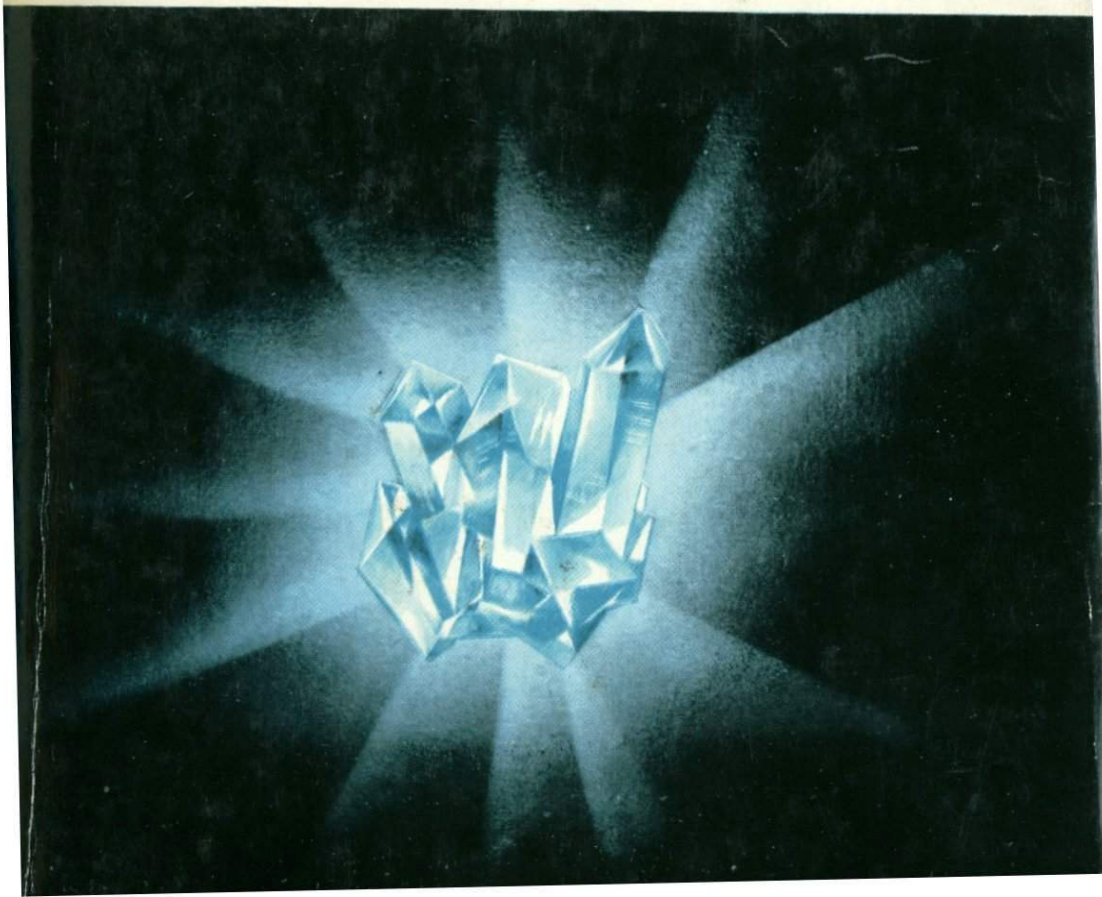
А. Н. ТАРАЩАН

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

549

А. Н. ТАРАЩАН

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ

2691

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1978



УДК 549:535.37

Таращан А. Н. **Люминесценция минералов.** К., «Наук. думка», 1978. 296 с.

В книге всесторонне и систематизированно изложены теоретические и экспериментальные исследования в области люминесценции минералов. Содержатся основные сведения об элементарных процессах, протекающих в веществе при возбуждении и приводящих к запасанию энергии и излучению, о спектрах возбуждения, фото-, рентгено- и термолюминесценции, о кривых термовысвечивания нескольких сот люминесцирующих минералов различных классов. Основное внимание уделено изучению природы центров люминесценции, рассмотрению возможных их моделей и особенностей кинетики термовысвечивания сфалерита, флюорита, ангидрита, апатита, полевых шпатов и других широко распространенных минералов.

Ил. 141. Табл. 49. Список лит.: с. 270—292 (514 назв.).

Ответственный редактор

А. С. Поваренных

Рецензенты

Е. Г. Куковский, Л. В. Бершов и Б. С. Горобец

Редакция литературы о Земле

Т $\frac{20805\text{-}227}{\text{М221(04)-78}}$ 336-78

© Издательство «Наукова думка», 1978

Люминесценция в настоящее время — один из мощных методов физического исследования минералов. Развитие теорий кристаллического поля и молекулярных орбиталей, зонной теории твердого тела, значительные достижения в области синтеза люминофоров и исследования их спектроскопических свойств наряду с усовершенствованием методов регистрации и увеличением чувствительности и точности измерений создали объективные предпосылки для нового этапа экспериментальных исследований люминесценции минералов. Этот этап отмечен интенсивным изучением спектроскопических и кинетических характеристик люминесценции, ставших основой для понимания природы центров излучения и центров захвата в минералах.

С другой стороны, люминесценция с каждым годом шире и значительнее применяется в геологической, и особенно минералогической, практике. Первым шагом в этом направлении были диагностика минералов и развитие люминесцентных методов химического анализа. С начала 50-х годов постепенно развивается метод термолюминесценции, получивший в последнее время наибольшее распространение в геологических исследованиях. Известны многочисленные примеры использования термолюминесценции для расчленения гранитоидных массивов, корреляции карбонатных и вулканических толщ, определения относительного возраста пород, установления типоморфных особенностей минералов и многие другие. Исследования спектров фото- и рентгенолюминесценции показали широкие возможности этого метода в решении вопросов изоморфных замещений, в изучении особенностей состава и реальной структуры минералов. Быстрое развитие исследований по люминесценции природных минералов вызвало появление значительного числа минералогических работ и определило тем самым все возрастающий интерес к этому свойству специалистов геологического профиля, в связи с чем возникла необходимость обобщения и всестороннего анализа имеющихся данных.

Предлагаемая книга является попыткой систематизации обширного экспериментального материала по люминесценции минералов самых различных классов и рассмотрения его с позиций современных представлений о физической природе люминесценции. Монография в значительной мере базируется на экспериментальных работах автора. Это определило подход к изложению материала.

Книга рассчитана прежде всего на специалистов геологического профиля: минералогов, геохимиков, петрографов, поэтому наряду с подробным и критическим обзором экспериментальных данных по люминесценции минералов в ней приводятся общие сведения о люминесценции, рассмотрены механизмы возбуждения свечения, различные виды тушения его и сенсибилизации, дается классификация люминесцирующих минералов по механизму и типам центров свечения, кратко рассмотрены основные физические характеристики люминесценции, изложены общие сведения о точечных дефектах кристаллической решетки, способных выступать в качестве центров захвата, рекомбинации и центров излучения в процессах термовысвечивания, рассмотрены наиболее широко применяющиеся в настоящее время методы расчета энергетических и кинетических параметров центров захвата. Вместе с тем основное внимание в работе уделено интерпретации спектров возбуждения и люминесценции, кривых термовысвечивания, установлению природы центров и выяснению основных кристаллохимических закономерностей, определяющих характер спектров и интенсивность свечения природных минералов.

Автор пользуется возможностью выразить искреннюю благодарность акад. АН УССР А. С. Поваренных и д-ру геол.-мин. наук А. С. Марфунину за полезные советы при проведении исследований и подготовке книги.

За плодотворное сотрудничество, обсуждение многих сложных вопросов и большую помощь при проведении экспериментальных исследований автор сердечно благодарит докторов геол.-мин. наук А. Н. Платонова, Л. В. Бершова, канд. физ.-мат. наук Б. С. Горобца, кандидатов геол.-мин. наук О. А. Красильщикову, Г. В. Кузнецова, В. П. Беличенко, Т. А. Рокачук, Э. В. Польшина.

За полезные дискуссии по многим важным вопросам, рассмотренным в книге, автор признателен акад. АН УССР Е. К. Лазаренко, профессорам В. М. Винокурову, Г. П. Барсанову, Д. П. Григорьеву, д-ру геол.-мин. наук Н. П. Лаверову, докторам физ.-мат. наук Л. М. Шамовскому, М. И. Самойловичу, кандидатам геол.-мин. наук О. В. Кононову, А. Д. Ракчееву, Н. Н. Васильковой, В. И. Павлишину, кандидатам физ.-мат. наук Р. М. Минеевой и Е. С. Рудницкой.

Часть I

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ. СИСТЕМАТИКА ЦЕНТРОВ

§ 1. Особенности и механизмы люминесценции

Люминесценция — неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением при данной температуре и характеризующееся длительностью, существенно превышающей период световых колебаний (10^{-10} с и больше) [51]. Этим определением люминесценция выделяется в особое физическое явление, отличающееся от других видов свечения: от теплового излучения, возникающего при равновесном распределении электронов по уровням энергии, и от других явлений вторичного свечения. К последним относятся: комбинационное рассеяние, преломление и отражение света, тормозное излучение заряженных частиц, свечение Вавилова — Черенкова и т. п., не связанные с переходом молекул или атомов в стационарное возбужденное состояние и исчезающие практически за время, соизмеримое с периодом световых колебаний (10^{-14} с). Большая длительность люминесцентных процессов показывает, что между актами поглощения и излучения протекает определенное время, соответствующее времени переноса энергии от мест поглощения к местам излучения.

Способностью к люминесценции вещество обладает в различном агрегатном состоянии — газообразном, жидком и твердом (аморфном или кристаллическом). В последнем случае для того, чтобы кристалл стал люминесцирующим, необходима достаточная концентрация так называемых центров свечения в его решетке, роль которых выполняют в основном дефекты структуры. В общем к таким дефектам относятся всякие нарушения периодичности в строении кристалла, включая свободные (делокализованные) электроны и дырки, а также фононы [78, 131]. Это, в первую очередь, точечные дефекты кристалла, имеющие атомные размеры (вакансии, междуузельные атомы и атомы растворенных в кристалле примесей, сложные образования вакансий и примесей и т. д.). Центры свечения чаще всего связаны с примесными дефектами — активаторные центры [79, 78, 131, 137, 157, 193, 195]. Собственные дефекты играют важную роль в образо-

вании различных центров захвата свободных зарядов и нередко также входят в состав центров свечения [62, 78, 137, 198, 264, 342]. Вторую группу нарушений кристаллической решетки составляют одномерные, линейные, двухмерные и поверхностные дефекты, способствующие во многих случаях лучшему растворению примесей в кристалле.

В зависимости от вида энергии, используемой для возбуждения, различают фотолюминесценцию (возбуждение световыми фотонами), рентгенолюминесценцию (возбуждение рентгеновскими лучами), катодолюминесценцию (возбуждение потоками электронов), электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем) и т. д. (подробнее см. в работе [157]).

В общем тип возбуждения и агрегатное состояние люминесцирующего вещества существенным образом влияют на характер процессов, приводящих к люминесценции. Однако в любом случае можно выделить три стадии:

1) поглощение энергии возбуждения и переход вещества в неравновесное состояние;

2) трансформация поглощенной энергии;

3) излучение света и переход в равновесное состояние.

Люминесценция во всех случаях возникает при переходе люминесцирующего вещества из возбужденного состояния в невозбужденное (основное). Возбужденное состояние может быть кратковременным или удерживаться длительный промежуток времени, но во всех случаях оно нестабильно. Обратный переход совершается безызлучательно (в результате взаимодействия с решеткой или переноса энергии к другим центрам) или с излучением разной длительности. По длительности люминесценции различают флюоресценцию (кратковременное свечение) и фосфоресценцию (длительное свечение). Однако разделение люминесценции на флюоресценцию и фосфоресценцию весьма условно, поскольку во всех случаях длительность люминесценции конечна и измерима (она входит в само определение люминесценции) и различия в этой длительности сами по себе не характеризуют особенностей физического механизма процесса. Учет характера механизмов всей совокупности элементарных процессов, протекающих в веществе после поглощения энергии и приводящих центр в возбужденное состояние с последующим излучательным или безызлучательным переходом в основное, приводит к более рациональной классификации явлений люминесценции по характеру их кинетики.

Резонансная люминесценция наблюдается в том случае, если атом (ион) возвращается в основное состояние, испуская фотон $h\nu$ той же частоты, что и поглощенный. Излучение имеет спонтанный характер и происходит с того же энергетического уровня, который достигается при поглощении (рис. 1, *а*). Характерно для атомных паров, например ртути (резонансные линии 185,0 нм — $6^1S_0 \rightleftarrows 6^1P_1$ и 253,7 нм — $6^1S_0 \rightleftarrows 6^3P_1$) и натрия (589,0 нм — $3^2S_{1/2} \rightleftarrows 3^2P_{3/2}$ и 589,6 нм — $3^2S_{1/2} \rightleftarrows 3^2P_{1/2}$), для некоторых

простых молекул и иногда более сложных систем. В кристаллах резонансная люминесценция практически не отмечается, так как нарушается резонанс — часть энергии возбуждения рассеивается в виде тепловых колебаний, в результате чего максимум полосы излучения сдвигается в сторону длинных волн по отношению к максимуму полосы поглощения (стоксовское смещение).

