

мущены оба осциллятора и нумерация мод не имеет реального содержания. Спектры отражения $R(\Omega)$ при $\Gamma = 10$, соответствующие всем трем случаям, тоже представлены на рисунке.

Сопоставление осцилляторов Ω_1 и Ω_2 , полученных при ДА спектров, подобных показанным на рисунке б, в, двум физически различным фононам иногда может быть подтверждено резким различием между Γ_{1f} , Γ_{1f} , с одной стороны, и Γ_{2f} , Γ_{2f} , с другой; так, если $\Gamma_{2f} < \Gamma_{1f}$, но $\Gamma_{1f} > \Gamma_{2f}$, то, очевидно, это различие не связано с обычным возрастанием $\Gamma(\Omega)$ от Ω_{2f} до Ω_{2f} в области сильного осциллятора. В этом отношении поучительно сопоставление затуханий, например, для нескольких «вставных» осцилляторов на фоне сильной полосы типа E_u в спектре рутила [4]. Добавим, что при Γ_{1f} , $\Gamma_{1f} \ll \Gamma_{2f}$, Γ_{2f} на фоне широкой полосы может наблюдаться не только «провал», но и сочетание «провала» со «всплеском» R , а при обратном соотношении слабый осциллятор может стать практически необнаружимым на фоне полосы сильного осциллятора.

Литература

- [1] А. А. Кухарский. Опт. и спектр., 41, 499, 1976.
- [2] А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатъев. Колебательные спектры сложных окислов. «Наука», Л., 1975.
- [3] A. Armbruster. J. Phys. Chem. Solids, 37, 321, 1976.
- [4] F. Gervais, B. Piriou. Phys. Rev., B10, 1642, 1974.

Поступило в Редакцию 3 января 1977 г.

УДК 535.34 : 548.0

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ CaF₂-TRF₃ И SrF₂-TRF₃ I. CaF₂-TRF₃

Б. Каинов и Г. А. Тавшунский

В настоящей работе рассмотрено образование и некоторые свойства центров окраски, образующихся под действием γ -лучей ⁶⁰Co в кристаллах CaF₂-TRF₃, выращенных в условиях фторирующей атмосферы, в зависимости от типа и концентрации активатора, температуры облучения. γ -Облучение производилось при температурах от 77 до 350 К. Концентрация активатора составляла 0.01 ÷ 1 вес.%. Спектры поглощения регистрировались на приборе EPS-3Т при 77 К.

В кристаллах, активированных Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, спектры поглощения после γ -облучения содержат лишь полосы TR²⁺ и дырочных центров. Образование центров окраски в этих кристаллах укладывается в модель, в которой практически единственными центрами захвата электронов являются узлы TR³⁺, а центрами захвата дырок — собственные микродефекты основы.

В кристаллах же с Ce, Gd, Tb под действием γ -лучей образуются дополнительные электронные центры окраски, проявляющие фотохромные (ФХ) свойства. Ниже рассмотрены условия и особенности возникновения таких центров в CaF₂-CeF₃, CaF₂-GdF₃, CaF₂-TbF₃.

γ -Облучение при 77 К производит в этих кристаллах полосу V_k -центров при 315 нм [1], а также сложную полосу, состоящую из нескольких пиков в области 500—580 нм (рис. 1), которая обесцвечивается при нагреве до 350 К. Термообесцвечивание указанных полос сопровождается появлением новых в области 390 и 580 нм, принадлежащих ФХ-центру [2]. Эти же полосы образуются, если γ -облученные при 77 К кристаллы выдержать при комнатной температуре несколько суток в темноте.

Рис. 1. Спектры поглощения γ -облученных при 77 К ($D = 4.5 \cdot 10^6$ рад.) кристаллов CaF₂ с примесями.

1 — 0.1 вес.% CeF₃, 2 — 0.1 вес.% GdF₃,
3 — 0.1 вес.% TbF₃; 4 — 1.0 вес.% TbF₃;
5 — 0.1 вес.% CeF₃ после нагрева до комнатной температуры (выдержан 60 ч при 300 К после γ -облучения), 6 — поглощение окон криостата.

Если образцы, γ -облученные при температуре жидкого азота, подвергать воздействию света с $\lambda_{\text{мкс.}} = 530$ нм при той же температуре, то полосы в области 500—

580 нм обесцвечиваются одновременно с полосой V_k -центров, но при этом полосы ФХ центра не появляются. Последние не образуются и при последующем нагреве фотообесцвеченных образцов. Разрушение дырочной полосы 315 нм под воздействием света 530 нм при 77 К указывает на электронный характер центров, обуславливающих полосы в области 500—580 нм.

