

- [13] R o s a n o v N.N. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 150. N 2. P. 545-555.  
 [14] Ш м е л е в В.М. и др. // Хим. физ. 1989. Т. 8. № 3. С. 318-322.

Поступило в Редакцию  
2 декабря 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 20

26 октября 1990 г.

07

© 1990

### НАБЛЮДЕНИЕ УЗКОПОЛОСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ С ОДНИМ $3d$ -ЭЛЕКТРОНОМ В КРИСТАЛЛАХ

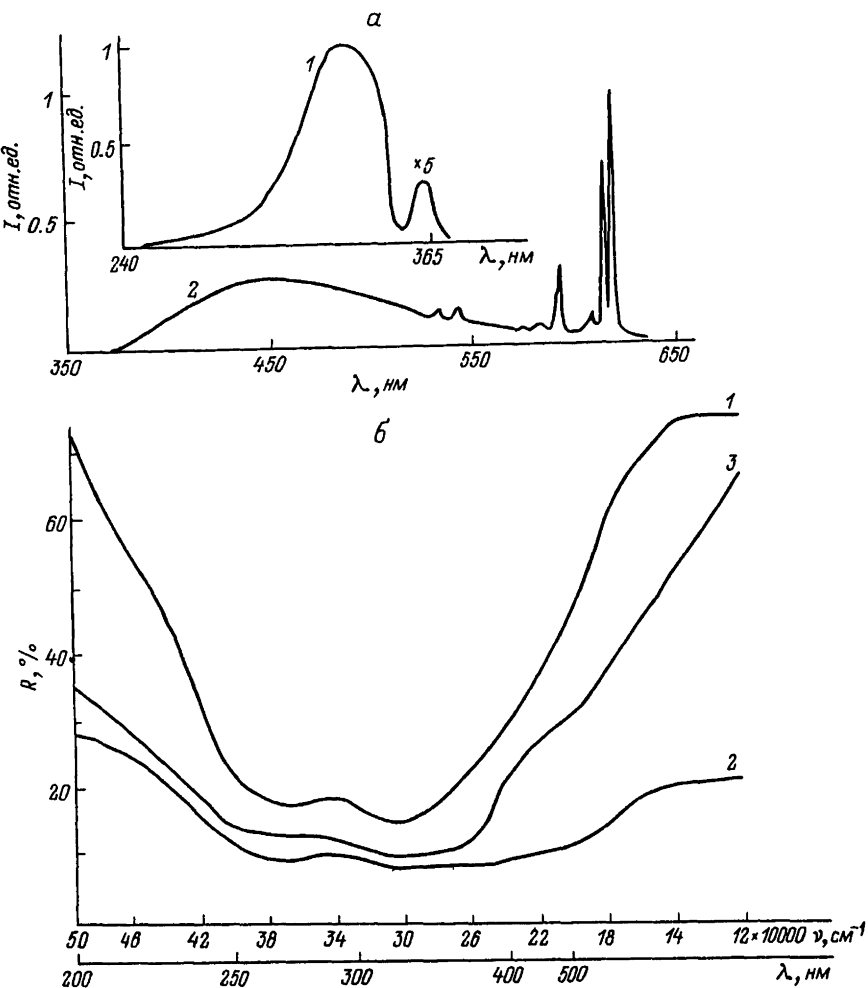
М.Г. З у е в

Поиск активаторов, обладающих набором новых спектроскопических свойств является актуальной задачей. Среди переходных металлов группы железа узкополосная люминесценция, обусловленная интерконфигурационными переходами, известна у ионов  $G^{3+}$ . В спектрах ионов с одним  $3d$ -электроном нет узких линий из-за того, что уровни имеют одну мультиплетность и, следовательно, нет запрещенных по спину переходов. В настоящей работе сообщается о наблюдении узкополосной люминесценции, обусловленной ионами  $V^{4+}(d^1)$ , имеющих короткую связь  $V^{4+}-O$  (1.58 Å) в смешанных кристаллах  $MV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Ta_2O_9$  и  $MV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Nb_2O_9$ , где  $M = Y, La, Gd, Lu$ .

