

Литература

- [1] В. П. Клочков, В. Л. Богданов. *Опт. и спектр.*, 43, 876, 1977.
 [2] М. Д. Галантин, Б. П. Кирсанов, З. А. Чижикова. *Письма ЖЭТФ*, 9, 502, 1969.
 [3] В. П. Клочков, В. Л. Богданов. В сб.: *Спектроскопия фотопревращений в молекулах*, 83. «Наука», Л., 1977.
 [4] Б. С. Непорент. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 38, 929, 1972.
 [5] В. Hudson, В. Kohler. *Ann. Rev. Phys. Chsm.*, 25, 437, 1974.
 [6] А. Н. Никитина, Н. А. Пономарева, Л. А. Яновская, В. А. Домбровский, В. Ф. Кучеров. *Опт. и спектр.*, 40, 251, 1976.
 [7] Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 32, 38, 670, 880, 1972; *V. S. N e p o r e n t. Pure Appl. Chem.*, 37, 111, 1974.
 [8] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 38, 888, 1975.
 [9] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, А. М. Макушенко. *Опт. и спектр.*, 41, 583, 1976.
 [10] А. Н. Никитина, Г. С. Тер-Саркисян, Б. М. Михайлов, Л. Е. Минченкова. *Опт. и спектр.*, 14, 655, 1963.

Поступило в Редакцию 23 марта 1978 г.

УДК 535.37 : 548.0

ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{CaF}_2\text{-Eu}$

Н. Н. Ершов, Т. И. Никитинская, В. М. Рейтеров,
П. А. Родный, Л. М. Трофимова и С. И. Юрков

Как установлено в [1], в спектре рентгенолюминесценции (РЛ) $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ наблюдается свечение Eu^{2+} даже в том случае, если в кристаллах заведомо отсутствует Eu в двухвалентном состоянии. Исследование особенностей РЛ кристаллов CaF_2 , активированных Eu, производилось нами на двух партиях кристаллов, выращенных с применением (кристаллы 2), либо без применения (кристаллы 1) 6% PbF_2 в качестве флуоресцирующей добавки по технологии, описанной в [2].

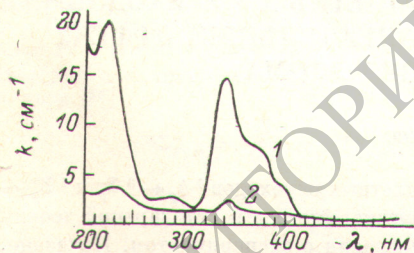


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}$.

1 — без PbF_2 , 2 — с PbF_2 .

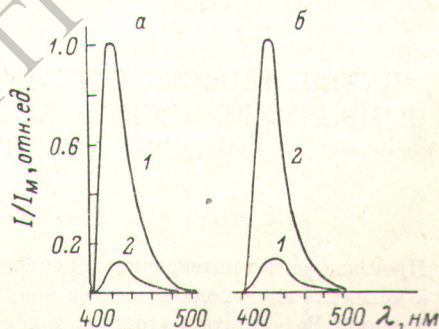


Рис. 2. Спектры фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ (а) и РЕНТГЕНОЛУМИНЕСЦЕНЦИИ (б) ионов Eu^{2+} в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Eu}$.

1 — без PbF_2 , 2 — с PbF_2 .

Приведенные ниже данные относятся к кристаллам, содержащим 0.01 мол % Eu в шихте. Добавление PbF_2 сильно снижает восстановление Eu^{3+} , поэтому концентрация Eu^{2+} в кристаллах 1, определенная из спектра поглощения (рис. 1), по методике, описанной в [3], оказалась существенно выше (0.008 мол %), чем в кристаллах 2 (0.001 мол %). Приблизительно такое соотношение концентраций было получено и методом ЭПР.

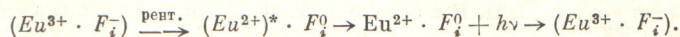
На рис. 2 представлены спектры РЛ (см. также [4]) и ФЛ кристаллов 1 и 2 в полсе свечения Eu^{2+} . Спектры регистрировались с помощью монохроматора МДР-2 и фотоумножителя ФЭУ-79; возбуждение осуществлялось на рентгеновской установке УРС-1, 0 (в режиме 40 кВ, 10 мА) или лампой ПРК-4 через фильтр УФСб. В спектры внесены все необходимые исправления.