Увеличение концентрации активатора до 1.0 вес. % не производит заметного изменения в спектре поглощения в области 400—580 нм γ -облученных при 77 К образцов с Cd и Tb. Однако при большом содержании активатора в CaF_2 с Tb^{3+} , как и в случае CdF_2 с Ce^{3+} , которые образуют активаторные дырочные центры захвата, отсутствует полоса поглощения V_k -центров (рис. 1).

В случае $\text{CaF}_2\text{-CeF}_3$ с изменением содержания Ce кривые поглощения γ -облученных в жидком азоте образцов заметно изменяются. Для 0.01 вес. % в видимой области появляется широкая (полуширина 6000 см^{-1}), бесструктурная полоса с центром около 540 нм. В случае 1.0 вес. % CeF_3 вместо широкой полосы в видимой области появляются несколько полос и узкие линии в ИК области, принадлежащие иону Ce^{2+} [3].

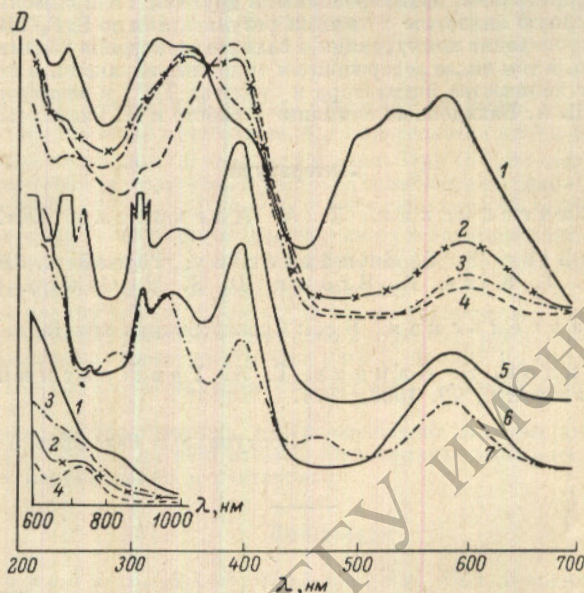


Рис. 2. Спектры поглощения γ -облученных при 315 К ($D=9 \cdot 10^5$ рад.) кристаллов CaF_2 с примесями.

1 — 0.1 вес. % GdF_3 непосредственно после γ -облучения; 2 — после облучения светом с $\lambda_{\text{макс.}}=530$ нм при комнатной температуре и 3 — при 77 К (после 2 образец отжигался до 500°C и снова облучался γ -лучами при 315 К); 4 — отожженного после γ -облучения до 373 К; 5 — 0.1 вес. % CeF_3 непосредственно после γ -облучения; 6 — 0.01 вес. % CeF_3 непосредственно после γ -облучения и 7 — после освещения светом 405 нм при 0°C . Внизу слева показана ИК часть соответствующих кривых в том же масштабе интенсивности.

Как видно из рис. 2, спектры поглощения γ -облученных при 315 К (температура камеры облучателя) кристаллов $\text{CaF}_2\text{-GdF}_3$ и $\text{CaF}_2\text{-TbF}_3$ заметно отличаются от спектров подобных кристаллов, но окрашенных аддитивно [2]. Сходство между нашими результатами и данными [2] проявляется лишь после фотообесцвечивания подходящим светом или термоотжига до определенной температуры γ -облученных кристаллов. Так, при нагреве до 370 К или при облучении светом с $\lambda_{\text{макс.}}=530$ нм при комнатной температуре полосы поглощения 324, 500, 534 и 576 нм обесцвечиваются и появляются полосы ФХ центра: 590 и 390 нм для Gd, 576 и 388 нм для Tb. Последующее освещение светом с $\lambda_{\text{Hg}}=405$ нм ионизует ФХ центр, при этом образуется группа полос в области 500—580 нм и интенсивная УФ полоса с пиком при 324 нм. Последняя полоса принадлежит ионизованному ФХ центру [2] и, поскольку она имеется в спектре поглощения образцов непосредственно после γ -облучения при 315 К, следует предполагать, что при γ -облучении образуются и ионизованные ФХ центры. Отметим, что ФХ центры с характерными полосами поглощения, подобными полосам поглощения аддитивно окрашенных образцов, образуются сразу, если γ -облучение произвести при более высокой температуре. Нами установлено, что для $\text{CaF}_2\text{-GdF}_3$ и $\text{CaF}_2\text{-TbF}_3$ оптимальной является температура γ -облучения 340—350 К.

