Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

*ФИЗИКА*

П. П. ФЕОФИЛОВ

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ИОНА $Eu^{+++}$ в $CaF_2$

*(Представлено академиком А. Н. Терениным 6 VIII 1954)*

1. Как известно, люминесценция трехвалентных ионов редких земель соответствует запрещенным переходам между уровнями $4f$-оболочки, вследствие чего в излучении могут наблюдаться, наряду с обычными электрическими дипольными переходами (в данном случае вынужденными), переходы, соответствующие высшим мультиполям, в частности магнитным диполям ([1]). Теоретическое рассмотрение вопроса о природе элементарных излучателей в отдельных переходах встречается со значительными трудностями, поскольку наряду со значениями квантовых чисел уровней, между которыми совершаются переходы, необходимо знать собственные функции основного и возбужденного состояний и матричные элементы электрического и магнитного моментов перехода. В настоящей заметке показывается на примере люминесценции $Eu^{+++}$ в $CaF_2$, что природа элементарных излучателей может быть простым и наглядным образом определена экспериментально, путем исследования анизотропии излучения совокупности люминесцирующих центров, ориентированных определенным образом в пространстве.

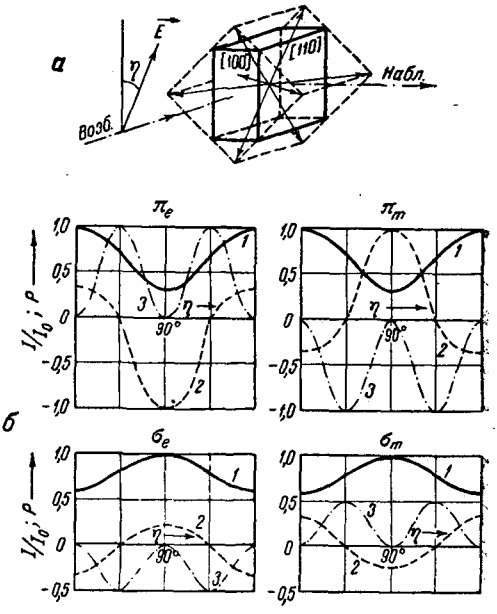



Рис. 1. *а* — схема наблюдения; *б*: *1* — $I(\eta)$, *2* — $P(\eta)$, *3* — $P(\eta)$ в условиях наблюдения, приведенных в ([4])

Как отмечал С. И. Вавилов, «наиболее общим и коренным признаком, отличающим различные мультиполи, является пространственное распределение излучения» ([2]). Основываясь на этом свойстве мультиполей, С. И. Вавилов предложил метод поляризационных диаграмм ([2]), позволяющий определить мультипольность поглощающих и излучающих систем в изотропной лиминесцирующей среде. Метод, примененный в настоящей работе, до известной степени аналогичен методу поляризационных диаграмм, с отличиями, вызванными спецификой кристаллического состояния и тем, что наряду с измерениями поляризации излучения привлекаются измерения его интенсивности. Мы

ограничиваемся случаем дипольного излучения, причем рассматриваем как линейные, так и круговые электрические и магнитные дипольные излучатели. Интенсивность излучения линейных осцилляторов пропорциональна квадрату синуса угла $\vartheta$ между осью осциллятора и направлением наблюдения: $I_\pi \sim \sin^2\vartheta$. Пространственное распределение излучения круговых осцилляторов (ротаторов) описывается выражением $I_\sigma \sim 1 + \cos^2\vartheta$, где $\vartheta$ — угол между направлением наблюдения и нормалью к плоскости, в которой совершаются колебания ротатора. Электрические и магнитные излучатели отличаются по состоянию поляризации испускаемого света ([1, 3]). Таким образом, исследование пространственного распределения излучения ориентированной совокупности излучателей позволяет дать однозначный ответ о их природе.