Образцы получены по методике [1]. По данным ЭПР в кристаллах, где  $M = Y, La$ , наблюдаются сигналы, центр тяжести которых соответствует  $g$ -фактору, равному 1.96-1.97. Количество парамагнитных центров (ПЦ) возрастает при переходе от  $Y$  к  $La$  в два раза и практически одинаково для танталатов и ниобатов. Наблюдаемые спектры характерны для ионов  $V^{4+}$ . Сверхтонкая структура (СТС) обусловлена взаимодействием  $d^1$ -электрона  $V^{4+}$  с собственным ядром ( $I = 7/2$ ). Регистрируемые сигналы описываются аксиальным спин-гамильтонианом с параметрами:

$$g_{\perp} = 1.984, \quad A_{\perp} = 58 \text{ Гс}, \\ g_{\parallel} = 1.915, \quad A_{\parallel} = 173 \text{ Гс}.$$

В спектрах ЭПР СТС смазывается при значительном электрон-электронном взаимодействии. Отсутствие связи между степенью разрешения и числом ПЦ позволяет предположить, что ионы  $V^{4+}$  находятся, по крайней мере, в двух неэквивалентных позициях:



Спектрально-люминесцентные характеристики  $MV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Ta_2O_9$  и  $MV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Nb_2O_9$  при  $T=300$  K: а - спектры возбуждения (1) и фотолуминесценции (2)  $YV^{4+}V_{1-x}^{5+}Ta_2O_9$ , б - спектры диффузного отражения: 1 -  $GdV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Ta_2O_9$ , 2 -  $YV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Nb_2O_9$ , 3 -  $YV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Nb_2O_9$ .

одна из них находится в диамагнитном окружении и дает хорошо разрешенную СТС, другая - предполагает существование двух (или более) расположенных рядом ионов  $V^{4+}$ , взаимодействие  $d'$ -электронов которых приводит к одиночному широкому сигналу резонанса. Наложение двух спектров дает результирующий сигнал.

На рисунке представлены спектрально-люминесцентные характеристики образцов  $MV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Ta_2O_9$  и  $MV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Nb_2O_9$ , где  $M = Y, Gd$ . В спектре люминесценции наряду с широкой полосой с максимумом при 470 нм наблюдается система узких интенсивных линий. При  $T=77$  К узкие линии в спектре отсутствуют. Нагревание образцов до  $T \approx 400$  К приводит к температурному гашению широкой полосы. Интенсивность узких линий, наоборот, возрастает. Аналогичными свойствами обладают кристаллы  $LaV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}Ta_2O_9$ . Однако, интенсивность узких полос примерно в 7 раз меньше, чем для ванадатотанталата иттрия. Во всех объектах система узких полос наблюдается при фото-, рентгено- и катодовозбуждении. Широкая полоса свечения обусловлена, вероятно, процессами переноса заряда в полиэдрах решетки, сформированных ионами  $V^{5+}$ .

Спектр возбуждения состоит из двух полос 320 и 365 нм, первая из которых совпадает с полосой переноса заряда в тетраэдрах  $VO_4^{3-}$  [2] и интенсивнее второй примерно в 10 раз. В этих полосах возбуждаются широкая и узкие линии свечения. Для спектра диффузного отражения характерно наличие полос при ~500, 370–380, 325, 270 и 215 нм, которые, сливаясь, образуют одну широкую полосу.

Согласно анализу спектров ЭПР в рассматриваемых кристаллах можно допустить существование ионов  $V^{4+}$  с короткой связью  $V=O$ . Группа  $VO$  характеризуется наличием сильной  $\pi$ -компоненты, которая образуется из-за смещения электронной плотности  $O(\rho\pi) \rightarrow V(d\pi)$  [3]. Поэтому совокупность узких полос в спектре люминесценции может быть интерпретирована в рамках переходов между уровнями молекулярных орбиталей, образованных  $V^{4+}$  и кислородом.