Кристаллы $\text{CaF}_2\text{-CeF}_3$ отличаются от образцов, активированных Gd и Tb более низкой температурой накопления ФХ центров при γ -облучении, а именно главные полосы ФХ центра 580 и 394 нм появляются непосредственно после γ -облучения при 315 К. Под воздействием света 405 нм при 0°C происходит ионизация ФХ центров ($\text{CaF}_2 - 0.01$ вес. % CeF_3) и падение интенсивности полос 580, 394 и 335 нм с появлением

соответствующих полос 460, 328 и 280 нм ионизованного ФХ центра. Следует отметить, что добавление в кристаллы $\text{CaF}_2\text{-CeF}_3$ электронно-акцепторных примесей, например Dy^{3+} , сильно подавляет образование ФХ центров при γ -облучении.

ФХ центр по модели [2] состоит из комплекса TR^{3+} с соседней анионной вакансией, захватившей два электрона, что делает комплекс электронейтральным. Поскольку γ -облучение при 77 К, а также последующее фотообесцвечивание при той же температуре не образует ФХ центры, можно предполагать, что процессы образования ФХ центров обусловлены переносом фтора или его вакансий, осуществляемым при нагревании γ -облученного при 77 К образца или γ -облучении при температурах 300 К.

γ -Облучение при температуре около комнатной (315 К), по-видимому, образует сложные центры захвата для электронов, в том числе и ионизованные ФХ центры. В этом случае подсветка ($\lambda \sim 530$ нм) или нагрев, по нашему мнению, служат для пересадки электрона из других центров на ионизованные ФХ центры, что приводит к образованию нормального ФХ центра.

Образование дополнительных центров окраски в кристаллах CaF_2 с Ce, Gd, Tb по сравнению с кристаллами, активированными другими TR-примесями [4], позволяет провести определенную аналогию с нашими результатами по $\text{BaF}_2\text{-TRF}_3$ [5] и считать, что в $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$ происходит конкуренция в захвате электронов узлами TR^{3+} и дефектными комплексами, в том числе содержащими анионные вакансии, а исход этой конкуренции зависит от количества активатора и сродства TR^{3+} к электрону.

Благодарим Ш. А. Вахидова за внимание к работе и Н. Гаппарова за приготовление образцов.

Литература

- [1] В. А. Архангельская, Л. А. Алексеева. *Опт. и спектр.*, 21, 93, 1966.
- [2] D. L. Staebler, S. E. Shnatterley. *Phys. Rev.*, 3B, 516, 1971.
- [3] R. Alig, Z. J. Kiss, R. Brown, D. S. McClure. *Phys. Rev.*, 186, 276, 1969.
- [4] В. А. Архангельская. В сб.: *Спектроскопия кристаллов*, 143. «Наука», М., 1970.
- [5] Ш. А. Вахидов, Б. Каипов, Г. А. Тавшунский, Н. Гаппаров. *Опт. и спектр.*, 40, 1099, 1976.

Поступило в Редакцию 3 января 1977 г.

УДК 539.194+535.34

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ФЛУКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В РАСТВОРАХ НА ШИРИНУ ЛИНИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

А. Ф. Бондарев

Опыт показывает [1], что частоты линий колебательных спектров молекул в ряде случаев испытывают сдвиги при переходе от чистой жидкости к раствору. Поэтому можно ожидать, что локальные флуктуации концентрации раствора приведут к дополнительному уширению линий. В работе [1] показано, что для тех линий, частота которых зависит от концентрации, ширина проходит через максимум вблизи состава 1 : 1 и что этот эффект обусловлен флуктуациями концентрации раствора. Там же было получено выражение для флуктуационной ширины линии в приближении модели идеального раствора

$$\delta_{\text{нд.}} = 2\sqrt{2 \ln 2} |\nu_1 - \nu_0| \sqrt{\overline{\Delta c^2}}, \quad (1)$$

где

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{c(1-c)}{N} \quad (2)$$

есть среднеквадратичная флуктуация концентрации, N — число молекул обоих сортов в объеме флуктуации, ν_1 и ν_0 — частоты колебаний соответственно в чистой жидкости и в предельно разбавленном растворе, c — концентрация раствора в мольных долях.

Для изученных в [1] растворов расчет по формуле (1) дает заниженные по сравнению с опытом значения ширины линий. Естественно считать, что это связано с предположением об идеальности раствора. Целью настоящей работы является учет неидеальности раствора и более точная оценка флуктуационного уширения линий.