Спонтанная люминесценция включает переходы (излучательные или, чаще, безызлучательные) с высших возбужденных состояний на энергетический уровень, с которого происходит излучение (рис. 1, *б*). Этот вид люминесценции характерен для примесных центров в ионных кристаллах и наиболее распространен в природных минералах. Примером могут служить внутрицентровые переходы в ионах переходных элементов, редких земель, молекулярных ионах UO_2^{2+}, S_2^-, O_2^- и многих других. Затухание спонтанной люминесценции происходит по экспоненциальному закону:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \qquad (1)$$

где τ (среднее время жизни возбужденного состояния) связано обратной зависимостью с A (вероятность спонтанного перехода) $\tau = \frac{1}{A}$.

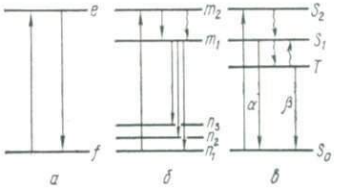


Рис. 1. Схемы энергетических переходов при различных процессах люминесценции:

а — резонансная люминесценция, *б* — спонтанная люминесценция с одним промежуточным переходом, *в* — вынужденная люминесценция с одним метастабильным уровнем (в случае органических молекул S и S_1 — синглетные уровни, T — триплетный уровень).

Так как квантовый выход люминесценции — отношение числа испускаемых фотонов к числу поглощенных — всегда ниже единицы, что связано с процессами безызлучательной передачи энергии, то в общем случае время жизни возбужденного состояния определяется двумя величинами — вероятностью спонтанного (A) и безызлучательного (Q) переходов:

$$\tau = \frac{1}{A + Q}. \qquad (2)$$

Вынужденная, или метастабильная, люминесценция связана с пребыванием возбужденных электронов на так называемых метастабильных уровнях, располагающихся несколько ниже обычного излучательного уровня (рис. 1, *в*). Последующий переход на уровень излучения осуществляется вследствие поглощения энергии тепловых колебаний или дополнительного кванта света, в результате чего излучение происходит с большим запозданием. Примером такого вида люминесценции может быть люминесценция органических молекул в кристаллических матрицах (см. гл. 5). При этом во многих случаях наблюдаются две полосы излучения: коротковолновая, совпадающая по спектру с флюоресцен-

цией и соответствующая вынужденному $T \rightarrow S_1$ и спонтанному $S_1 \rightarrow S_0$ переходам (α-люминесценция), и длинноволновая, соответствующая спонтанному переходу $T \rightarrow S_0$ (β-люминесценция) [137, 258]. Непосредственный переход между метастабильным триплетным T и нижним синглетным S_0 уровнями теоретически запрещен, но может происходить с малой вероятностью, в результате чего послесвечение в β-полосе у различных веществ длится от долей секунды (10^{-1} с) до нескольких секунд. Свечение в α- и β-полосах затухает по одному закону. Таким образом, у молекул с одним метастабильным уровнем наблюдается три вида излучения: кратковременное с длительностью примерно 10^{-9} с и спектром, соответствующим энергетическому расстоянию $S_1 - S_0$ (флюоресценция); длительное, совпадающее по спектру с первым (фосфоресценция) и развивающееся тем быстрее, чем выше температура среды; более длинноволновое длительное свечение, соответствующее энергетическому расстоянию $T - S_0$ (длительная флюоресценция).

Кинетика вынужденной люминесценции определяется суммой двух экспонент:

$$I(t) = C_1 \exp(-t/\tau_1) + C_2 \exp(-t/\tau_2), \qquad (3)$$

где временные постоянные τ_1 и τ_2 зависят от вероятностей излучательных и безызлучательных переходов, а постоянные C_1 и C_2 — от начального распределения электронов по возбужденным уровням. При этом вероятность вынужденного безызлучательного перехода с метастабильного уровня

$$p = p_0 \exp(-E/kT) \qquad (4)$$

является функцией энергии активации E, в результате чего время затухания сильно зависит от температуры.

Рекомбинационная люминесценция наблюдается, если при возбуждении ионизируются центры, в процессе чего образуются две разноименно заряженные и независимые друг от друга компоненты. В кристалле — это неравновесные носители заряда (свободные электроны или дырки), приводящие к появлению электропроводности. Излучение происходит при рекомбинации противоположно заряженных частиц на определенных центрах (активаторах), поэтому механизм такого возбуждения люминесценции называют рекомбинационным. От природы активаторов, которыми могут быть любые примесные ионы или собственные дефекты структуры (вакансии, их агрегаты, атомы в междуузлии и т. п.), зависит спектральный состав излучения. Помимо центров свечения кристалл может содержать так называемые центры захвата, т. е. дефекты, играющие роль ловушек для электронов и дырок, которые, не принимая непосредственного участия в свечении, имеют тем не менее важное значение в процессе люминесценции. Им соответствуют уровни, которые могут быть акцепторными (уровни

захвата дырок) или донорными (уровни захвата электронов) (рис. 2, *а*).

В общем случае в рекомбинационной люминесценции принимают участие как энергетические уровни кристалла (валентные зоны и зоны проводимости), так и локальные уровни активаторов и центров захвата. При этом даже в простейших кристаллах с одним активатором и с одной системой ловушек свечение активатора может возникнуть как последняя заключительная стадия нескольких различных процессов: возбуждения активаторных цент-

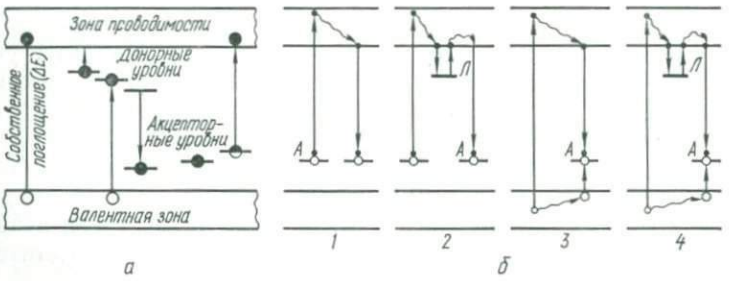


Рис. 2. Различные энергетические уровни электронов в кристаллах (*а*) и зонная схема рекомбинационного свечения (*б*):

A — уровни активатора, *Л* — ловушки; *1* и *2* — возбуждение через центры свечения; *3* и *4* — возбуждение через валентную зону; *1* и *3* — непосредственная рекомбинация после возбуждения, *2* и *4* — рекомбинация после освобождения электронов из ловушек.

ров (или прямая ионизация — рис. 2,*б*, переход *1*) или возбуждения в полосах фундаментального поглощения с последующим захватом свободной дырки на активаторе (переход *3*); рекомбинации свободных электронов с локализованными дырками (кратковременное свечение); захвата свободных дырок ловушками; освобождения их тепловым или оптическим путем с последующей рекомбинацией на ионизированных центрах (переходы *2*,*4*)— длительное свечение. Однако независимо от механизма элементарного процесса, ведущего к люминесценции, излучение в конечном итоге происходит при спонтанном электронном переходе из одного энергетического состояния в другое.

Так как в кристаллах в большинстве случаев существуют электронные и дырочные ловушки нескольких сортов, отличающиеся глубиной энергетических уровней, кинетика рекомбинационной люминесценции имеет сложный характер, усложняющийся к тому же специфическими процессами внешнего тушения, к которым приводят различные безызлучательные переходы. В общем случае характер изменения интенсивности свечения после прекращения возбуждения наиболее точно передается эмпирическим соотношением Беккереля

$$I = I_0 (1 + Ct)^{-\alpha}, \qquad (5)$$

где $\alpha \geqslant 2$, C — постоянная.

Рекомбинационное свечение особенно характерно для ионных и ионно-ковалентных кристаллов при возбуждении в их собственных полосах поглощения. Соединения с рекомбинационным типом люминесценции обычно называют кристаллофосфорами; типичными представителями последних являются сульфидные фосфоры (ZnS, CdS и др.). Энергетические модели кристаллофосфоров детально изучены и рассмотрены во многих фундаментальных монографиях [4, 10, 49, 107, 131, 137, 273, 319, 403, 500].

В общем следует отметить, что использование рассмотренных выше конкретных энергетических моделей при объяснении люминесцентных свойств как синтетических, так и природных кристаллов определяется характером процессов возбуждения и излучения, а не типом люминесцирующего соединения, ибо в большинстве случаев в той или иной мере имеет место наложение различных процессов. Так, для кристаллов, которые часто рассматриваются как типичный пример люминофоров с перекомбинационной люминесценцией (вольфраматы, активированные различными примесями окислы, фториды, силикаты, фосфаты и др.), при возбуждении катодными или рентгеновскими лучами характерно длительное рекомбинационное свечение.

§ 2. Процессы передачи энергии возбуждения

У кристаллов, имеющих несколько активаторов, кроме свойств, объясняющихся простым наложением действия каждого из них, нередко проявляются новые неаддитивные свойства, являющиеся результатом взаимодействия активаторов и возникающие лишь при их совместном нахождении (усиление интенсивности полос одного активатора за счет другого, перераспределение интенсивности полос, связанных с различными электронными переходами, тушение люминесценции и др.). Перенос энергии оптического возбуждения между примесными ионами, по своей природе отличимый от переноса заряда, т. е. переноса электрона или дырки, играет важную роль в таких явлениях, как сенсибилизация и концентрационное тушение люминесценции.

Особенно важную роль эти процессы играют в люминесценции природных минералов, содержащих многочисленные примеси в самых различных концентрациях. Так как выяснение причин ослабления свечения и его отсутствия во многих минералах имеет принципиальное значение, следует хотя бы кратко рассмотреть основные вопросы передачи энергии возбуждения при люминесценции.

Сенсибилизированная люминесценция, миграция энергии, концентрационное тушение и тушение посторонними примесями состоят в безызлучательной передаче энергии от одних центров свечения к другим [93, 131, 167, 255]. Безызлучательная передача энергии — это процесс, при котором возбужденный донор *(D)*

может отдать всю свою энергию или часть ее без излучения непосредственно невозбужденному активатору:

$$D^* + A \rightarrow D + A^*. \qquad (6)$$

Если донор и акцептор представляют собой одинаковые ионы, то при передаче энергии с излучательного уровня донора на такой же излучательный уровень акцептора ($A^* + A \rightarrow A + A^*$) происходит миграция энергии, приводящая к «обобществлению» энергии, поглощенной активированным кристаллом. Возбуждение может передаваться от одного иона к другому пока не достигнет центров тушения. В каждом отдельном случае вид центра тушения может быть различным: дислокация, дефект, посторонняя примесь или другой активаторный центр, способные тушить излучение основного иона при индуктивном взаимодействии. В этом случае процесс тушения будет обратным процессу сенсибилизации. Перенос энергии типа A — A может способствовать концентрационному тушению, возникающему при повышенных содержаниях активатора, когда область миграции его возбужденного состояния расширяется, приводя к увеличению вероятности передачи энергии на центры тушения.

Характерной чертой безызлучательной передачи энергии является существенное изменение кинетики свечения донора вследствие того, что его излучательный уровень получает дополнительную возможность дезактивироваться. Так как к вероятности излучательного перехода добавляется вероятность передачи, то время жизни возбужденного состояния донора сокращается.

Обычно выделяют несколько типов безызлучательной передачи [255]: индуктивный резонанс (наиболее часто используется при объяснении процессов сенсибилизации), обменное взаимодействие, нерезонансный и излучательно-абсорбционный переносы.

Индуктивный резонанс — передача энергии при мультипольном кулоновском взаимодействии мультиплетных электрических полей центров свечения. Развивается на расстояниях, намного превышающих размеры взаимодействующих центров. Согласно существующей теории, разработанной М. Д. Галаниным, Т. Фёрстером, Д. Декстером, вероятность резонансной передачи пропорциональна перекрытию спектров излучения донора и спектров поглощения акцептора и как R^{-6} уменьшается с увеличением расстояния между взаимодействующими центрами. Для реальных систем расстояния, на которых донор имеет равную вероятность высветиться сам или передать энергию акцептору, составляют: при диполь-дипольном взаимодействии 40—70 Å, а при диполь-квадрупольном взаимодействии — 8—15 Å. Примером резонансной передачи энергии может служить сенсибилизированная церием люминесценция Mn^{2+} в кальците [482] и ортофосфатах [131], Sm^{3+} в CaS [137] и др. Исследования сенсибилизированной люминесценции, проведенные в последние годы [102, 255], показали, что все ионы TR^{3+} могут выступать как акцепторы, причем передача

энергии к ним возможна как от других ионов TR^{3+}, так и от TR^{2+}, а также от нередкоземельных элементов Cu^{+}, Tl^{+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+} Cr^{3+} и комплексов UO_2, MoO_4, WO_4 (табл. 1). Донорами также оказываются все элементы TR^{3+} (кроме Ho) и двухвалентные Sm^{2+}, Tm^{2+} и Mn^{2+}. Часто сенсибилизатор играет одновременно роль второго активатора. Типичный пример — люминофор для люминесценции ламп $3Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(FCl)_2$-Sb, Mn, в спектре которого линия поглощения Hg $\sim$ 254 нм становится возможной благодаря наличию Sb^{3+}, выступающего не только как центр излучения

Таблица 1. *Передача энергии возбуждения между ионами* [255]

Донор	Акцептор														
	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
Ce^{3+}	—	+	+	—	—	—	+	+	—	—	—	+	+	+	+
Pr^{3+}	—	—	+	+	—	+	+	—	—	+	—	+	—	—	—
Nd^{3+}	—	+	—	+	—	—	—	+	+	+	+	+	—	—	—
Sm^{2+}	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sm^{3+}	—	—	—	—	+	—	—	+	—	+	—	+	+	—	—
Eu^{3+}	+	+	+	—	—	—	—	+	+	+	+	—	—	—	—
Gd^{3+}	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Tb^{3+}	+	+	+	+	+	—	—	+	+	+	+	—	+	—	—
Dy^{3+}	—	—	—	+	+	—	+	—	—	+	—	+	+	—	—
Er^{3+}	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	+	—	—	—	—
Tm^{2+}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—
Tm^{3+}	—	+	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—
Yb^{3+}	+	—	—	—	+	—	+	—	+	+	+	—	—	—	—
Cr^{3+}	—	—	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—	—	—	—
Mn^{2+}	—	—	+	+	+	—	—	+	—	—	+	—	—	—	—
Pb^{2+}	—	—	—	+	—	—	—	+	—	—	—	—	+	+	—
WO_4	—	—	+	+	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—
MoO_4	—	—	—	+	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—
UO_2	—	—	+	—	—	—	—	—	+	—	—	+	—	—	—
Cu^{+}	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Tl^{+}	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn^{2+}	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Передача энергии: «+» — происходит, «—» — не происходит.

