

(7.7–8.9 Å). Указанное совпадение подтверждает идею о том, что ионы донора и акцептора энергии, находящиеся в ассоциате, разделены молекулами растворителя; радиусы сольватированных ионов ПМ и РЗЭ близки. Значение стоксовых радиусов перхлоратов ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} в DMSO, определенное из данных по их эквивалентной электропроводности, составляет 4.55 Å [3]. Величина радиуса эозина, вычисленная из его мольного объема в предположении плотной упаковки сферических молекул, равна 4.9 Å. Таким образом, грубая оценка суммы радиусов сольватированного иона ПМ и эозина дает ~9.5 Å, что близко к полученному нами из данных по переносу энергии (8.0–8.7 Å).

Механизм *dd*-переноса энергии в качестве причины тушения флуоресценции органических молекул свободными ионами ПМ был впервые доказан Галаниным и Левшиным для ионов Cr^{3+} [14]. Анализ литературных данных [15] показал также, что указанный выше механизм тушения является широко распространенным. Настоящая работа подтверждает полученные нами данные [1], что такой механизм довольно эффективен и может конкурировать с другими процессами тушения флуоресценции, как, например, с фотопереносом электрона или влиянием тяжелого атома и индуцированной парамагнитным ионом интеркомбинационной конверсии даже в ионных ассоциатах.

Следует отметить также, что ионы ПМ, имеющие уровни энергии ниже $^3\Gamma$ -состояния эозина, являются тушителями его фосфоресценции. Как и ионы Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Ce^{3+} [1], парамагнитный ион Mn^{2+} в ионных ассоциатах с эозином $^2-$ в этиловом спирте при 90 К вызывает увеличение выхода фосфоресценции $(I_{фосф.}/I_{фл.})/(I_{фосф.}^0/I_{фл.}^0)$ в 2.5 раза. Его уровни энергии выше, чем $^3\Gamma$ -состояние эозина. При этом $\tau_{фосф.}$ эозина сокращается от 9.4 до 2.4 мс.

Авторы благодарны В. Л. Ермолаеву и Е. Б. Свешниковой за обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] Т. А. Шахвердов, З. Н. Тураева. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1952, 1975.
- [2] В. Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах, 197. «Мир», М., 1971.
- [3] W. Libus, M. Pilarczyk. Bul. Acad. Polon. Sci. (Ser. Sci. Chim.), 20, 539, 1972.
- [4] M. Pilarczyk, W. Libus. Bul. Acad. Polon. Sci. (Ser. Sci. Chem.), 22, 717, 1974.
- [5] H. L. Schläfer, H. P. Opitz. Z. Electrochem., 65, 372, 1961.
- [6] H. L. Schläfer, H. P. Opitz. Z. Chem., 2, 216, 1962.
- [7] V. Gutmann, G. Hampel. Monatsh., 94, 830, 1963.
- [8] R. K. Chattopadhyay, J. F. Coetsee. Inorg. Chem., 12, 123, 1973.
- [9] S. Thomas, W. L. Reynolds. J. Chem. Phys., 46, 4164, 1967.
- [10] H. L. Schläfer, G. Gliemann. Einführung in die liganden feldtheorie, 126. Acad. Verlag, Leipzig, 1967.
- [11] Справочник химика, т. III, 740. «Химия», М.—Л., 1964.
- [12] Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон, 257. Атомиздат, М., 1973.
- [13] G. K. Oster, G. Oster. J. Am. Chem. Soc., 81, 5543, 1959.
- [14] М. Д. Галанин, Л. В. Левшин. ЖЭТФ, 21, 123, 1951.
- [15] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов. Успехи химии, 44, 48, 1975.

Поступило в Редакцию 23 сентября 1975 г.

УДК 539.184 : 546.681

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕМЕН ЖИЗНИ РЕЗОНАНСНЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ ГАЛЛИЯ