Из рис. 2 следует, что интенсивность РЛ двухвалентного европия в кристаллах 2 значительно больше, чем в кристаллах 1, несмотря на то что содержание Eu^{2+} (рис. 1)

в них почти на порядок ниже; соотношение интенсивностей при фотовозбуждении близко к отношению концентраций. Нами установлено, что по мере облучения в кристаллах 2 идет медленное накопление Eu^{2+} (сопровожаемое увеличением поглощения в полосе 338 нм). Однако это накопление столь незначительно, что никак не может объяснить наблюдаемое интенсивное свечение Eu^{2+} в кристаллах. При понижении температуры от 290 до 140 К интенсивность свечения возрастает вдвое.

Изложенные факты приводят к выводу, что в $\text{CaF}_2-\text{Eu}^{3+}$ под пучком рентгеновских лучей происходит восстановление значительного числа ионов Eu^{3+} до двухвалентного состояния (Eu^{2+}), но большая часть из них по прошествии нескольких микросекунд [5], успевая высветиться, возвращается снова в трехвалентное состояние. Только незначительная доля остается в двухвалентном состоянии, с чем и связано медленное возрастание поглощения кристалла в полосе 338 нм.

Можно предположить, что кратковременное восстановление идет с захватом электрона от ближайшего межузельного иона фтора компенсатора по следующей схеме:



Вопрос о том, в каком именно центре протекают эти процессы, остается открытым. Наиболее вероятно, что таковыми являются преимущественно либо тетрагональные центры, либо центры низкой симметрии типа ромбических.

Литература

- [1] Ю. К. Воронько, Б. И. Денкер, В. В. Осико. ФТТ, 13, 2193, 1971.
- [2] В. А. Архангельская, В. М. Рейтеров, П. Л. Смоленский. Изв. АН СССР, сер. неорган. матер., 12, 1560, 1976.
- [3] В. А. Архангельская, М. Н. Киселева, В. М. Шрайбер. Опт. и спектр., 33, 509, 1967.
- [4] Ю. Б. Владимирский, Г. М. Захаров, Т. И. Никитская, П. А. Родный. Опт. и спектр., 32, 756, 1972.
- [5] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 13, 235, 1962.

Поступило в Редакцию 23 февраля 1978 г.

УДК 539.194

ИНТЕНСИВНОСТЬ СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЕ КИСЛОРОДА И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ВНЕШНЕГО ТЯЖЕЛОГО АТОМА

Б. Ф. Минаев

Проведен расчет интенсивностей синглет-триплетных переходов $^1\Delta_g \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ и $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ в молекуле кислорода на основе полуэмпирического метода и стандартной теории возмущений. Результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом. Показано, что интегралы, входящие в расчет интенсивностей, определяют также параметры спингамильтониана для основного триплетного состояния. Согласно с экспериментом по этим параметрам указывает на высокую надежность всего расчета в целом. Различие интенсивностей переходов $^1\Delta_g \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ и $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ обусловлено тем, что для второго перехода, помимо орбитального вклада в магнитный момент, имеется дополнительный спиновый вклад, связанный с заимствованием интенсивности из СВЧ перехода между спиновыми подуровнями состояния $^3\Sigma_g^-$. В несимметричном комплексе столкновения с молекулой, содержащей тяжелый атом, этот СВЧ переход приобретает электрический дипольный характер за счет заимствования интенсивности из перехода с переносом заряда. Во втором порядке теории возмущений относительно спин-орбитального взаимодействия данный вклад обуславливает избирательное усиление перехода $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ за счет внешнего тяжелого атома.

Молекула кислорода имеет основное триплетное состояние ($^3\Sigma_g^-$) и два низколежащих синглетных $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$. Синглет-триплетные переходы между этими состояниями в красной и ближней инфракрасной области спектра представляют большой интерес

$$^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-, \lambda = 7620 \text{ \AA}, \quad (1)$$

$$^1\Delta_g \leftarrow ^3\Sigma_g^-, \lambda = 12700 \text{ \AA} \quad (2)$$