

Затем С.И. Маренниковым с сотрудниками была разработана схема критичного векторного синхронизма, для которой угловая апертура преобразованного изображения была свыше 60 угловых градусов. В обоих случаях использовалось для накачки лазерное излучение.

В случае преобразованного широкополосного некогерентного изображения возникают новые, несколько неожиданные требования:

- пучки широкополосного излучения должны быть гомоцентрическими (создающие изображение);
- накачка должна быть в виде сходящихся гомоцентрических пучков широкополосного излучения;
- гомоцентрические пучки, создающие изображение, и множество пучков накачки, должны быть строго совмещены в плоскости, находящейся в оптическом кристалле, то есть преобразование реализуется за счет векторных взаимодействий.

Нами реализована такая схема преобразования инфракрасного изображения в видимую область в оптическом кристалле. Качество изображения высокое, как в обычных оптических приборах. Спекл-структура изображения, присущая лазерному излучению, отсутствует.

ОПИСАНИЕ ШТАРКОВСКОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $Cs_2NaYCl_6:Tm^{3+}$ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Фомичева Л.А., Ларионова Н.Н., Корниенко А.А., Дунина Е.Б.
Витебский государственный технологический университет, Витебск,
Беларусь

Выполнено описание штарковской структуры мультиплетов иона Tm^{3+} в эльпасолите Cs_2NaYCl_6 с помощью модифицированного гамильтониана кристаллического поля, полученного в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия. На основе выполненных расчетов определены параметры ковалентности.

Для описания штарковской структуры мультиплетов обычно используют гамильтониан кристаллического поля, полученный в приближении слабого конфигурационного взаимодействия¹:

$$H_{cf} = \sum_k \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^k \quad (1)$$

Хорошего описания штарковской структуры для кристаллической системы $Cs_2NaYCl_6:Tm^{3+}$ с помощью гамильтониана (1) достичь не удалось, поэтому расчеты были выполнены в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия с помощью следующего гамильтониана²:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \right. \\ \left. + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k \quad (2)$$

Поскольку $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ обладает кубической симметрией, то слагаемое $\left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d)$, соответствующее конфигурации противоположной четности, равно нулю и в этом случае необходимо учитывать только вклад от процессов с переносом заряда³:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b), \quad (3)$$

где

$$\tilde{J}^2(b) \approx \frac{5}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 + 3\gamma_{\pi f}^2];$$

$$\tilde{J}^4(b) \approx \frac{3}{14} [3\gamma_{\sigma f}^2 + \gamma_{\pi f}^2];$$

(4)

$$\tilde{J}^6(b) \approx \frac{13}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 - 3\gamma_{\pi f}^2].$$

Здесь γ_{if} ($i = \sigma, \pi$) – параметры ковалентности.

В приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1) в качестве варьируемых выступают следующие параметры кристаллического поля: $B_0^4 = 1713 \text{ см}^{-1}$ и $B_0^6 = 157 \text{ см}^{-1}$. Среднеквадратичное отклонение теоретических значений энергии от экспериментальных⁴ в этом случае составляет 48 см^{-1} .

Для улучшения точности описания были выполнены расчеты в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия, но существенно улучшить описание экспериментальных данных не удалось, поэтому расчеты были выполнены с помощью гамильтониана (2), полученного в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия. Применение гамильтониана (2) позволило значительно улучшить описание штарковской структуры мультиплетов иона Tm^{3+} $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Среднеквадратичное отклонение уменьшилось на 50% по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия и составило 24 см^{-1} . Оптимальное описание достигается при следующих значениях варьируемых параметров: $B_0^4 = 1261 \text{ см}^{-1}$ и $B_0^6 = 111 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{\sigma f} = -0.0267$, $\gamma_{\pi f} = 0.0137$, $\Delta_{c1} = 24125 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{c2} = 36881 \text{ см}^{-1}$. Полученные таким образом параметры ковалентности удовлетворительно согласуются с параметрами $\gamma_{\sigma f} = -0.0222$ и $\gamma_{\pi f} = 0.0092$, полученными для хлоридов на основе микроскопических моделей⁵.

Выполненные расчеты позволяют утверждать, что с помощью гамильтониана (1) можно выполнять описание штарковской структуры эльпасолитов,

активированных ионами Tm^{3+} . В пользу применения гамильтониана (1) свидетельствует заметное уменьшение среднеквадратичного отклонения теоретических данных от экспериментальных при описании штарковской структуры мультиплетов и хорошее согласие вычисленных при таком описании параметров ковалентности с параметрами ковалентности, полученными другими методами⁵.

1. B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, (1965).
2. E.B. Dunina, A.A. Kornienko, L.A. Fomicheva, *Cent. Eur. J. Phys.*, **6**, №3, 407-414, (2008).
3. А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина, *Опт. и спектр.*, **97**, №1, 75-82, (2004).
4. J.R.G. Thorne, Qinghua Zeng, R.G. Denning, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, №33, 7403-7419, (2001).
5. D.J. Newman, M.M. Curtis, *J. Phys. Chem. Solids.*, **30**, 2731-2737, (1969).

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА N,N-ДИ(2-КАРБОКСИЭТИЛ)-3,4-КСИЛИДИНА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ КАДМИЯ (II)

Печищева Н.В.^{*}, Дедюхина Е.В.^{*}, Белозерова А.А.^{**}, Неудачина Л.К.^{**},
Осинцева Е.В.^{**}, Шуняев К.Ю.^{*}

^{*} Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург,

^{**} Уральский государственный университет, Екатеринбург

shun@ural.ru

Кадмий используется как компонент полупроводниковых материалов и люминофоров. Поэтому разработка методик определения ионов кадмия в данных материалах является актуальной задачей.

Ранее обнаружено [1], что интенсивность люминесценции бензола и анилина резко возрастает в замороженных растворах избытков хлоридов и сульфатов ионов металлов, которые характеризуются большой величиной напряженности электрического поля и имеют заполненные внешние электронные оболочки. К такому типу ионов относятся, например, ионы кадмия(II): замораживание раствора органического реагента в их присутствии упорядочивает структуру воды и ослабляет взаимодействие органических молекул со средой. В результате наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции. N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин (3,4-КДК) является производным анилина, следовательно, для водного раствора 3,4-КДК также можно ожидать увеличения интенсивности флуоресценции ($I_{фл}$) при $T=77K$ в присутствии ионов кадмия(II).

Нами изучена флуоресценция водных растворов 3,4-КДК ($C=1 \cdot 10^{-4}M$) при различных молярных избытках ионов Cd^{2+} в интервале $pH=1-6$ при $T=77K$. Отмечено повышение $I_{фл}$ протонированной формы реагента ($\lambda_{возб}=218$ нм, $\lambda_{рег}=280$ нм). Максимально $I_{фл}$ увеличивается в 25 раз при $pH=6$ и 30-кратных избытках ионов металла по отношению к 3,4-КДК. Линейная зависимость $I_{фл}$ от концентрации кадмия(II) наблюдается в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}-3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (10-300 мг/дм³). При $T=293K$ увеличения $I_{фл}$ не наблюдается: ионы кадмия(II) гасят флуоресценцию водного раствора 3,4-КДК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-96098), Президиума РАН и "Ведущие научные школы" (грант № НШ-4358.2008.3).