4$  и изучения характера его поведения при изменении силы кристаллического поля.

Исследования проводились при температуре  $4.2^\circ\text{K}$  на монокристаллических образцах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  ( $H \parallel [111]$ ) с концентрацией иттербия порядка нескольких десятых молярного процента. Для измерений спектров МЦД применялась описанная ранее [7] методика сильнохроматической фазовой пластинки. В данном случае установка, приспособленная для работы в ультрафиолетовой области спектра, имела две особенности: сильнохроматической пластинкой служил цилиндр из кристаллического кварца, находившаяся под постоянным одноосным давлением в направлении, перпендикулярном оптической оси системы. Давление подбиралось таким образом, чтобы пластинка была точно четверть-волновой для длины волны, соответствующей центру полосы, при этом хроматизм пластинки давал погрешность измерений в пределах полосы поглощения менее 5%. Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом.

На рис. 1 изображены спектры поглощения при температуре  $4.2^\circ\text{K}$  и эксперимен-

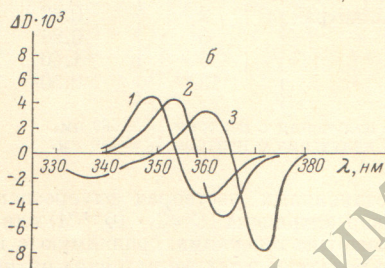
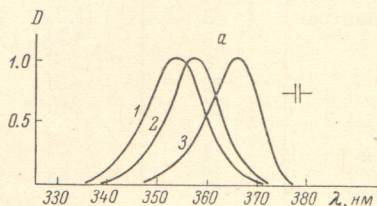


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и магнитного циркулярного дихроизма (б) иона  $\text{Yb}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ .

$T=4.2^\circ\text{K}$ ,  $H=45$  кэ. 1 —  $\text{BaF}_2\text{-Yb}^{2+}$ , 2 —  $\text{SrF}_2\text{-Yb}^{2+}$ , 3 —  $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$ .

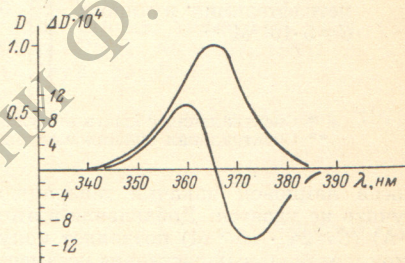


Рис. 2. Спектры поглощения и магнитного циркулярного дихроизма иона  $\text{Yb}^{2+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ .  $T=300^\circ\text{K}$ ,  $H\sim 10$  кэ.

тальные кривые МЦД иттербия в исследованных кристаллах. Как и следовало ожидать на основании изучения магнитооптического вращения в области этой полосы [5], кривые имеют характерный диамагнитный вид. Искаженная форма спектра МЦД кристалла  $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$ , по-видимому, связана с наличием в природном флюорите других, например, цериевых, примесных центров. Вклад, вносимый ими в спектр МЦД, имеет парамагнитный характер, что подтверждается температурной зависимостью дихроизма — при температуре  $300^\circ\text{K}$  искажающая добавка исчезает, и спектр МЦД приобретает чисто диамагнитный вид (рис. 2).<sup>1</sup> При анализе спектра МЦД кристалла  $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$  использовалась только длинноволновая часть спектра ( $\lambda > 365$  нм), которую, видимо, можно считать неискаженной. Спектр МЦД, записанный при комнатной температуре, не обрабатывался, поскольку поле в использованном магните достаточно неоднородно и получение точных количественных результатов затруднено.

Значение  $g$ -фактора может быть определено на основе полученных данных с помощью метода моментов [8]:

$$\Delta E = g^2 H = \langle \Delta E_+ \rangle = - \langle \Delta E_- \rangle = 1/2 [\langle \Delta E_+ \rangle - \langle \Delta E_- \rangle], \quad (1)$$

где  $\langle \Delta E_{\pm} \rangle$  — обусловленные магнитным полем изменения в первых моментах полосы поглощения для правой ( $\sigma_+$ ) и левой ( $\sigma_-$ ) циркулярных поляризадий света

$$\langle \Delta E_{\pm} \rangle = 1/A \int (E - \bar{E}) \Delta f_{\pm} dE. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta f_{\pm}$  — изменение функции формы полосы поглощения в магнитном поле ( $f_{\pm} = f^0 + \Delta f_{\pm}$ ),  $A$  — площадь или нулевой момент полосы,  $\bar{E}$  — первый момент или центр тяжести полосы

$$A = \int f(E) dE, \quad \bar{E} = A^{-1} \int E f(E) dE. \quad (3)$$

<sup>1</sup> Измерения при  $300^\circ\text{K}$  производились в электромагните с железным сердечником.