(λ_{max} = 480 нм), но и обеспечивающего излучение Mn^{2+} (λ_{max} = = 580 нм). Особым случаем является кооперативная сенсибилизация [167], позволяющая возбудить люминесценцию более длинноволновым светом, чем излучаемый (излучение Tm^{3+} при возбуждении Y^{3+} в BaF_2-Yb, Tm).

Обменное взаимодействие возникает на очень малых расстояниях, сравнимых с размерами центров (6—8 Å), в том случае, когда происходит перекрытие электронных облаков близких центров и оба центра оказываются возбужденными. Сильная зависимость вероятности передачи энергии между взаимодействующими ионами

от расстояния приводит к тому, что обменное взаимодействие начинает «конкурировать» с эффектами индуктивного резонанса на очень малых расстояниях между центрами. Вероятность передачи вследствие обменного взаимодействия экспоненциально убывает с расстоянием между ионами [239].

Процессами обменного взаимодействия центров и индуктивным резонансом объясняются многие эффекты тушения люминесценции природных минералов, в частности примесное и концентрационное тушение.

Нерезонансная передача энергии возбуждения встречается значительно реже и плохо изучена. В рассматриваемых схемах такой передачи [169, 239] не требуется перекрытия спектров, необходимо лишь, чтобы излучение донора было более коротковолновым, чем поглощение акцептора. Разность энергий поглощается решеткой основы и рассеивается в виде фононов.

Особым случаем возбуждения служит образование экситонов и передача с их помощью энергии к центру свечения [145]. Электрон и дырка в экситоне связаны друг с другом и вместе составляют нейтральный носитель энергии возбуждения. Экситон не остается неподвижным: дырка перемещается с одного иона на другой, а электрон вращается вокруг ионов, на которых в данный момент находится дырка. Расстояние между электроном и дыркой может быть значительным и составлять несколько периодов решетки, поэтому связь между ними очень мала. При встрече с дефектами решетки экситоны распадаются. Если дефект является центром свечения, то он возбуждается. В определенных условиях дырка и электрон экситона могут рекомбинировать и дать собственное свечение.

Характер различных центров излучения и среда, в которой они находятся, особенно благоприятны для одних видов возбуждения и неблагоприятны для других. В минералогических исследованиях чаще всего применяются фото-, катодолюминесценция [21, 40, 52, 112, 178, 350] и в последнее время рентгенолюминесценция. Сравнивая данные различных авторов по визуальному изучению люминесценции минералов [21, 40, 52, 112, 178, 190, 350, 353, 393], легко заметить, что некоторые из них сохраняют как цвет, так и интенсивность свечения при разном способе их возбуждения (например, алмаз, виллемит, повеллит, шеелит и др.). Однако значительно большее число минералов дает при этом различные эффекты свечения, причем многие образцы, люминесцирующие в ультрафиолетовом свете, не люминесцируют в катодных лучах, и наоборот. Отсюда следует, что для получения большей информации при исследовании люминесценции минералов необходимо параллельное использование различных источников возбуждения.

§ 3. Люминесценция минералов. Краткие исторические сведения. Систематика центров

С явлением люминесценции некоторых природных соединений люди познакомились очень давно. Первым определенным указанием на люминесценцию минералов следует считать описание свечения алмаза при нагревании, сделанное А. Магнусом в 1280 г. В 1602 г. итальянский башмачник Винченцо Кашиорола открыл свойство отожженного барита приобретать красноватую фосфоресценцию после солнечного облучения. Огромный интерес, вызванный фосфоресценцией барита, привлек внимание многих выдающихся ученых того времени, среди которых были Г. Галилей, Р. Бойль, И. Ньютон. В начале XIX в. академик В. В. Петров сделал ряд важных наблюдений над длительностью свечения флюорита и некоторых биологических объектов, позволивших впервые четко разграничить явления хемилюминесценции и фотолюминесценции. Однако за открытием фосфоресценции не последовало ее планомерного исследования. Сотни наблюдений, проведенных на протяжении XVII—XIX вв., не дали почти ничего для понимания этого явления.

Только во второй половине прошлого столетия наука и техника достигли уровня, обеспечившего возможность плодотворного изучения люминесценции. Начало спектроскопическим исследованиям положили работы Дж. Стокса (1852 г.), который установил, что синее свечение флюорита связано не с рассеянием света, а представляет собой вторичное излучение, названное им флюоресценцией. Исследования Дж. Стокса были очень разносторонними: он изучил различные источники возбуждения, расширил перечень флюоресцирующих веществ, изучил спектры их излучения, зависимость яркости свечения от концентрации вещества и обратил внимание на явление тушения, открыл закон, носящий его имя. В это же время Э. Беккерель на сконструированном им фосфороскопе начинает исследовать затухания свечения многих минералов (кальцита, корунда и др.), что привело его к установлению ряда аналитических выражений для описания кинетики процесса свечения. Э. Беккерелем впервые была высказана идея о посторонних примесях как основных факторах, определяющих люминесцентные свойства вещества. Он показал, что люминесценция рубина и окиси магния обусловлена примесью хрома.

В начале 80-х годов прошлого века В. Крукс впервые наблюдал катодолюминесценцию многих естественных минералов различного происхождения и обнаружил широкие колебания спектрального состава свечения, положив тем самым начало применению люминесценции для диагностических и корреляционных целей. На образцах кальцита, изумруда, сапфира, рубина и других минералов также была установлена поляризация излучения.

Яркое и разнообразное по цвету свечение природных минералов привлекало внимание исследователей конца прошлого — на-

чала этого веков в основном потому, что не было хороших искусственных люминофоров. Природные образцы зачастую служили естественным ориентиром в поисках новых ярко светящихся люминофоров, синтез которых сводился сначала к простому воспроизведению искусственных минералов. Примером могут служить виллемит, шеелит и др.

Систематическое изучение люминесценции минералов началось в начале XX в. после открытия рентгеновских лучей и радиоактивности. В числе важных работ этого периода следует отметить исследования Г. Кунца и К. Баскервиля, Т. Либиша, Э. Никольса и др., в которых изложены результаты наблюдений над флюоресценцией и фосфоресценцией кальцита, флюорита, содалита, виллемита, алмаза, кунцита, возбужденных ультрафиолетовыми, рентгеновскими и катодными лучами. В это время делаются первые попытки выяснить природу активирующих примесей [370—375].

Первую систематическую сводку по флюоресценции 427 минералов дал в 1912 г. Э. Энгельгард. Некоторые из исследованных минералов были идентичны в минералогическом отношении, но различны в генетическом и обладали разными люминесцентными свойствами. С этого времени многие исследователи начинают обращать внимание на связь люминесценции минералов с их генетическими особенностями. Так, в 20—30-х годах появляются серии работ по изучению люминесценции флюорита [370, 371, 388], позволившие сделать выводы о распределении редких земель в этом минерале и о зависимости их содержания от условий минералообразования. Особо следует отметить работы японских авторов [389, 390, 392, 393], которые наряду с изучением спектров фотолюминесценции и термолюминесценции кальцитов и других минералов проводили тщательные химические анализы их, что позволило в некоторых случаях сделать ряд важных выводов. Нужно отметить, что люминесцентные исследования минералов в это время носили в основном качественный характер и служили в большинстве случаев диагностическим целям. Только для некоторых из них были проведены более тщательные исследования [374, 375], показавшие, что фотолюминесцентные свойства обусловливаются в основном двумя причинами: 1) внедрением определенных атомов-примесей (Mn, Cr, Ag); 2) наличием в составе минерала UO_2^{2+}, WO_2^{2-} и др.

В то же время начинают развиваться методы люминесцентного анализа. Применение его при исследовании минералов, в том числе драгоценных камней, рассматривается в работах М. Дерибера [351] и Й. Де Мента [350]. Вопросам применения люминесцентного анализа посвящены работы В. Вальцеля [505] (в области осадочной петрографии), А. Кёлера [408] и Х. Хаберландта [372, 373] (при исследовании скаполитов, полевых шпатов) и др.

В СССР начало изучению люминесценции минералов положено в 1936—1937 гг. исследованиями П. П. Пилипенко [178]. Затем появилась первая сводка по люминесценции наиболее распростра-

ненных минералов в ультрафиолетовом свете, катодных и рентгеновских лучах [40]. Г. Ф. Комовский совместно с сотрудниками [112] сконструировали первую стационарную и портативную аппаратуру ультрафиолетового и катодного облучения минералов для поисково-разведочных целей и микроскопического анализа. Большое значение имела работа, выполненная под руководством Г. П. Барсанова, по визуальному изучению люминесцентных свойств нескольких десятков тысяч минералов, представляющих почти все известные месторождения мира [21]. Данные этих исследований, сведенные для каждого класса минералов в специальные таблицы с указанием генетических типов и основных свойств люминесценции образцов при визуальных наблюдениях (цвет, интенсивность, область возбуждения и др.), стали хорошим пособием при диагностике минералов. Следует также отметить работу Д. Бернса [310], в которой приводятся результаты наблюдения инфракрасной люминесценции минералов с помощью светофильтров.

Важным этапом в исследовании люминесценции минералов явилась книга К. Пшибрама [195]. С выходом этой книги минералоги получили ценное справочное пособие, позволившее составить отчетливое представление о методике исследований по окрашиванию минералов и изучению люминесцентных свойств некоторых из них (флюорита, каменной соли). Однако в указанной работе приводятся лишь краткие без спектроскопических данных сведения по люминесцентным свойствам минералов.

Впервые спектрофотометрическое изучение люминесценции минералов в нашей стране было проведено в 1936 г. В. Л. Левшиным и М. Н. Аленцевым [135], которые исследовали спектры и затухание излучения кальцитов и арагонитов. Позже спектры люминесценции изучали Г. Ф. Комовский [112] и Г. П. Барсанов с соавторами [40]. Г. П. Барсанов установил зависимость люминесцентных свойств карбонатов от условий их образования.

Несмотря на полученные спектральные характеристики люминесценции, установить ее природу в то время было трудно, так как не было детальных физических исследований искусственных соединений — аналогов минералов.

Тридцатые годы отмечаются первыми крупными успехами в практическом применении люминесценции. Начались систематические исследования кристаллофосфоров, при изучении закона затухания которых было доказано, что их свечение носит рекомбинационный характер [39]. Экспериментальные работы стимулировали теоретическое рассмотрение этого вопроса. В развитии теории люминесценции решающее значение имели исследования П. Принсгейма [193], С. И. Вавилова [51] и В. Л. Левшина [137]. К началу пятидесятых годов зонная теория люминесценции была в основном разработана [4]. С этого времени начинается ее широкое использование при объяснении люминесцентных процессов в отдельных кристаллофосфорах. Успехи в этой области нашли

отражение в многочисленных монографиях [4, 10, 49, 131, 137, 143, 193, 273, 473]. Развитие теории кристаллического поля позволило объяснить многие экспериментальные результаты, например люминесцентные свойства марганца и хрома в различных соединениях [209—211, 257, 432, 438, 453]. Наряду с этим в последнее десятилетие проводятся детальные исследования спектров люминесценции флюорита, активированного редкими землями, рубина, шеелита и других минералов [64, 67, 102, 211, 267, 268] в связи с использованием их в качестве рабочего вещества лазеров.

Результаты физического эксперимента и теоретические разработки при изучении природных объектов дали возможность детально расшифровывать спектры люминесценции минералов. Современные работы по исследованию спектроскопических характеристик и интерпретации люминесценции минералов [52, 73—75, 251, 252] выявили новые потенциальные возможности этого метода в минералогии (исследование характера изоморфных замещений, структурных особенностей примесных и дефектных центров, типоморфных особенностей минералов и т. п.).