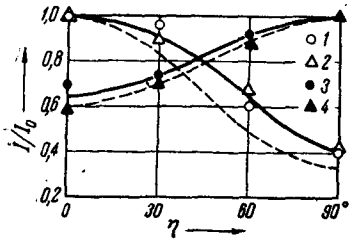


Рис. 2

2. Исследование поляризационной люминесценции ионов $Eu^{+++}$ в $CaF_2$ показывает, что в этом случае элементарные излучатели ориентированы по четырем осям третьего порядка ([4]). Если бы можно было a priori предположить, что элементарные излучатели ионов $Eu^{+++}$ полностью анизотропны, то для определения их мультипольности было бы достаточно располагать данными об абсолютной величине и знаке максимальной степени поляризации. Действительно, нетрудно убедиться, что при ориентации излучателей по осям третьего порядка в условиях наблюдения, описанных в ([4]) (пластинка вырезана из кристалла параллельно (100), $\alpha = 45°$), значения степени поляризации для различных комбинаций поглощающих и излучающих осцилляторов будут определяться данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

| Поглощение | Излучение * | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\pi_e$ | $\sigma_e$ | $\pi_m$ | $\sigma_m$ |
| $\pi_e$ | 1 | $-1/2$ | $-1$ | $1/2$ |
| $\sigma_e$ | $-1/2$ | $1/4$ | $1/2$ | $-1/4$ |
| $\pi_m$ | $-1$ | $1/2$ | 1 | $-1/2$ |
| $\sigma_m$ | $1/2$ | $-1/4$ | $-1/2$ | $1/4$ |

* $\pi_e$ — электрический линейный осциллятор, $\sigma_e$ — электрический круговой осциллятор, $\pi_m$ — магнитный линейный осциллятор, $\sigma_m$ — магнитный круговой осциллятор.

Поскольку наблюдаемая на опыте степень поляризации резонансных линий 5735 и 5282 Å ($^5D_0 - {}^7F_0$ и $^5D_1 - {}^7F_0$) близка к единице ([4]), естественно предположить, что примененное нами возбуждение ($\lambda_{возб} = 313$ мμ) эквивалентно в смысле поляризационных соотношений резонансному возбуждению, при котором поглощают осцилляторы $\pi_e$. Тогда, воспользовавшись первой строкой табл. 1, можно сразу определить мультипольность переходов, соответствующих излучению спектральных линий, степень поляризации которых близка, согласно данным ([4]), либо к $\pm 1$, либо к $\pm 1/2$. Это определение не может, однако, считаться вполне надежным, поскольку данные табл. 1 вычислены в предположении полной анизотропии излучателей.

3. Определение становится однозначным, если привлечь, помимо поляризационных данных, данные о пространственном распределении интенсивности люминесценции, возбуждаемой линейно-поляризованным светом. В интересующем нас случае ориентации осцилляторов по осям третьего порядка эти данные наиболее удобно получать, вырезав из кристалла параллелепипед, грани которого параллельны плоскостям (100) и (110), возбуждая люминесценцию перпендикулярно (100) и наблюдая через грань, параллельную (110) (рис. 1*а*). Плоскость поляризации возбуждающего света может поворачиваться вокруг направ-

ления возбуждения относительно неподвижного кристалла. Несложный расчет позволяет определить изменения интенсивности и поляризации, которые должны наблюдаться для различных мультиполей при изменении угла поворота $\eta$. Результаты расчета сведены в табл. 2 и изображены графически на рис. 1 *б* (в соответствии со сказанным выше предполагается, что поглощение осуществляется $\pi_e$-осцилляторами).

Как можно видеть, параллельное исследование зависимостей $I(\eta)$ и $P(\eta)$ полностью устраняет неоднозначность определения. Однако мы видели, что частичным критерием может служить знак поляризации люминесценции, наблюдаемой в условиях (4) (в этих условиях могут наблюдаться более высокие абсолютные значения $P$, чем в условиях рис. 1 *а*). Как следует из табл. 1, знак поляризации позволяет разграничить излучатели $\pi_e$ и $\sigma_m$ от излучателей $\pi_m$ и $\sigma_e$. Если воспользоваться данными о знаке поляризации и установить характер закономерности $I(\eta)$ (достаточно установить, больше или меньше единицы отношение $I_0/I_{\pi/2}$), то определение природы излучателей может быть сведено к качественным наблюдениям. Ключ к этому определению дает табл. 3.