Н. М. Эрдеви и Л. Л. Шимон

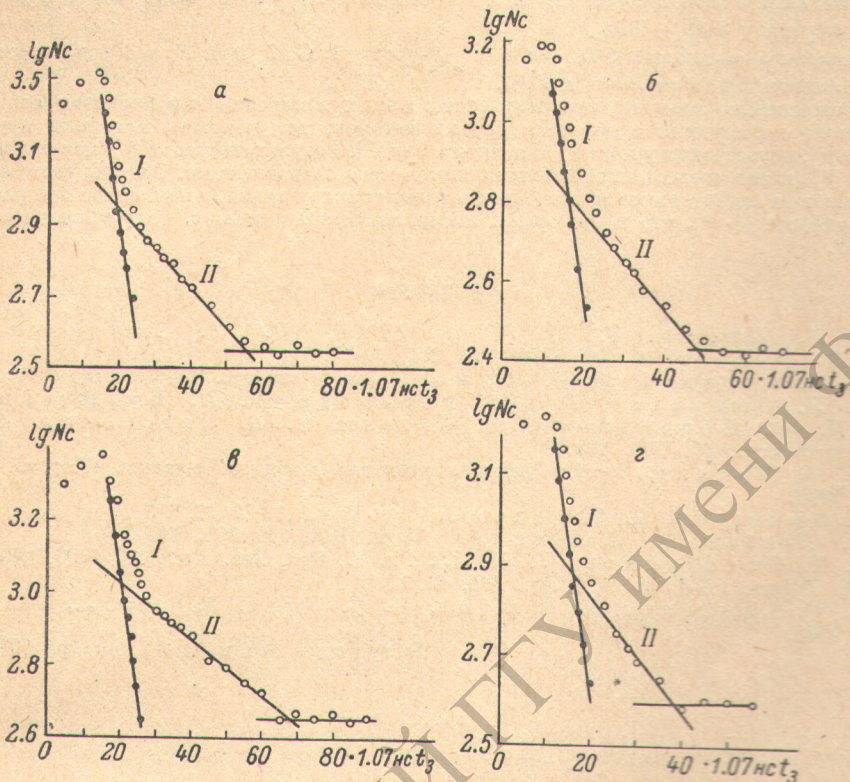
Методом задержанных совпадений в пересекающихся атомном и электронном пучках определены времена жизни τ резонансных $5^2S_{1/2}$, $4^2D_{3/2}$ и $4^2D_{5/2}$, $^3P_{1/2}$ -состояний атомов галлия.

Проведение более обширных исследований, включающих изучение нерезонансных уровней галлия, затруднительно по нескольким причинам: а) недостаточной интенсивностью спектральных линий, отвечающих переходам из более высоких возбужденных состояний, из-за резкого уменьшения эффективных сечений возбуждения этих линий [1]; б) трудностью получения атомного пучка с высокой концентрацией атомов из-за низкой упругости пара галлия; в) высокой химической активностью галлия

при высоких температурах, а также некоторыми другими трудностями, связанными с проведением эксперимента при высоких температурах.

Техника формирования атомного пучка и модуляция электронного пучка, система регистрации и условия эксперимента в целом были такими же, как и при измерениях τ атомов индия [2].

На рисунке представлены экспериментальные кривые задержанных совпадений исследованных нами переходов. Результаты измерений времен жизни $5^2S_{1/2}$ -, $4^2D_{3/2}$ - и $4^2D_{5/2, 3/2}$ -состояний Ga I вместе с известными в литературе данными приведены в таблице.



Кривые задержанных совпадений для переходов Ga I.

$a - 4^2P_{1/2}^0 - 5^2S_{1/2}$, $\lambda = 4034 \text{ \AA}$; $б - 4^2P_{3/2}^0 - 5^2S_{1/2}$, $\lambda = 4173 \text{ \AA}$; $в - 4^2P_{1/2}^0 - 4^2D_{3/2}$, $\lambda = 2875 \text{ \AA}$;
 $г - 4^2P_{3/2}^0 - 4^2D_{5/2, 3/2}$, $\lambda = 2944.4/5 \text{ \AA}$.

Время жизни $5^2S_{1/2}$ -уровня определялось нами по двум переходам в основное $4^2P_{1/2}^0$ - и $4^2P_{3/2}^0$ -состояния Ga I. Излом на кривых задержанных совпадений свидетельствует о частичном заселении $5^2S_{1/2}$ -уровня Ga I каскадными переходами из вышележащих $n^2P_{3/2, 1/2}$ -уровней. Для учета каскадного заселения исследуемых

Переход	λ , \AA	τ , нс	
		наши результаты	данные других авторов
$4^2P_{1/2}^0 - 5^2S_{1/2}$	4034	6.8 ± 0.5	6.9 ± 0.5 [5], 6.8 ± 0.3 [6], 7.6 ± 0.4 [7], 9.9 ± 0.2 [8], 11.4 ± 1.7 [9]
$4^2P_{3/2}^0 - 5^2S_{1/2}$	4173	6.8 ± 0.5	6.9 ± 0.5 [5], 6.8 ± 0.3 [6], 7.6 ± 0.4 [7], 9.9 ± 0.2 [8], 11.4 ± 1.7 [9]
$4^2P_{1/2}^0 - 4^2D_{3/2}$	2875	6.6 ± 0.5	6.4 ± 0.5 [5]
$4^2P_{3/2}^0 - 4^2D_{5/2, 3/2}$	29444./5.0	6.9 ± 0.5	6.4 ± 0.5 [5], 7.7 ± 0.3 [7], 9.7 ± 1.4 [9]

уровней мы использовали графический метод обработки экспериментальных кривых [3]. При энергии возбуждающих электронов $E_e = 100$ эВ каскадный вклад в заселенность $5^2S_{1/2}$ -уровня Ga I составляет около 240%.