Явления люминесценции минералов разнообразны, во многих случаях сложны и запутаны. Поэтому необходима их систематизация и правильная классификация по определенным признакам. Разделение всех люминесцирующих минералов на три группы по аналогии с разделением их окрасок (идиолюминесцирующие, аллолюминесцирующие, ксенолюминесцирующие) [190], отвечающее также классификации П. Прингсгейма [195], было удовлетворительным лишь при визуальном люминесцентном анализе. В настоящее время, когда проводятся детальные исследования различных люминесцентных свойств минералов, такая классификация слишком условна и не может полностью учесть процессы, протекающие в минералах при люминесценции.

В основу классификации не могут быть положены и такие свойства, как яркость и цвет свечения. Получающиеся при этом группировки слишком условны, так как содержат минералы различного состава, при этом не учитываются особенности механизмов свечения, определяющие всю сумму их люминесцентных свойств. Следует, однако, заметить, что выделение групп минералов по особенностям спектров излучения [165] в значительной мере способствовало установлению связи их люминесцентных свойств с определенными центрами свечения.

Экспериментальный материал по различным видам люминесценции минералов [20, 27, 52, 75, 77, 92, 119, 157, 184, 194, 221, 234—239, 249—253] позволяет считать, что свойства свечения последних зависят прежде всего от свойств излучающего центра (типа центра и его структуры, роли окружения и влияния кристаллической решетки на характер излучения и т. д.), а затем от способов его возбуждения. В соответствии с этим, проводя некоторую аналогию с люминофорами [79, 137, 193], можно выде-

2691

лить следующие основные группы фотолюминесцирующих минералов.

1. Минералы с рекомбинационной люминесценцией. Типичными и, пожалуй, единственными представителями этой группы являются сульфидные минералы (сфалерит, киноварь, реальгар, гринокит) и алмаз. Хорошо возбуждаются любым излучением, причем поглощение возбуждающего излучения в любой из полос (фундаментальной или активаторной) почти всегда приводит к ионизации центра люминесценции. Интенсивность полос люминесценции и их полуширина в значительной степени зависят от температуры. В структуре минералов этой группы широко распространены обменно-связанные донорно-акцепторные пары: 1) примесные, типа Cu^{+}—Ga^{3+}, Cu^{+}—In^{3+}, Cu^{+}—Tl^{3+} и др. (сфалерит), N^{5+}—Al^{3+} и др. (алмаз); 2) примесно-вакансионные — Cu^{+}—V_S, Cl^{-}—V_{Zn} и др. (сфалерит) N^{5+}—V_C, V_C—N^{5+}—$2V_C$ (алмаз); 3) вакансионные — $V_{Zn,\ Hg,\ As}$, —V_S (сульфиды). В спектрах возбуждения обычно наблюдаются две полосы, обусловленные электронными переходами зона → зона и центр свечения → зона проводимости.

2. Минералы с преобладанием внутрицентровой люминесценции. Эта группа наиболее обширна. В качестве центров излучения в них выступают примесные ионы или комплексы с явно выраженными «дискретными» свойствами, излучательные переходы в которых происходят внутри самого центра между электронными уровнями, возмущенными кристаллическим полем. По характеру электронных переходов среди них можно выделить:

а) переходные элементы группы железа (Mn^{2+} и Fe^{3+}) и тяжелые металлы (Pb^{2+}). Спектры излучения состоят из широкой полосы с хорошо выраженным максимумом. Свечение отличается высокой температурной устойчивостью. Эти центры характерны для минералов почти всех классов. Для различных минералов одного класса спектральное положение полос излучения в основном не меняется;

б) редкоземельные элементы (TR^{2+} и TR^{3+}) и U^{6+}. Спектры их излучения состоят из узких линий. Температура оказывает малое влияние на спектр. Широко распространены в фосфатах, сульфатах, фторидах, некоторых карбонатах и силикатах (цирконе, полевом шпате, эдените, лейкофане). Излучательные электронные переходы происходят между уровнями внутренних сильно экранированных оболочек $4f$, $5f$. Поэтому активатор в основном сохраняет свойства свободного иона, и наблюдаемые спектры интерпретируются на базе принятых в атомной спектроскопии схем энергетических уровней с учетом вызываемого кристаллическим полем расщепления их и изменения вероятностей различных электронных переходов. К этой же группе следует отнести ионы Cr^{3+}, спин-запрещенные d-d-переходы в которых приводят к линейчатым спектрам люминесценции (в окислах, бериллах, диопсидах и др.);

в) молекулярные ионы UO_2^{2+} (уранил, урансодержащий кремнезем, кальцит), S_2^-, O_2^- (группы содалита и скаполита, сульфаты, фосфаты), сорбированные молекулярные комплексы органического происхождения, радикалы PO_m^n (минералы экзогенных процессов). Отличаются специфическим электронно-колебательным спектром с характерной структурой полос излучения. Люминесценция является результатом внутрицентровых электронных переходов и возбуждается лишь в характеристических полосах поглощения.

3. В отдельную группу следует выделить минералы, в которых центрами свечения являются собственные дефекты кристаллической решетки:

а) тетраэдрические комплексы переходных металлов (V, Cr, Mo, W), входящие в состав минералов в виде структурных элементов (группа шеелита, вульфенит, ванадинит, крокоит). Спектры состоят из очень широких полос, свечение подвержено сильному температурному тушению. Рассматриваемая группа минералов по механизму процессов люминесценции промежуточная, так как внутрицентровые излучательные переходы хорошо возбуждаются и при поглощении в активаторных полосах, и при рекомбинации электронно-дырочных пар (высокоэнергетическое возбуждение);

б) радиационные центры: электронные F-центры и F-агрегатные центры (хлориды, фториды, эльбаит); дырочные V_k-центры (флюорит); радикальные SiO_4^{3-}, AlO_4^{4-} (кварц, полевые шпаты и другие силикаты).

В заключение следует отметить, что выделенные по характеру преобладающего процесса и по химическим особенностям типы центров значительно различаются по степени участия в термовысвечивании минералов. В качестве центров излучения термолюминесценции чаще всего служат центры второго типа (примесные), для которых характерны эффективное возбуждение при рекомбинационных актах и высокая температурная устойчивость полос излучения.

Глава 2

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

§ 1. Спектроскопические характеристики

При изучении свойств люминесценции и физико-химической природы центров излучения особое значение имеют спектроскопические методы, являющиеся одними из важнейших при исследовании энергетических состояний твердых тел и широко используемые при изучении взаимодействий света с веществом, переноса поглощенной энергии в объеме кристалла, люминесцентного излучения и т. д. С помощью этих методов получают также сведения об энергетической структуре кристаллической решетки, строении и локальной симметрии примесных центров, степени структурных нарушений в местах их образования, о взаимодействии центров с собственными дефектами структуры, характере химической связи и т. д.

К числу важнейших спектроскопических характеристик можно отнести спектры поглощения, отражения, возбуждения и излучения. Важной особенностью изучения этих спектров является использование поляризованного света при исследовании анизотропных кристаллов и ориентации центров в кристаллической решетке, а также применение способа глубокого охлаждения, которое во многих случаях оказывается необходимым для выявления структуры энергетических переходов.

Спектры поглощения и диффузного отражения. Монохроматический свет при прохождении через вещество ослабляется без изменения спектрального состава; мерой этого ослабления служит коэффициент поглощения вещества. Согласно закону Ламберта — Бугера, интенсивность монохроматического света, прошедшего через слой вещества толщиной l, определяется уравнением

$$I = I_0 \exp(-K_\lambda l), \tag{7}$$

где I_0 — интенсивность падающего потока света; I — интенсивность потока света после прохождения слоя вещества толщиной l; K_λ — коэффициент поглощения.

Логарифмируя это выражение, получим

$$\lg \frac{I_0}{I} = 0{,}43\, K_\lambda l, \tag{8}$$

отсюда

$$K_\lambda = \frac{1}{0{,}43l} \lg \frac{I_0}{I}. \qquad (9)$$

Зависимость коэффициента поглощения K_λ от длины волны (или частоты) падающего на вещество света представляет собой спектр поглощения.

Отношение светового потока, проходящего через вещество, к падающему называют коэффициентом пропускания T_λ:

$$\frac{I}{I_0} = T_\lambda. \qquad (10)$$

Обратный логарифм коэффициента T_λ называется оптической плотностью вещества:

$$D_\lambda = -\lg T_\lambda = \lg \frac{I_0}{I}. \qquad (11)$$

Отсюда следует, что оптическая плотность пропорциональна коэффициенту поглощения, причем коэффициент пропорциональности зависит от толщины поглощающего слоя:

$$K_\lambda = \frac{D_\lambda}{0{,}43l}. \qquad (12)$$

Построить графическую зависимость между коэффициентом пропускания K_λ или оптической плотностью D_λ и длиной волны λ — это значит найти спектр поглощения вещества.

Относительная величина поглощаемой кристаллом энергии и спектральная область, в которой происходит поглощение, определяются свойствами активатора и кристаллической решетки. Возбуждающий свет может поглощаться самим кристаллом (основная или фундаментальная полоса поглощения), активаторами (примесное поглощение) и структурными дефектами (добавочное поглощение). В общем случае по значению K_λ можно судить, где происходит поглощение: в основной полосе (K_λ достигает значений 10^5—10^6 $см^{-1}$) или в полосе, обусловленной дефектами. У большинства люминесцирующих минералов основная полоса поглощения находится в ультрафиолетовой области спектра. Полосы поглощения, вызванного примесными центрами или дефектами собственной структуры кристалла, могут располагаться как в ультрафиолетовой области спектра, частично накладываясь на полосы основного поглощения, так и в видимой области, обусловливая разнообразную окраску минералов. Для получения оптических спектров поглощения полупрозрачных, непрозрачных или мелкокристаллических образцов минералов обычно используется метод диффузного отражения, в котором в качестве эталона обычно применяется химически чистая окись магния с коэффициентом отра-

жения в видимой области спектра, близким к единице. Коэффициент отражения минерала определяется из соотношения

$$K_{\text{отр}} = \frac{a_1}{a_2} K_{\text{MgO}}, \quad K_{\text{погл}} = 1 - K_{\text{отр}}, \tag{13}$$

где a_1 и a_2 — показания регистрирующего прибора для минерала и MgO соответственно; K_{MgO} — коэффициент отражения окиси магния.

Для характеристики поглощения образцов пользуются в этом случае оптической плотностью D, связанной с коэффициентом отражения соотношением

$$D = \lg \frac{1}{K_{\text{отр}}}. \tag{14}$$

Кривые поглощения строятся по-разному в зависимости от используемого прибора. Двухлучевые приборы (СФ-8, СФ-9, СФ-2М, СФ-10 и др.) дают непосредственно кривую пропускания, выраженного в процентах. В случае применения однолучевых нерегистрирующих приборов (СФ-5, СФ-4, СФД-2, СФ-16 и др.) находят коэффициент пропускания T_λ или оптическую плотность D_λ измерением двух величин $i_0(\lambda)$ (значение которой принимается за 100% без образца) и $i_T(\lambda)$ (после помещения образца в пучок света):

$$T_\lambda = \frac{i_T(\lambda)}{i_0(\lambda)}; \quad D = \lg \frac{i_0(\lambda)}{i_T(\lambda)}. \tag{15}$$

Спектры поглощения несут огромную информацию об энергетических состояниях поглощающей системы. Они позволяют во многих случаях определять природу центров поглощения, проводить интерпретацию энергетических уровней и определять вероятность соответствующих электронных переходов, рассчитывать параметры кристаллического поля для примесных центров поглощения и т. д. При изучении люминесценции минералов спектры поглощения, кроме того, способствуют правильной интерпретации спектров возбуждения и тем самым определению природы центров излучения.

Как известно, энергия, поглощаемая веществом, складывается из энергии, вызывающей свечение, и из энергии, не приводящей к возникновению люминесценции. Таким образом, спектр поглощения дает представление о суммарном поглощении вещества, содержащем как активную, так и неактивную составляющие.

Спектры возбуждения. Чтобы выявить полосы активного поглощения, измеряют так называемые спектры возбуждения, представляющие собой зависимость интенсивности люминесценции (в определенной полосе излучения) от длины волны или частоты возбуждающего света при постоянной его интенсивности. Для одних минералов (например, шеелита) наиболее интенсивная люминесценция возбуждается коротковолновым ультрафиолетовым светом, для других (например, рубина, гакманита) — длинноволновым ультрафиолетовым светом. В общем случае полосы поглощения и возбуждения одного и того же центра должны совпадать. Однако

спектр возбуждения существенно отличается от спектра поглощения в основном перераспределением интенсивностей полос (или их отсутствием в спектрах возбуждения), так как доля поглощаемого веществом излучения, преобразуемая в люминесцентное излучение, различна в разных участках спектра. Например, несмотря на значительно меньшую интенсивность активаторных полос по сравнению с фундаментальными, люминесценция в них возбуждается весьма эффективно, что обычно используется для выявления активаторного поглощения и установления тем самым природы центров излучения, их структурного положения и локальной симметрии, наличия структурно-неэквивалентных центров и т. д. Преимущество спектров возбуждения в данном случае очевидно, поскольку их измерение возможно при значительно более низких концентрациях активаторов, чем измерение спектров поглощения.

С другой стороны, спектры возбуждения позволяют изучать процессы преобразования поглощенной энергии в люминесценцию, в частности устанавливать, является ли люминесценция чисто внутрицентровым процессом (о чем может свидетельствовать отсутствие излучения при возбуждении в основной полосе, как это имеет место для центров UO_2^{2+}, органических и фосфорно-кислородных радикалов в минералах и др.) или рекомбинационным и т. д. В первом случае люминесценция, как правило, не возбуждается рентгеновскими или катодными лучами.