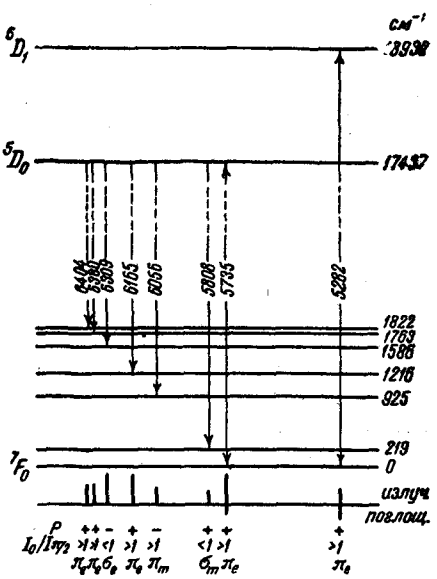



Рис. 3. Схема электронных переходов для $CaF_2$—Eu. В нижней части схемы приведены данные о знаке поляризации, величине отношения $I_0/I_{\pi/2}$ и результаты определения природы элементарных измерителей

4. Для установления природы элементарных излучателей, соответствующих отдельным линиям спектра излучения $Eu^{+++}$ в $CaF_2$, мы

Таблица 2

| | Тип излучателя | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\pi_e$ | $\sigma_e$ | $\pi_m$ | $\sigma_m$ |
| $I(\eta)$ | $\frac{1+2\cos^2\eta}{3}$ | $\frac{3+2\sin^2\eta}{5}$ | $\frac{1+2\cos^2\eta}{3}$ | $\frac{3+2\sin^2\eta}{5}$ |
| $P(\eta)$ | $\frac{\cos 2\eta}{1+2\cos^2\eta}$ | $\frac{\cos 2\eta}{3+2\sin^2\eta}$ | $\frac{\cos 2\eta}{1+2\cos^2\eta}$ | $\frac{\cos 2\eta}{3+2\sin^2\eta}$ |

воспользовались данными о знаке поляризации, полученными в (4), и произвели по описанной выше схеме определение зависимости $I(\eta)$. Это определение было осуществлено спектрографическим путем: спектр люминесценции фотографировался при различных углах $\eta$, после чего обычными методами фотографической фотометрии находилось изменение интенсивности отдельных спектральных линий. Поскольку степень поляризации различных линий в спектре излучения различна и изменяется при изменении $\eta$, необходимо было исключить поляризующее действие спектрографа. Это достигалось при помощи пластинки $\lambda/4$, установленной перед щелью спектрографа и ориенти-

рованной таким образом, что главные направления составляли углы в 45° со щелью спектрографа.

На рис. 2 приведены результаты определения зависимости $I(\eta)$ для 5735 Å (*1*), 6165 Å (*2*), 6806 Å и 6307 Å (*4*). Пунктиром проведены расчетные зависимости для π- и σ-излучателей (табл. 2). Как можно видеть, разграничение линейных и круговых излучателей может быть произведено вполне уверенно, несмотря на довольно значительный разброс экспериментальных точек.

Таблица 3

| Знак $P$ в условиях наблюдения (4) | $I_0/I_{\pi/2}$ | Тип излучателя |
|---|---|---|
| + | $>1$ | $\pi_e$ |
| − | $<1$ | $\sigma_e$ |
| + | $>1$ | $\pi_m$ |
| − | $<1$ | $\sigma_m$ |

В нижней части схемы электронных переходов, описывающей наблюдаемый спектр люминесценции $CaF_2$ — Eu (см. рис. 3), приведены данные о знаке поляризации отдельных линий, заимствованные из работы (4), и характеристики отношения $I_0/I_{\pi/2}$, полученные в настоящей работе. Там же приведены результаты определения на основе этих данных природы элементарных излучателей. Мы видим, что среди наиболее интенсивных линий в спектре люминесценции $CaF_2$ — Eu встречаются линии, соответствующие всем четырем возможным типам элементарных дипольных излучателей.

Поступило
23 VII 1954

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, М., 1953. [2] С. И. Вавилов, ЖЭТФ, **10**, 1363 (1940); Собр. соч., **2**, 1952, стр. 58. [3] П. П. Феофилов, ДАН, **55**, 407 (1947); Усп. физ. наук, **36**, 417 (1948). [4] П. П. Феофилов, ДАН, **99**, № 5 (1954).