

кристалл лейкосапфира Al_2O_3 не имеет полос поглощения в видимой области спектра и прозрачен; введение в него примесей Fe^{3+} и Ti^{4+} приводит к поглощению излучения в красной области спектра, и кристалл приобретает зелёный цвет (изумруд), а введение примесей Cr^{3+} создаёт полосы поглощения в синей и зелёной областях спектра, и кристалл приобретает красный цвет (рубин).

Если электронные переходы происходят в хорошо экранированных внутр. оболочках примесных атомов (напр., в атомах переходных и редкоземельных элементов), то константы электрон-фононного взаимодействия и соответственно ширины полос оказываются малыми. Так, полоса поглощения центров окраски и обычных примесных центров имеет ширину $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ (при комнатной темп-ре). Линии поглощения в спектрах примесных редкоземельных ионов составляют $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Эти переходы, как правило, осуществляются между уровнями одной конфигурации, расщеплёнными внутрикристаллич. полем. При понижении темп-ры эти линии сужаются до ширины, определяемой неоднородным уширением, т. е. до долей cm^{-1} . Уширение, обусловленное электрон-фононным взаимодействием, однородно, время т. н. поперечной релаксации $\sim 10^{-12} - 10^{-13} \text{ с}$. Неоднородное уширение связано с неидеальностью кристалла, с изотопией примеси и т. д.

Симметрия кристаллич. поля определяет выделенные направления дипольного момента переходов, к-рые проявляются в различии степени поляризации люминесценции кристаллов и коэффициентов поглощения света, поляризованного вдоль и перпендикулярно оптич. оси кристалла. Напр., в кристалле рубина решётка Al_2O_3 представляет собой октаэдр, слегка деформированный вдоль пространственной диагонали, к-рая в этом случае является оптич. осью. Деформация приводит к тому, что поглощение света, падающего вдоль оптич. оси, в полосе 5500 Å оказывается в 2 раза больше, а в полосе 4000 Å на 10% меньше, чем распространяющееся в перпендикулярном направлении. Изучение поляризации характеристик С. к. позволяет определять симметрию решётки, пространственную структуру центров и ориентацию дипольных моментов, соответствующих электронным переходам центров, находящихся во внутрекристаллич. поле.

Проявление фононной подсистемы рассматривалось выше только как фактор, определяющий уширение спектральных полос электронных переходов, или как источник линий фононных повторений электронных переходов, сопровождаемых поглощением или рождением оптич. фононов. Если при возбуждении фононов выводится дипольный момент, то эти колебания проявляются в спектрах ИК-поглощения (оптич. ветви). Колебания, меняющие поляризуемость, проявляются в спектрах комбинац. рассеяния. В кристаллах, обладающих центром инверсии, существует т. н. альтернативный запрет — одно и то же колебание может проявиться либо в ИК-спектре, либо в спектре комбинац. рассеяния света. По законам сохранения энергии и импульса в спектре поглощения проявляется не вся ветвь оптич. колебаний решётки, а узкий интервал вблизи критич. частоты. Если при поглощении света рождается один оптич. фонон, то частоты ИК-полос лежат в далёкой ИК-области. В молекулярных кристаллах частоты колебаний соответствуют внутримолекулярным колебаниям и имеют частоты от $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ и ниже, т. е. полосы поглощения расположены в области от 2,7 мкм и ниже. Кроме того, имеются более слабые полосы, соответствующие возбуждению двух или более фононов или возбуждению неск. фононов одной частоты, полосы поглощения к-рых лежат в ближней ИК-области.

В спектрах комбинац. рассеяния света отражаются как оптич. ветви, колебания к-рых модулируют поляризуемость среды, так и акустич. ветви. Спектры комбинац. рассеяния дают информацию как о спектре оптич.

колебаний решётки, так и о плотности энергетич. состояний на акустич. ветвях колебаний (в этом случае говорят не о комбинационном, а о Мандельштама — Бриллюэна рассеянии света и Рамеевском рассеянии света). Из-за альтернативного запрета в спектрах комбинац. рассеяния 1-го порядка проявляются типы колебаний, к-рые отсутствуют в ИК-спектрах поглощения, поэтому они дополняют друг друга.

В области радиочастот лежат переходы между уровнями сверхтонкого расщепления, возникающего в результате Штарка эффекта. Напр., осн. состояние хрома в рубине имеет расщепление $0,38 \text{ см}^{-1} = 1,14 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$. Обычно переходы между уровнями сверхтонкого расщепления — магнитно-дипольные. При внесении кристалла в магн. поле появляется зеемановское расщепление уровней энергии, к-рое наблюдается как при оптич. переходах между зеемановскими подуровнями разл. электронных состояний, так и в радиочастотной области при переходах между зеемановскими подуровнями одного состояния. В этом случае исследование проводят методом электронного параметрического резонанса. Таким методом изучают кристаллы, содержащие примеси с отличным от нулямагн. моментом в осн. состоянии (парамагн. примеси). Исследование С. к. даёт информацию о структуре кристаллич. решётки, уровнях энергии и процессах релаксации энергии в кристаллах, характере нарушений решётки, примесях и центрах, ими образованных. Изучение спектров фононов необходимо для выяснения механизма сверхпроводимости и создания новых высокотемпературных сверхпроводников. Строение электронных спектров необходимо знать для создания полупроводников, люминофоров, сцинтилляторов и т. д. Большинство твердотельных лазеров (кроме стёкол с примесями) созданы на основе изучения электронных переходов в кристаллах.

С. к. проявляются не только в оптич. диапазоне длин волн. В диапазоне γ -излучения кристаллич. структура выявляется только в том, что импульс отдачи ядер при испускании γ -кванта может восприниматься всем кристаллом, в результате чего наблюдаются сверхузкие несмещённые резонансные линии испускания и поглощения γ -квантов (Мёссбауэра эффект). Поглощение γ -излучения кристаллами может приводить к образованию дефектов (центрков окраски), к-рые проявляются в спектрах др. диапазонов длин волн.

При взаимодействии рентг. излучения с кристаллами возникает его дифракция на атомах кристаллич. структуры, к-рая лежит в основе рентгеновского структурного анализа. Рентгеновские спектры испускания и поглощения характеризуют структуру внутри. уровней энергии электронов атомов, входящих в кристалл, и практически не зависят от его свойств как коллективного образования атомов.

Лит.: Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твёрдых веществ, М.—Л., 1951; Мосс Т., Оптические свойства полупроводников, пер. с англ., М., 1961; Пайн Д., Элементарные возбуждения в твёрдых телах, пер. с англ., М., 1965; Агранович В. М., Теория аксонов, М., 1968; Киттель Ч., Введение в физику твёрдого тела, [пер. с англ.], М., 1978; Физика и спектроскопия лазерных кристаллов, М., 1986.

Э. А. Смирнов

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКИЕ — спектры эл.-магн. излучения в ИК-, видимом и УФ-диапазонах шкалы электромагнитных волн. С. о. разделяют на С. испускания (наз. также спектрами излучения или эмиссионными спектрами), С. поглощения (абсорбционные С.), С. рассеяния и С. отражения. С. о. получают от источников света при разложении их излучения по длинам волн λ (частотам $v = c/\lambda$, волновым числам $1/\lambda = v/c$, к-рые часто тоже обозначают v) с помощью спектральных приборов. Характеризуются ф-цией $f(\lambda)$ [или $f(v)$], описывающей распределение энергии испускаемого света в зависимости от λ (или v); при этом энергию рассчитывают на нек-рый интервал λ (или v). С. о. поглощения и рассеяния обычно получают при прохождении света через