Регистрация спектров возбуждения обычно проводится на фотоэлектрических установках с двумя монохроматорами, один из них (обычно со стеклянной оптикой) настраивается на максимум полосы излучения, другой (кварцевый или дифракционный) служит для изменения длины волны возбуждающего света. В качестве источников возбуждения обычно используются газоразрядные водородные и ксеноновые лампы или лампы накаливания (видимая и близкая ИК-область), имеющие сплошной спектр излучения. Распределение энергии в спектрах ламп и их технические характеристики приведены в приложении (табл. 1, рис. 1).

Для учета неравномерного распределения по спектру энергии излучения ламп измерительные установки градуируются по люминофорам с независимым от длины волны возбуждения квантовым выходом (например, люмогенам желтым и красным).

Часто вместо монохроматора для выделения полосы люминесценции используют светофильтры. Однако в этом случае можно получить лишь качественную картину спектра возбуждения, так как при неэлементарных или близко расположенных полосах излучения (что характерно для минералов) светофильтры не позволяют записать спектр возбуждения для каждой полосы в отдельности. Кроме того, с помощью двух монохроматоров можно исследовать структуры отдельных мультиплетов в спектрах ионов TR, различных электронно-колебательных полос в спектрах уранила и т. д. Более детально с приемами и методами измерения спектров возбуждения можно ознакомиться в работах [137, 154].

Для возбуждения люминесценции минералов обычно применяются газоразрядные лампы низкого, высокого и сверхвысокого давления различной мощности. С повышением давления в лампах происходят значительные уширение линий излучения и увеличение доли излучения в видимой области спектра. Поэтому при возбуждении люминесценции в области 200—300 нм целесообразней пользоваться лампами низкого давления, у которых (хотя они и имеют значительно меньшую мощность по сравнению с лампами сверхвысокого давления) большая часть (~ 80%) энергии излучения приходится на линию 253,7 нм. Возбуждающий свет от ламп выделяется различными светофильтрами. Часто применяют комбинированные светофильтры (например, УФС-3 и 30%-ный раствор медного купороса; УФС-1 и 20%-ный раствор $NiSO_4$; и др.) или пользуются методом скрещенных светофильтров (один для выделения полос возбуждения, другой для выделения полос люминесценции) с неперекрывающимися спектральными областями пропускания. Спектральные характеристики некоторых светофильтров приведены в приложении (рис. 2 и 3).

Спектры излучения. Спектры излучения показывают распределение излучаемой веществом энергии по длинам волн (или частотам). Они являются основной спектроскопической характеристикой люминесцирующих минералов и определяют цвет их свечения. Согласно закону Стокса — Ломмеля, максимум полосы излучения смещен в сторону длинных волн по отношению к максимуму полосы возбуждения, поэтому полосы люминесценции чаще всего лежат в видимой или близкой инфракрасной области спектра.

Спектры излучения минералов обычно состоят из серии линий или симметричных по форме полос шириной 50—150 нм. Резкая асимметричность полосы излучения — признак сложности ее состава. В тех случаях, когда минерал содержит более одного типа центров свечения, спектр излучения получается сложным, причем по его виду это не всегда можно установить. В сомнительных случаях для решения вопроса об элементарности полосы излучения следует варьировать условия возбуждения — температуру образца, длину волны возбуждающего света, его интенсивность и т. д., что облегчает разложение спектра на составляющие его полосы. С этой же целью полезно регистрировать спектральное распределение стационарной люминесценции и послесвечения.

Спектр излучения определяется составом и структурой излучающего центра, иными словами, зависит от химической природы активатора и минерала, в котором он находится, и от их взаимодействия. Влияние основного вещества на спектральный состав излучения весьма значительно [10, 67, 78, 90, 104, 137, 165, 193, 199, 226, 267, 473] и оказывается особенно сильным в тех случаях, когда к излучению приводят электронные переходы между активаторными уровнями в фосфоре с рекомбинационным свечением. Полосы в спектрах излучения дискретных центров отличаются

большой устойчивостью. Влияние основы в этом случае проявляется главным образом в изменении положения электронных уровней центра, в расщеплении их в кристаллическом поле и изменении вероятностей соответствующих электронных переходов (снятие запрета). Поэтому анализ спектров возбуждения и люминесценции, а также их зависимость от температуры может дать важные сведения о природе излучающих центров и о их энергетических характеристиках.

Для измерения относительного распределения энергии по спектру излучения люминофоров обычно применяются спектрографы (фотографическая регистрация), монохроматоры и спектрофотометры (фотоэлектрическая регистрация). Люминесценция минералов имеет одну существенную особенность, которую нельзя не учитывать: интегральная интенсивность большинства люминесцирующих минералов обычно невелика, а при разложении свечения в спектр для каждой отдельной длины волны она становится очень малой. Поэтому регистрация спектров люминесценции минералов связана со значительными трудностями технического характера. В случае фотографической регистрации приходится делать экспозиции десятки часов, а при фотоэлектрической регистрации — применять усилители с большими коэффициентами усиления. Так как у большинства минералов спектры люминесценции представляют собой широкие лишенные структуры полосы, при регистрации которых величина дисперсии спектрального прибора не очень существенна, для измерения этих спектров, учитывая малую яркость свечения, целесообразно использовать приборы с большой светосилой и средней дисперсией (например, ИСП-51).

При изучении линейчатых спектров лучше использовать спектральные приборы с высокой дисперсией, например дифракционные (ДФС-12, СДЛ-1, МДР-2 и др.), однако при этом не следует забывать, что применение различных светофильтров для устранения эффекта наложения разных порядков дифракционной решетки значительно ослабляет интенсивность регистрируемого сигнала и требует или увеличения чувствительности регистрирующей системы, или значительного усиления интенсивности возбуждения.

При получении спектров люминесценции минералов необходимо также помнить, что положение непосредственно наблюдаемого максимума в спектрах излучения и возбуждения во многом зависит от спектральной характеристики установки. Один и тот же минерал с одинаковыми центрами излучения может давать различные положения максимума в зависимости от спектральной чувствительности приемника излучения. Поэтому кроме градуировки по длинам волн спектрофотометры, предназначенные для изучения люминесценции, градуируют по эталону с известным распределением энергии излучения по спектру (обычно используют спектрофотометрические лампы накаливания с вольфрамовой спиралью типа СИ).

В настоящее время для исследования спектров излучения наиболее широко используется фотоэлектрический метод регистрации свечения, заключающийся в сравнении исследуемого излучения с известным по спектральному составу излучением эталонного источника. При этом истинное распределение энергии в спектре люминесценции определяют из соотношения

$$B_{\varphi}(\lambda) = \frac{i_{\varphi}(\lambda)}{i_N(\lambda)} \varepsilon_{\lambda, T}, \tag{16}$$

где $i_{\varphi}(\lambda)$ и $i_N(\lambda)$—фототоки от люминесцирующего минерала и эталонной лампы соответственно; $\varepsilon_{\lambda, T}$ — значения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела, рассчитанные по формуле Планка для каждой длины волны λ при определенной цветовой температуре (приложение, табл. 1).

Установка для съемки спектров обычно градуируется один раз (если существенно не изменяются параметры измерений). Полученные при этом коэффициенты

$$B_N(\lambda) = \frac{i_N(\lambda)}{\varepsilon_{\lambda, T}} \tag{17}$$

каждый раз учитываются при измерениях спектров люминесценции

$$B_{\varphi}(\lambda) = \frac{i_{\varphi}(\lambda)}{B_N(\lambda)}. \tag{18}$$

Так как различные типы фотоумножителей, используемых в качестве приемников излучения, имеют разную спектральную чувствительность (даже отдельные однотипные ФЭУ могут существенно отличаться спектральной чувствительностью и другими параметрами), всякий раз как только меняется приемник излучения, установку необходимо заново отградуировать по эталонному источнику. В табл. 2 приложения приведены технические характеристики наиболее распространенных фотоумножителей, а типы их спектральных характеристик представлены на рис. 3 (см. приложение).

§ 2. Кинетические характеристики

К кинетическим характеристикам относятся параметры оптически активных центров, которые определяют кинетику рекомбинационной и внутрицентровой люминесценции. В первом случае— это энергетическая глубина центров ($E_{\text{т}}$), вероятность теплового освобождения носителей заряда, эффективные сечения рекомбинации $\sigma_{\text{р}}$ и захвата $\sigma_{\text{з}}$ и т. п. [10, 78, 131]. Знание этих параметров необходимо не только при рассмотрении кинетики и механизма

электронных процессов в возбужденных кристаллофосфорах, но и при установлении природы центров захвата и рекомбинации. Обычно для определения кинетических параметров оптически активных центров исследуются законы разгорания и затухания люминесценции в изотермическом режиме или зависимость разгорания и затухания от условий возбуждения (интенсивности и температуры). Много полезного дает параллельное изучение кинетики люминесценции и фотопроводимости. Для более подробного ознакомления с этой проблемой следует обратиться к работам [10, 49, 78].

В настоящее время один из основных методов исследования центров захвата свободных зарядов (и, следовательно, природы структурных и примесных дефектов) и центров рекомбинации — это метод термовысвечивания, огромным преимуществом которого перед другими (например, перед методом добавочного поглощения) является большая точность и высокая чувствительность. Данный метод позволяет определять важнейшие характеристики центров захвата — их энергетическую глубину E_T, среднее время жизни электрона на уровне захвата при определенной температуре TК и частотные характеристики центров, определяемые величиной p_0. Методы расчета этих параметров детально рассматриваются в гл. 9.

Главным кинетическим параметром внутрицентровой люминесценции, затухающей в большинстве случаев по экспоненциальному закону (1), является время жизни возбужденного состояния τ, не зависящее от интенсивности возбуждения и температуры. Изучение характера затухания в этом случае и, следовательно, определение значения τ (методы определения τ описаны в работах [137, 193]) позволяют, во-первых, установить природу электронного перехода (см. гл. 4, табл. 8), во-вторых, определять наличие процессов тушения или сенсибилизации (наличие этих процессов приводит к резкому сокращению времени жизни возбужденного состояния центра свечения). Поскольку вероятность безызлучательной передачи зависит от характера электронных переходов и типа взаимодействий, определяющихся расстоянием между взаимодействующими ионами (см. гл. 1), то изучение процессов затухания позволяет также судить о характере распределения примесных ионов в кристаллической решетке.

§ 3. Выход и интенсивность люминесценции

Как уже упоминалось, не вся поглощенная веществом энергия преобразуется в энергию излучения. Часть ее может перейти в тепловую или другие виды энергии без излучения. Для характеристики количественного преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции вводят понятие энергетического выхода.

Энергетическим выходом называется отношение энергии, излучаемой веществом в виде люминесценции ($E_л$), к поглощенной энергии возбуждения ($E_п$):

$$B_э = \frac{E_л}{E_п}. \tag{19}$$

Кроме энергетического выхода для характеристики эффективности трансформации поглощенной люминофором энергии возбуждения вводится понятие о квантовом выходе.

Квантовым выходом называется отношение числа испускаемых квантов ($N_л$) к числу поглощенных квантов ($N_п$):

$$\eta_{кв} = \frac{N_л}{N_п}. \tag{20}$$

Поскольку $E = Nh\nu$, то

$$B_э = \frac{E_л}{E_п} = \frac{N_л h\nu_л}{N_п h\nu_л} = \eta_{кв}\frac{\nu_л}{\nu_п}. \tag{21}$$

Выход люминесценции для одного и того же вещества зависит от температуры, типа и концентрации примесных ионов и т. д. Процессы, приводящие к уменьшению выхода люминесценции (тушению) очень разнообразны по природе и кинетике. Под их влиянием выход люминесценции может меняться от 0 до 1 [10, 78, 137, 193].

Если один фотон поглощаемого излучения порождает более одного фотона люминесценции (при возбуждении фотонами высокой энергии — процесс фотонного умножения [144]), то квантовый выход может быть больше единицы.

Обычно на практике определяется не выход люминесценции, а ее интенсивность в относительных единицах. У кристаллов с внутрицентровой люминесценцией интенсивность свечения возрастает пропорционально увеличению интенсивности возбуждающего света. У кристаллофосфоров рекомбинационного типа зависимость между интенсивностями излучения и возбуждения более сложная [10, 273].

В заключение отметим, что при изучении природы центров люминесценции в минералах, особенно при построении их структурных моделей, особо важное значение имеют методы электронного парамагнитного резонанса и измерения поляризации люминесценции. Они детально описаны в работах [37, 157, 265].

Часть II

ФОТО- И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Глава 3

РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Обычно при изучении процессов рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров, к числу которых можно отнести и многие природные минералы, в частности сульфиды (сфалерит, киноварь, гринокит и др.), пользуются зонной энергетической моделью твердого тела [4, 10, 131, 137, 273], построенной на основе приближенного квантово-механического анализа поведения электрона в идеальной кристаллической решетке. В кристалле все атомы решетки взаимодействуют друг с другом, в результате чего энергетические уровни валентных электронов каждого из них расщеплены на соответствующее число очень близко расположенных подуровней, фактически сливающихся в одну зону, называемую валентной. Соответственно более высоко расположенные свободные уровни образуют зону проводимости. В случае полупроводников и изоляторов валентная зона и зона проводимости разделены полосой запрещенных состояний или запрещенной зоной. Идеальный кристалл поглощает только такой свет, энергия квантов которого достаточна для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости. Например, в случае ZnS это эквивалентно переходу электрона с уровней S^{2-} на уровни Zn^{2+}. Необходимая для такого перехода минимальная энергия определяется шириной запрещенной зоны E_g. Все кристаллофосфоры, а также люминесцирующие минералы, как правило, имеют широкую запрещенную зону.