Функция формы полосы  $f_{\pm}(E)$  связана с измеряемой на опыте оптической плотностью  $D_{\pm}(E)$  соотношением

$$D_{\pm}(E) = CEf_{\pm}(E), \quad (4)$$

где  $C$  — постоянная, характерная для рассматриваемой системы. Поскольку  $f_+ - f_- = \Delta f_+ - \Delta f_-$ , то для величины  $\Delta E$ , согласно (1)–(4), имеем

$$\Delta E = 1/2 \cdot \int (E - \bar{E}) E^{-1} (D_+ - D_-) dE / \int E^{-1} D(E) dE, \quad (5)$$

$$\text{где } \bar{E} = \int D(E) dE / \int E^{-1} D(E) dE.$$

В результате вычислений по формуле (5) найдены значения  $\Delta E$  и факторы спектроскопического расщепления состояния  $\Gamma_4$  в магнитном поле  $H$ :  $g = \Delta E / \beta H$ ,  $\beta = 0.0467$  см<sup>-1</sup>/кэ. Полученные величины приведены в таблице.

Значения  $g$ -факторов демонстрируют явную зависимость от силы кристаллического поля — при переходе от CaF<sub>2</sub> к BaF<sub>2</sub>  $g$ -фактор уменьшается в два раза.  $g$ -Фактор рассматриваемого состояния для случая CaF<sub>2</sub>-Yb<sup>2+</sup> был вычислен в работе [9] путем диагонализации полной матрицы энергии конфигурации  $4f^{13}5d$  в кубическом поле кристалла с использованием параметров кулоновского и спин-орбитального взаимодействия свободного иона Yb<sup>2+</sup>. Он оказался равным 1.98. Существенное расхождение данных этого расчета и результатов эксперимента, а также полученная сильная зависимость  $g$ -фактора от силы кристаллического поля указывают на доминирующее влияние кристаллического поля на волновые функции смешанной конфигурации  $4f^{13}5d$  иона Yb<sup>2+</sup> (приближение сильного кристаллического поля для  $5d$ -электрона), что отмечалось ранее в ряде работ [4, 10].

На основании полученных значений  $g$ -факторов состояния  $\Gamma_4$  нами были построены зависимости  $D_+ - D_-$  в приближении жесткого сдвига, когда полоса поглощения (в  $\sigma_+$ - или  $\sigma_-$ -поляризации) сдвигается в магнитном поле как целое без изменения формы. При этом

$$[D_+ - D_-]_{\text{ж.-с.}} = 2 [dD(E)/dE] g \beta H. \quad (6)$$

В пределах погрешности эксперимента кривые жесткого сдвига и экспериментальные кривые совпали, что указывает, по-видимому, на преобладающую роль кубических колебательных мод в уширении исследованных полос.

Авторы благодарны П. П. Феофилову за постоянный интерес к работе и стимулирующие дискуссии.

#### Литература

- [1] Н. В. Старостин, П. П. Феофилов. Усп. физ. наук, 97, 621, 1969.
- [2] П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 1, 992, 1956.
- [3] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 13, 235, 1962.
- [4] E. Loh. Phys. Rev., 175, 533, 1968.
- [5] Л. А. Алексеева, Н. В. Старостин, П. П. Феофилов. Сб. «Спектроскопия кристаллов». Изд. «Наука», М., 1970.
- [6] М. В. Еремин. Опт. и спектр., 29, 100, 1970.
- [7] В. С. Запасский. Опт. и спектр., 31, 291, 1971.
- [8] C. H. Henry, S. E. Schnatterly, C. P. Slichter, Phys. Rev., 137, 583, 1965.
- [9] М. В. Еремин, А. М. Леушин. Тез. докл. III симп. по спектр. кристаллов, Л., 1970.
- [10] Н. В. Старостин. Опт. и спектр., 23, 486, 1967.

Поступило в Редакцию 25 июня 1971 г.