Из-за трудности спектрального разрешения линий $\lambda = 2944.4 \text{ \AA}$ ($4^2P_{3/2}^0 - 4^2D_{5/2}$) и $\lambda = 2945 \text{ \AA}$ ($4^2P_{3/2}^0 - 4^2D_{3/2}$) в наших опытах определено τ смешанного $4^2D_{3/2, 5/2}$ -уровня Ga I. Но из экспериментальных значений чисел f [4] следует, что вероятность перехода $4^2P_{3/2}^0 - 4^2D_{5/2, 3/2}$ примерно в шесть раз больше вероятности перехода $4^2P_{3/2}^0 - 4^2D_{3/2}$. Поэтому можно считать, что преобладающая часть интенсивности радиационного излучения, исходящего из $4^2D_{3/2, 5/2}$ -состояния Ga I, принадлежит переходу $4^2P_{3/2}^0 - 4^2D_{3/2}$.

Каскадное заселение $4^2D_{3/2}$ - и $4^2D_{5/2, 3/2}$ -уровней Ga I при $E_e = 100$ эВ составляет соответственно около 34 и 220%.

В заключение заметим, что результаты наших измерений τ в пределах ошибок измерений согласуются с данными других авторов, полученными методами пучков фолга [5], пересечения уровней [6] и сдвига фаз [7]. Результаты работ [8] (метод сдвига фаз) и [9] (метод поглощения) представляются явно завышенными. Авторы работы [7] указывают на значительное завышение плотности паров галлия, допущенное при расчетах в работах [8, 9], что и привело к завышенным значениям τ , полученным в этих работах.

Литература

- [1] Л. Л. Шимон, Э. И. Непйпов, В. Л. Голдовский, Н. В. Головчак. УФЖ, 20, 232, 1975.
- [2] Н. М. Эрдевди, Л. Л. Шимон. Опт. и спектр., 40, 771, 1976.
- [3] А. Л. Ошерович, Г. П. Анисимова, М. П. Бурштейн, Я. Ф. Веролайн, Я. Сигети, Е. А. Ледовская. Опт. и спектр., 30, 793, 1971.
- [4] Н. П. Пенкин. В сб.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. «Наука», Л., 1970.
- [5] T. Andersen, G. Sorensen. Phys. Rev., 45, 2447, 1972.
- [6] M. Norton, A. Gallagher. Phys. Rev., 3, 915, 1971.
- [7] P. T. Cunningham, J. K. Link. J. Opt. Soc. Am., 32, 1000, 1967.
- [8] W. Demtröder. Z. Phys., 166, 42, 1962.
- [9] G. M. Lawrence, J. K. Link, R. B. King. Astrophys. J., 141, 293, 1965.

Поступило в Редакцию 17 декабря 1975 г.

УДК 535.37 : 546.665

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ВЫНУЖДЕННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ГОЛЬМИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ОКСИОРТОСИЛИКАТОВ ИТТРИЯ И ЭРБИЯ

А. М. Морозов, М. В. Петров, В. Р. Старцев, А. М. Ткачук
и П. П. Феофилов

Оксиортосиликат иттрия Y_2SiO_5 и его структурные аналоги — оксиортосиликаты редкоземельных элементов Ln_2SiO_5 ($Ln = Tb \div Lu$) кристаллизуются в моноклинной системе, пространственная группа $C2/C$ (C_{2h}^2 , $z = 8$ [1, 2]). Ионы Y^{3+} и Ln^{3+} занимают в решетке две позиции, отличающиеся структурой ближайшего кислородного окружения (координационные числа равны соответственно 7 и 6).

Ранее для получения кристаллов Ln_2SiO_5 использовался главным образом метод кристаллизации из раствора в расплаве [3-5]. Небольшие кристаллики Y_2SiO_5 были получены по методу Вернейля [6], лазерные кристаллы этого соединения, активированные неодимом, были выращены из расплава путем зонной плавки в оптической печи [7] и по методике ИКАН СССР [8]. Нами показана возможность выращивания крупных оптически однородных монокристаллов Y_2SiO_5 и его аналогов путем вытягивания из расплава.¹

Тугоплавкие кристаллы оксиортосиликатов ($T_{\text{плав}}$ для Y_2SiO_5 равна 1980°C [9]) вытягивались со скоростями 3-10 мм/ч из толстостенных иридиевых тиглей при тщательной тепловой экранировке тигля и растущего кристалла в инертной атмосфере в установках с индукционным нагревом. Выращенные кристаллы оксиортосиликата

¹ Подробно методика выращивания и характеристики кристаллов редкоземельных оксиортосиликатов будут изложены в другом месте.