Другая характерная черта типичных полупроводниковых фосфоров заключается в том, что излучение света у них происходит обычно лишь после возвращения электронов проводимости на ионизированные примеси или дефекты, называемые центрами свечения. При отсутствии обычных активирующих примесей можно также наблюдать свечение, возникающее при низкой температуре (краевое излучение и люминесценция экситона). Сопровождающиеся излучением переходы электрона из зоны проводимости в валентную зону не являются запрещенными, однако они подчинены закону сохранения количества движения, что очень понижает

вероятность таких переходов. Вследствие этого для возникновения люминесценции кристаллофосфоров особое значение имеют ионы активатора, так как они входят в состав центра свечения. Изменение кристаллического поля решетки введенным ионом активатора распространяется только на очень небольшой объем кристалла около самого активатора и на ближайшие к нему ионы решетки. Поэтому измененные энергетические уровни данного объема носят локальный характер и называются локальными уровнями. В более общем случае приходится рассматривать не один, а несколько типов ионов, внедряющихся в решетку кристалла. Кроме того, в кристаллах могут возникать локальные уровни, не связанные с активирующими примесями (при нарушении локальной симметрии, образовании вакансий и т. д.). Локальные уровни энергетически расположены в запрещенной зоне. Возбуждение центров свечения возможно как при непосредственной их ионизации, так и при ионизации основного вещества, что приводит к образованию свободных носителей тока и появлению наведенной проводимости, которая в силу широкой запрещенной зоны полупроводниковых фосфоров значительно превышает темновую проводимость.

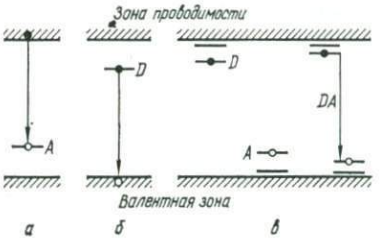


Рис. 3. Различные схемы для объяснения механизма люминесценции в сульфидных фосфорах.
Модель: *а* — Шена — Классенса, *б* — Лемба — Клинка, *в* — донорно-акцепторных пар Пренера — Вильямса.

В настоящее время для объяснения процессов излучательных переходов при рекомбинационной люминесценции наиболее часто используются три основные энергетические схемы.

1. Излучение возникает в результате перехода, при котором свободный электрон рекомбинирует с ионизованным центром свечения (модель Шена — Классенса [403]) (рис. 3, *а*). Эта схема является попыткой систематизации накопленного огромного экспериментального материала по изучению фосфора ZnS-Cu и основывается на зонной теории твердых тел и теории полупроводников. Она наглядно показывает связь между люминесценцией и фотопроводимостью и объясняет сдвиг из зеленой области в голубую при понижении температуры фосфора ZnS-Cu. Усовершенствование модели с добавлением ловушек электронов и дырок позволяет объяснить различия во временах затухания, характеризующих проводимость и люминесценцию, и дает возможность провести количественный кинетический анализ переходных явлений.

2. Излучение возникает в результате рекомбинации свободной дырки со связанным электроном (модель Лемба — Клинка) (рис. 3, *б*). Эта схема была предложена для объяснения различия в скоростях затухания люминесценции и фотопроводимости

ZnS-Cu-фосфора, которые не согласуются со схемой Шена — Классенса.

3. Излучение возникает в результате электронных переходов между уровнями двух противоположно заряженных центров (донорно-акцепторная модель, рис. 3, *в*). Представление о донорно-акцепторных ассоциатах как об одном из возможных типов центров излучательной рекомбинации в кристаллофосфорах было введено Д. Пренером и Ф. Вильямсом [462, 510].

Вполне очевидно, что вследствие кулоновского притяжения противоположно заряженные доноры и акцепторы (ими могут быть как примеси, так и дефекты структуры) стремятся занять близлежащие узлы решетки. При этом какая-то часть доноров и акцепторов находится на расстоянии, при котором волновые функции локализованных центров перекрываются, давая большую вероятность непосредственного излучательного перехода электрона с уровня донора на ионизованный уровень акцептора (рис. 3, *в*). Излучательная рекомбинация электронов (связанных на донорах) с дырками (связанными на акцепторах) в первом приближении зависит от расстояния R между донорами и акцепторами:

$$E = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\varepsilon R}, \qquad (22)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны; E_D и E_A — энергия связи донора и акцептора; ε — диэлектрическая постоянная. В результате ассоциации донорные и акцепторные уровни сдвигаются к соответствующим зонам — проводимости и валентной, причем величина сдвига уменьшается при увеличении расстояния между ними [62, 79].

Предельное расстояние между донором и акцептором, необходимое для излучательного перехода, грубо оценивается как сумма радиусов орбит для локализованных центров. Для интерпретации наблюдаемых полос люминесценции использовались представления о донорно-акцепторных парах с разными расстояниями (от 1—3 до 5—7 постоянных решетки и более). Существование пар было отмечено в Ge, легированном Li, в GaP, в активированных различными примесями ZnS-фосфорах [78], кристаллах CaF_2, алмазе и др.

В последнее время в объяснении многих особенностей люминесценции полупроводниковых соединений, в частности сульфида цинка, получила распространение комплексная теория, представляющая собой синтез теории поля лигандов и зонной теории твердого тела [38].

§ 1. Люминесценция сфалерита

Одним из важных вопросов, возникающих при изучении сульфидных месторождений, является установление типоморфных особенностей слагающих их минералов, обусловленных геохимически-

ми и термодинамическими факторами минерагенеза. Для решения этого вопроса обычно используются классические минералогические и аналитические методы изучения. В настоящее время к ним можно как равноправные отнести и люминесцентные методы. Полученные в последние годы данные о люминесценции сфалерита [182, 247, 292] — одного из основных рудных минералов, встречающегося в разных парагенезисах сульфидов, позволяют перейти к более глубокому и систематическому изучению образцов из генетически различных месторождений как с целью получения ин-

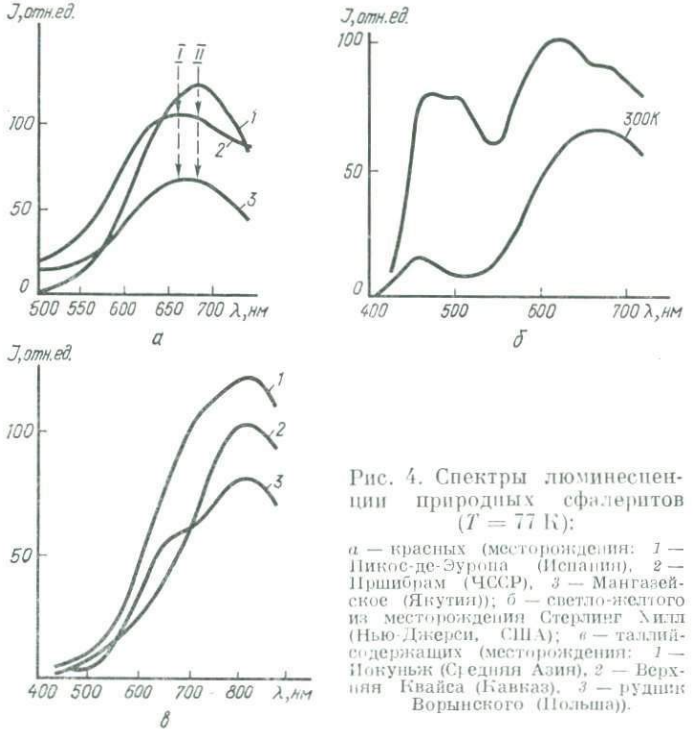


Рис. 4. Спектры люминесценции природных сфалеритов ($T = 77$ К):

а — красных (месторождения: *1* — Пикос-де-Эурона (Испания), *2* — Пршибрам (ЧССР), *3* — Мангазейское (Якутия)); *б* — светло-желтого из месторождения Стерлинг Хилл (Нью-Джерси, США); *в* — таллийсодержащих (месторождения: *1* — Покуньж (Средняя Азия), *2* — Верхняя Квайса (Кавказ), *3* — рудник Ворынского (Польша)).

формации об изоморфизме примесей и их состоянии в кристаллической решетке, так и с целью установления типоморфных признаков.

Естественно, что главная задача первого этапа люминесцентных исследований сфалерита заключалась почти исключительно в тщательном изучении спектрального состава излучения и установлении природы полос опорных, хорошо изученных в минералогическом отношении образцов. Основные результаты этих исследований изложены ниже.

Просмотр в ультрафиолетовом свете большого числа образцов сфалерита из различных месторождений показал [232], что заметная на глаз люминесценция наблюдалась лишь в небольшой их

асти. Причем отдельные образцы красных, оранжевых и светло-крашенных сфалеритов, не люминесцирующих при комнатной температуре, обнаруживают при температуре жидкого азота отчетливое красное и оранжево-красное свечение, появление которого можно объяснить уменьшением взаимодействия активаторов с тушащими примесями и кристаллической решеткой минерала [182]. Понижение температуры приводит к увеличению интенсивности свечения всех люминесцирующих сфалеритов.

Все образцы сфалеритов, для которых характерна лишь низкотемпературная люминесценция, представляют средне- и низкотемпературные месторождения цинково-свинцово-серебряной формации с весьма специфическим минеральным парагенезисом (блеклая руда, аргентит, станнин, сульфосоли свинца и серебра и др.). Для сфалеритов из этого типа месторождений отмечается повышенное содержание Sn, In, Sb, As, Bi, Ga, Cu, Ag, Pb и Cd. Коломорфные сфалериты характеризуются повышенным содержанием таллия. Результаты экспериментов представлены на рис. 4, 5. В спектрах люминесценции с достаточной четкостью фиксируются семь полос излучения с максимумами 470, 510—520, 590, 620, 640—660, 680 и 830 нм. Относительная интенсивность этих полос для разных образцов различна, в результате чего при визуальном наблюдении цвет люминесценции меняется от зеленовато-желтого до оранжево-красного. Фотометрические измерения показывают, что наибольшую интенсивность имеет полоса в ближней ИК-области спектра ($\lambda_{max} = 830$ нм). Кроме того, в спектрах некоторых образцов (рис. 4,*в*; 5) наблюдается значительное увеличение интенсивности свечения более длинноволновой ИК-полосы, положение максимума которой выходит за пределы используемого прибора.

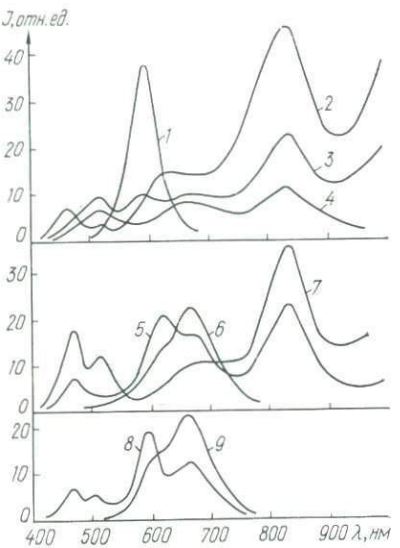


Рис. 5. Спектры люминесценции сфалеритов из месторождений ($T = 77$ К):

1 — Кузнечиха (Урал), Цумеб (Юго-Западная Африка), *2* — Вейделевское (Украина), *3* — Трускавецкое (Украина), *4* — Максевское (Украина), *5*, *6* — Миньковецкое (Украина), *7*, *9* — Беганское (Украина), *8* — Раховское (Украина).

Так как сфалерит представляет собой важнейшую модельную систему для теории люминесценции и важнейшую основу люминофоров, механизмы возникновения свечения в нем детально изучены [10, 38, 78, 330, 382, 485]. Еще в начале нашего века стало известно, что люминесценция ZnS связана с наличием весьма не-

значительных примесей, образующих центры свечения. Длительные эксперименты по приготовлению хороших люминофоров показали, что наряду с активаторными центрами необходимо присутствие и другого вида примесей — соактиваторов, которые входят в состав центра свечения, оказывая существенное влияние на его спектральные и кинетические характеристики.

Расположение активаторных и соактиваторных примесей в таблице Менделеева для кристаллов типа $A^{II}B^{VI}$ показано на рис. 6. Следует при этом отметить, что активаторы обычно выступают

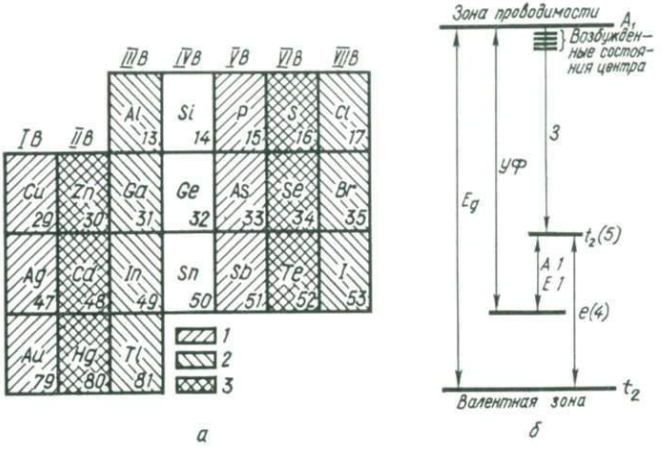


Рис. 6. Расположение активаторов и соактиваторов в периодической системе Менделеева для соединений типа $A^{II}B^{VI}$ (*а*) и эмпирическая энергетическая схема Cu-центра в ZnS с учетом теории поля лигандов и зонной теории (*б*):
1 — активатор, *2* — соактиватор, *3* — кристалл.