Известно [4], что при смещении  $d$ -орбиталей переходного металла с  $p$ -орбиталями лигандов и возрастании ковалентности связи происходит увеличение интенсивности  $d-d$ -переходов. В нашем случае, по-видимому, происходит смешивание уровней молекулярных орбиталей ванадиевого комплекса с уровнем переноса заряда. На это указывает однотипность спектра возбуждения люминесценции  $VO_4^{3-}$  и комплексов  $V^{4+}$ . Причем смешивание осуществляется колебаниями решетки, что доказывается увеличением силы осциллятора узких полос с ростом температуры. Следует отметить, что узкополосный спектр свечения практически одинаковый для танталатов и ниобитов. Это говорит о фундаментальной природе центров свечения.

Автор благодарит Л.В. Золотухину за участие в экспериментах по ЭПР.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] З у е в М.Г., Ф о т и е в А.А. // ЖНХ. 1989. Т. 34. В. 9. С. 2355.
- [2] Ф о т и е в А.А., Ш у л ь г и н Б.В., М о с к в и н А.С., Г а в р и л о в Ф.Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. М., Наука. 1976.

[3] Б а л ь х а у з е н К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964.

[4] М а р ф у н и н А.С. Введение в физику минералов. М.: Мир, 1974.

Поступило в Редакцию  
23 марта 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 20

26 октября 1990 г.

0.3; 04

© 1990

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ СИЛЬНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН В ЛОКАЛЬНО-НЕОДНОРОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

В.И. Б е р г е л ь с о н, И.В. Н е м ч и н о в,  
Т.И. О р л о в а, В.М. Х а з и н с

Тонкий „канал” пониженной плотности, расположенный перпендикулярно (или под некоторым, не слишком малым, углом) к фронту распространяющейся в газе ударной волны, приводит к глобальной перестройке газодинамического течения [1-4].

Конденсированные среды (жидкости и твердые тела) также могут содержать локальные неоднородности типа каналов, поэтому аналогичная перестройка течения с сильными ударными волнами может осуществляться и в этих средах. Подобные течения должны возникать, например, при высокоскоростном ударе крупного метеорного тела по твердой поверхности с трещинами и разломами. Взаимодействие образующейся при ударе о поверхность мощной ударной волны с системой естественных (или искусственных) каналов пониженной плотности должно приводить к ее „развалу” и образованию перед ее фронтом клиновидных или конических ударных волн — „предвестников”. Такие структуры наблюдались в физическом и численном экспериментах в газах [1-4].

В качестве простейшего примера рассмотрим взаимодействие стационарной плоской ударной волны с плоским каналом пониженной плотности, перпендикулярным фронту волны. Будем использовать модельное „универсальное” уравнение состояния конденсированной среды [5]:  $\rho = B(z^3 - z^2) + e_T \rho_0 z^{(\gamma-1)}$ ,  $e = \frac{c_0^2}{2}(z-1)^2 + e_T$ ,  $z = \rho/\rho_0$ . Здесь  $B$  — модуль объемного сжатия,  $e_T$  — „тепловая часть” удельной внутренней энергии  $e$ ,  $\rho$  — давление,  $\rho_0$  — плотность,  $\gamma$  — эффективный показатель адиабаты,  $\rho_0$  и  $c_0 = \sqrt{B/\rho_0}$  — плотность и скорость звука в „нормальном” состоянии.

Приведем некоторые результаты численных расчетов задачи для  $\gamma = 2$  и числа Маха основной волны  $M = 6.6$  при различных значениях  $\omega = \rho_c/\rho_0$  — относительной плотности в канале. При типичной скорости звука в конденсированном веществе  $c_0 \sim 3$  км/с