в роли акцепторов, а соактиваторы — доноров. Действительно, изоморфное замещение цинка элементами группы I (Cu, Ag, Au) или серы элементами группы V (P, As, Sb) приводит к образованию центра, стремящегося захватить один недостающий ему электрон, что ведет к появлению дискретных уровней над валентной зоной (акцепторные уровни). Акцепторы представляют собой ловушки для электронов. В нормальном (невозбужденном) состоянии они заполнены электронами, при возбуждении (ионизации) захватывают свободную дырку, изменяя валентность (для элементов группы I она повышается, для группы V — понижается). Если вместо цинка входит элемент группы III или вместо серы — элемент группы VII, то появляется один «лишний» нескомпенсированный электрон. Это вызывает появление дискретных уровней под дном зоны проводимости (донорные уровни). Доноры — тоже ловушки электронов. В невозбужденном состоянии они пустые; при захвате электронов валентность донорной примеси также изменя-

ется; у элементов группы III уменьшается, у группы VII — увеличивается.

В сфалеритах установлены следующие донорные и акцепторные центры: Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, Cl^-, Br^-, I^-, V_S^{2-} (донорные), Cu^+, Ag^+, Au^+, Li^+, Na^+, K^+, P^{3-}, As^{3-}, Sb^{3-}, V_{Zn} (акцепторные) [78, 157]. Ионы двухвалентных металлов в ZnS могут быть как донорами, так и акцепторами в зависимости от эффективного заряда M^{2+} по отношению к Zn^{2+} и от условий возбуждения.

Одновременное вхождение активатора и соактиватора в решетку ZnS приводит к компенсации зарядов (образование донорно-акцепторных пар), так что обычно сульфид цинка представляет собой сильно скомпенсированный полупроводник [49, 79].

Интерпретация спектров свечения природных сфалеритов в значительной степени облегчается наличием обширного экспериментального материала по люминесценции искусственных цинк-сульфидных кристаллофосфоров, полосы излучения которых довольно однозначно приписываются определенным активаторам [38, 78, 131, 230, 319, 330, 407]. Положение максимумов полос излучения в приведенных на рис. 4, 5 спектрах люминесценции природных сфалеритов типично для активированных различными примесями синтетических кристаллофосфоров.

Голубое (470 нм) и зеленое (~520 нм) свечения сфалерита связывают с изоморфными примесями Ag^+ и Cu^+, желто-оранжевое — с Mn^{2+}, полосы красного свечения приписывают сложным ассоциативным центрам Cu^+ (Ag^+) — M^{3+}. Следует отметить, что в настоящее время установлено около 40 элементов, способных активировать кристаллофосфоры ZnS; их полосы излучения перекрывают всю видимую и ближнюю инфракрасную области спектра (от 400 до 3500 нм.) Так как для многих из этих активаторов характерно излучение в одной и той же спектральной области (например, голубое свечение серебра и меди), совпадение максимумов полос люминесценции активированных и природных сфалеритов является необходимым, но далеко не достаточным для установления природы центров излучения последних. Более того, даже в случае синтетических кристаллофосфоров ZnS для многих центров излучения не существует единых общепринятых структурных моделей. Так, в большей части работ в качестве центра зеленого свечения ZnS-Cu принимается ион меди, замещающий цинк и не имеющий локальной компенсации [131, 319, 487, 500]. Однако последние исследования поляризации излучения фосфора ZnS-Cu, Al [486, 494] убедительно показывают, что это свечение обусловлено электронными переходами между уровнями донорно-акцепторной пары Cu—Al в отличие от общепринятой схемы излучательного электронного перехода зона проводимости $\xrightarrow{e^-}$ акцепторный центр (Cu^+). Этот пример показывает необходимость детального эксперимен-

тального подтверждения каждой из предлагаемых теоретических моделей.

Для определения природы центров свечения, обусловливающих наблюдаемые полосы люминесценции (рис. 4, 5), были сняты спектры возбуждения в каждой полосе излучения и установлена зависимость интенсивности соответствующих полос от концентрации примесей, температуры и длины волны инфракрасной подсветки. Результаты эксперимента представлены на рис. 7,*а*.

Спектры возбуждения всех наблюдаемых полос фотолюминес-

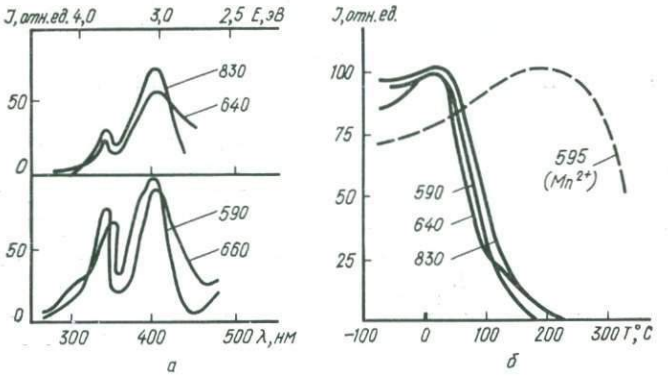


Рис. 7. Спектры возбуждения (*а*) и кривые зависимости интенсивности фотолюминесценции от температуры (*б*) природных сфалеритов.

ценции природных образцов идентичны и имеют два максимума: около 340 нм (~3,7 эВ) и 380—400 нм (~3,2—3,1 эВ), которые хорошо объясняются схемой, показанной на рис. 8. Коротковолновая полоса 340 нм связана с фундаментальным поглощением света при переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости, длинноволновая полоса 380 нм является результатом перехода электрона с акцепторного уровня в зону проводимости (прямое возбуждение центра). Известно [131, 330, 500], что полоса 380 нм наблюдается в основном в спектрах поглощения и возбуждения фосфоров ZnS, активированных медью. Вычисленные методом МО—ЛКАО собственные значения энергий уровней для Cu-центров в ZnS хорошо согласуются с экспериментом — ион меди образует в решетке сфалерита два акцепторных уровня, при этом верхний находится приблизительно на 1 эВ выше валентной зоны. Уровни остальных акцепторных примесей расположены значительно ближе к валентной зоне и, следовательно, их полосы поглощения должны быть смещены в коротковолновую область спектра.

Исследования фотоиндуцированного поглощения в ИК-области ионов Cu^+ в возбужденных монокристаллах ZnS-Cu позволили установить, что основные характерные особенности люминесценции этих кристаллофосфоров связаны с *d*-электронами меди [38].

Пятикратно вырожденное состояние иона меди расщепляется в тетраэдрическом поле и дает в запрещенной зоне кубических кристаллов ZnS два уровня t_2 и e (рис. 8). В невозбужденном кристалле медь находится в одновалентном состоянии (Cu^+) — уровни t_2 и e полностью заполнены электронами (на t_2— шесть, на e — четыре). При этом заряды акцепторных центров Cu^+ полностью локально скомпенсированы избыточными положительными зарядами изоморфных с цинком доноров (M^{3+}). Парное размещение примесных ионов в решетке сфалерита приводит к тому, что захва-

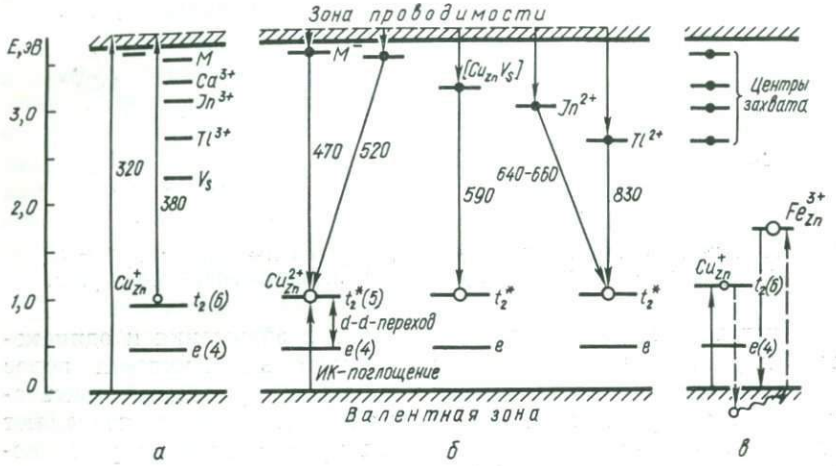


Рис. 8. Энергетические зонные схемы для объяснения процессов возбуждения (*а*), излучения (*б*) и тушения (*в*) люминесценции природных сфалеритов с участием ионов Cu.

ченные при возбуждении дырки на акцепторах и электроны на донорах излучательно рекомбинируют с большой вероятностью. Такое донорно-акцепторное излучение происходит в результате разрешенных электрических дипольных переходов при перекрывании волновых функций донора и акцептора. Ш. Шионойя [494] предположил, что доноры и акцепторы распределены в кристалле беспорядочно, вследствие чего излучательная рекомбинация может происходить в любой донорно-акцепторной паре в соответствии с бимолекулярной кинетикой.

Кроме того, в возбужденном состоянии Cu^{2+} становится возможным инфракрасное поглощение как при *d-d*-переходах (1,4 мкм), так и при переходах валентная зона $\xrightarrow{e^-}$ t_2-уровень (~0,9 мкм) (рис. 8,*а*). Инфракрасное поглощение приводит к уменьшению концентрации дырок на уровне t_2 и, следовательно, к падению выхода фотолюминесценции, что наблюдалось экспериментально при облучении образцов сфалерита одновременно с УФ-возбуждением ИК-светом. Подобно ИК-тушению ведет себя и температурное тушение: интенсивность стационарно возбуждаемой люминес-

ценции при постепенном повышении температуры образцов начинает падать до полного прекращения излучения. Это объясняется тем, что электрон валентной зоны термически забрасывается на ионизированный центр свечения, вследствие чего возбужденный электрон с донорного уровня не может излучательно рекомбинировать. Во многих случаях тушение начинает играть существенную роль уже при температурах 20—30° С. Измерения зависимости интенсивности полос в спектрах излучения природных образцов от температуры (см. рис. 7,*б*) показывают, что акцепторные уровни в наблюдаемых центрах имеют одинаковую природу.

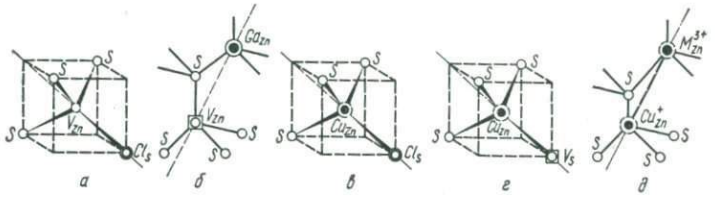


Рис. 9. Модели ассоциативных центров, обусловливающих голубую (*а*, *б*), зеленую (*в*), желтую (*г*) и красную (*д*) люминесценцию сфалерита.

Следовательно, совпадение спектров возбуждения и одинаковый характер температурной зависимости интенсивности полос люминесценции, определяемый кинетикой термической активации дырки с уровня акцептора Cu^{2+} в валентную зону, позволяют сделать вывод, что все наблюдаемые в природных сфалеритах полосы излучения (см. рис. 4, 5) обусловлены центрами, в которых существенную роль играют изоморфные ионы меди. Медь входит в качестве акцептора в состав донорно-акцепторной пары Cu^{+}—M^{3+}, где роль доноров в природных образцах выполняют в основном ионы In^{3+}, Ga^{3+}, Tl^{3+} и др. Схематическое положение примесных уровней и энергетических зон в кристалле сфалерита с указанием электронных излучательных переходов показано на рис. 8,*б*. Интенсивность полос излучения в области 620—830 нм в исследуемых образцах зависит как от содержания меди, так и от содержания примесных ионов галлия, индия и таллия. Полоса 830 нм наиболее интенсивна в образцах (см. рис. 4,*в*) с содержанием таллия 0,01—0,05%.

Кроме того, следует указать на возможность появления инфракрасного излучения в области 800—900 нм в результате образования ассоциативных пар меди с другими примесными ионами, например с титаном или кремнием, содержание которых в исследуемых образцах определено химическим и спектральным анализами. Возможность образования таких пар установлена экспериментально на синтетических образцах [492, 503].

Полоса с максимумом 590 нм по спектральному положению очень близка к полосе излучения Mn^{2+} в сфалерите ($\sim$ 595 нм), однако, отличается от последней спектром возбуждения [172] и кривой температурной зависимости (см. рис. 7,*б*). Можно пред-

положить, что в природных сфалеритах центром желтого свечения является ассоциативная пара вакансии серы и иона меди (или серебра) в близлежащем к V_S «цинковом» узле — $[Cu^{+}_{Zn}—V_S]$, $[Ag^{+}_{Zn}\rightarrow V_S]$. Структурная модель такого центра (рис. 9,*г*), предположение о существовании которого было впервые выдвинуто Д. Пренером и Ф. Вильямсом [462], достаточно убедительно подтверждена данными ЭПР [356, 463]. При фотовозбуждении кристаллов ZnS-Ag с желто-оранжевой люминесценцией наблюдался спектр ЭПР аксиального дырочного центра со сверхтонкой структурой, обусловленной ядром Ag и тремя ядрами Zn. Вакансия серы в данном случае выполняет обычную роль донорной примеси, уровни которой принимают активное участие в процессах излучательной электронно-дырочной рекомбинации. Исследуя зависимость поляризации излучения $[Cu^{+}_{Zn}—V_S]$-центра от поляризации возбуждения, Ш. Шионойя с сотрудниками [487] подтвердили его геометрическую модель. В отличие от схемы энергетических уровней [330] ими была предложена модель локализованного центра с дискретным распределением уровней в запрещенной зоне. Наиболее характерный пример излучения центра $[Cu^{+}_{Zn}—V_S]$ в природных сфалеритах показан на рис. 5 (линия *1*). Черный цвет этого сфалерита, необычный для довольно чистых маложелезистых разностей, можно объяснить наличием большой концентрации вакансий серы.

В условиях недостаточной концентрации донорных примесей в процессе формирования сульфида цинка медь входит в его решетку в ограниченном количестве, и компенсация заряда осуществляется вакансиями серы. При этом, как показали результаты изучения диаграммы состояния системы $ZnS—Cu_2S$ [46], люминесцирующие желто-оранжевым цветом фосфоры ZnS-Cu представляют собой термодинамически неустойчивые системы, самопроизвольно распадающиеся при дальнейшем увеличении концентрации меди. Такое свечение обусловлено предраспадными процессами и сопровождается потемнением сульфида цинка. Следовательно, появление желто-оранжевого свечения у природных сфалеритов свидетельствует о наличии в их решетках значительных количеств вакансий серы, что подтверждается химическим анализом. В ярко люминесцирующих образцах по сравнению с другими отмечается недостаток серы. Вероятно, дефицит этого элемента связан с образованием новых сульфидных фаз. По данными П. Я. Ярошa и Ю. Ф. Юрина, образование борнита в рудах колчеданных месторождений Урала происходит после выделения основной массы сфалерита и пирита. Сфалерит в данном случае обладает интенсивной желто-оранжевой люминесценцией, являющейся следствием процесса самоочистки сфалерита и возникновения структурных дефектов типа $Cu—V_S$. Наблюдавшаяся нами ковеллинизация сфалеритов также подтверждает этот тезис. Следовательно, наличие в спектре люминесценции полосы излучения 590 нм связано

со структурными дефектами типа Cu—V_S и указывает на процессы преобразования сульфида цинка.

Различные модели наиболее распространенных в сфалеритах центров люминесценции показаны на рис. 9. Правильность построения таких моделей экспериментально подтверждена многими исследователями с помощью методов поляризационной люминесценции [398, 406, 486, 487] и ЭПР [481], позволяющих определять структурное положение центров и ориентацию их дипольных излучателей.

1. V_{Zn} —Cl^- центр, обусловливающий голубую люминесценцию ZnS. В кристаллах ZnS-Cl в возбужденном состоянии при низкой температуре [481] наблюдаются два интенсивных сигнала ЭПР— сигнал A, отвечающий ионизованному центру свечения, и сигнал B, обусловленный захватившей электрон ловушкой. g-Фактор сигнала A в отличие от g-фактора сигнала B анизотропен, причем по характеру изменения его значения от угла Θ определяется симметрия центра как C_{3v} [398] в согласии с моделью, изображенной на рис. 9,*а*. Эта модель подтверждена также поляризационными методами [486].

2. V_{Zn}—$Ga^{3+}_{Zn}(A^{3+}_{Zn})$— центр голубой люминесценции ZnS. Таким же способом, как и в предыдущем случае, было установлено, что центр голубой люминесценции кристаллов ZnS-Al и ZnS-Ga обладает орторомбической симметрией, как это и должно быть при ассоциации V_{Zn} и Al^{3+} или Ga^{3+} в соседних цинковых узлах решетки (рис. 9,*б*).

3. Cu^+_{Zn} —$Cl^-_S(Al^{3+}_{Zn})$— центр зеленой люминесценции со структурой, подобной двум предыдущим (рис. 9,*в*).

4. Cu^+_{Zn} —V_S — центр желто-оранжевой люминесценции, представляющий собой донорно-акцепторную пару, состоящую из иона $Cu^+ \rightarrow Zn^{2+}$ и вакансии серы (V_S) в соседнем узле (рис. 9,*г*).

5. Cu^+_{Zn} —M^{3+}_{Zn}— центры, наиболее распространенные в минералах, представляют собой ассоциацию двух структурных дефектов, образованных при изоморфном замещении $Cu^+ \rightarrow Zn^{2+}$ и $M^{3+} \rightarrow Zn^{2+}$ и расположенных в двух соседних узлах (рис. 9,*д*) — наиболее характерный пример образования донорно-акцепторной пары. В природных минералах в качестве акцептора вместо Cu может выступать Ag, что в зависимости от типа донора (Ga, Tl, In, Ti и др.) вызывает смещение полос в спектрах излучения. Результаты по фотолюминесценции природных сфалеритов из различных месторождений приведены в табл. 2.

Основное состояние центра —M^+_{Zn} —M^{3+}_{Zn} (или M^+_{Zn} —V_S). Возбужденное состояние — M^{2+}_{Zn} — M^{2+}_{Zn} (M^{2+}_{Zn} —V^-_S)— является нестабильным, и излучательная рекомбинация электронов с ионизованными акцепторами, происходящая в донорно-акцепторных парах с большой вероятностью, должна вызывать заметную люминесценцию даже при незначительных концентрациях примесей.

Поэтому отсутствие свечения в основной массе природных образцов можно объяснить очень сильным развитием в них процессов тушения, из многообразия которых можно выделить как основные:

1) связанные с процессами реабсорбции, обусловленными чаще всего перекрыванием полос излучения и полос переноса заряда ионов Fe^{2+}. Вследствие большой вероятности перехода валентная зона $\rightarrow Fe^{2+}$ процессы реабсорбции становятся заметными уже при концентрации Fe$\sim$ 0,01%;

Таблица 2. *Интерпретация полос в спектрах люминесценции природных сфалеритов*

Цвет свечения	Максимум полосы, нм	Центр излучения
Голубой	460	$V_{Zn} - Cl_S^-$ (Ga_{Zn}^{3+})
»	460—470	Ag_{Zn}^+; Cu_{Zn}^+ —?
Зеленый	500—520	$Cu_{Zn}^+ - Cl_S^-$ (Al_{Zn}^+)
Желто-оранжевый	590	$V_S - Cu_{Zn}^+$ (Ag_{Zn}^+)
Оранжевый	620	$Ag_{Zn}^+ - In_{Zn}^{3+}$
Красный	640—660	$Cu_{Zn}^+ - Ga_{Zn}^{3+}$ (In_{Zn}^{3+})
Темно-красный	830	$Cu_{Zn}^+ - Tl_{Zn}^{3+}$ (Ti_{Zn}^{3+})

2) обусловленные конкуренцией между примесными ионами (Fe, Ni и др.) и акцепторными центрами (Cu+ и Ag^-) за захват свободных дырок (см. рис. 8,*в*). В этом случае возбуждение в активаторной полосе более эффективное, чем в основной полосе поглощения. Такое примесное тушение наблюдалось во многих образцах природных сфалеритов по ослаблению интенсивности полосы возбуждения 340 нм (см. рис. 7,*а*) вплоть до полного ее исчезновения (в образцах с повышенным содержанием железа). Этим объясняется и то, что в основной массе природных образцов при рентгеновском возбуждении люминесценция не наблюдается.

§ 2. Краевое излучение сульфидных минералов

В спектрах люминесценции некоторых образцов сульфидных минералов (сфалерита, гринокита, киновари, реальгара, лорандита) при температуре жидкого азота полосы излучения наблюдаются вблизи длинноволнового края полосы фундаментального поглощения. В отличие от спектров других природных образцов в них нет полос дополнительного (активаторного) поглощения. Среди таких сфалеритов можно выделить: а) светлоокрашенные клейофаны или прозрачные разности сфалерита; б) яркоокрашенные образцы киновари, спектры поглощения которых представле-

ны одной интенсивной, несколько асимметричной, полосой с широким максимумом 520—530 нм (2,35 эВ). Длинноволновой край полосы характеризуется крутым падением в сторону красной области спектра. Люминесцирующие образцы сфалерита, киновари и реальгара отличаются минимальным содержанием примесных элементов: меди, серебра, таллия, индия, галлия, сурьмы, мышьяка и др. Излучение наблюдается при фотовозбуждении в полосах основного поглощения или при рентгеновском возбуждении. В последнем случае имеют место бóльшая интенсивность свечения и несколько меньше выраженная зависимость его от примесного состава. Спектр люминесценции сфалерита представляет собой довольно узкую полосу в УФ-области с $\lambda_{max} \approx 350$ нм (рис. 10,*а*). В спектрах возбуждения наблюдается полоса с $\lambda_{max} \approx 330$ нм, совпадающая по спектральному положению с максимумом полосы поглощения при переходе валентная зона → зона проводимости.

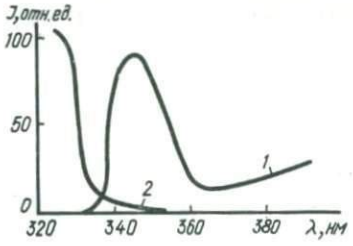


Рис. 10. Спектры краевого излучения (*1*) природного сфалерита ($T = 77$ К) и диффузного отражения (*2*) ($T = 300$ К).

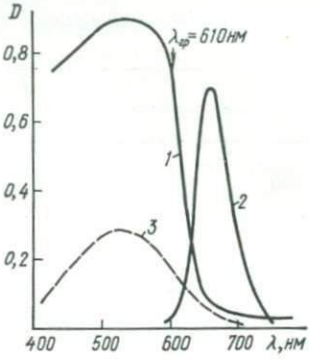


Рис. 11. Спектры диффузного отражения (*1*) и излучения (*2*) природных кристаллов киновари. Штриховая кривая — спектр возбуждения ($T = 300$ К).

При низкой температуре люминесценция киновари, реальгара и лорандита ярко-красного цвета, причем по сравнению со сфалеритом для этих минералов характерен значительно больший сдвиг максимума полосы излучения по отношению к максимуму полосы поглощения (рис. 11—13).

Излучение подобного типа широко известно в люминесценции сульфидных кристаллофосфоров (ZnS, CdS, CaS и др.), окислов (ZnO) и других бинарных соединений [62]. Впервые оно было обнаружено Ф. Крегером на неактивированных образцах сульфида цинка при оптическом возбуждении в области низких температур и названо им краевым излучением.

Краевое излучение, наблюдаемое в различных неактивированных фосфорах, имеет специфические особенности. Основным признаком этого излучения является наличие эквидистантной структуры в спектрах свечения, которая объясняется наложением на

чисто электронные переходы частот оптических продольных фонов [62]. Тонкая структура четко проявляется лишь при низких температурах (~ 4,2 К).

Интенсивность и структура спектра краевого излучения в значительной степени зависят от температуры. При повышении температуры до 77 К параллельно с уменьшением интенсивности свечения происходит «размывание» полосы. Краевое излучение испытывает также сильное тушение при введении в кристалл примесей. Такая четко выраженная зависимость структуры и интенсив-

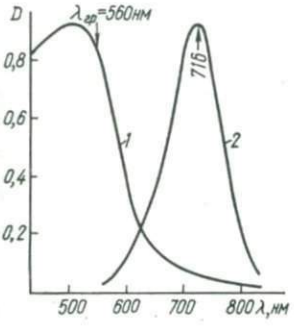


Рис. 12. Спектр диффузного отражения (*1*) и излучения (*2*) реальгара.

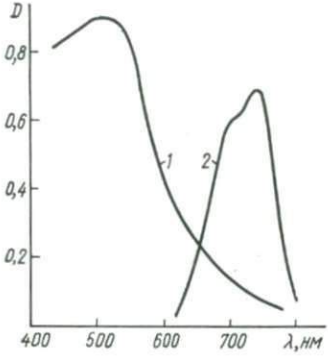


Рис. 13. Спектры диффузного отражения (*1*) ($T = 300$ К) и излучения (*2*) лорандита.

ности полос от температуры и концентрации примесей объясняет, по-видимому, бесструктурный характер полос излучения природных минералов и их довольно слабую интенсивность.

Для объяснения природы краевой люминесценции предлагались различные модели. В первых работах она объяснялась межзонными переходами, затем экситонами и в последнее время — локализованными энергетическими состояниями [62, 79]. В общем случае к краевому следует относить все типы излучений, наблюдающихся вблизи края собственного поглощения кристалла (переходы зона — зона, экситоны и краевое излучение Крегера).

Наибольшее распространение получила модель, согласно которой излучение обусловлено рекомбинацией свободной дырки с электроном, захваченным уровнем глубиной 0,10—0,15 эВ, слабо локализованным и совершающим колебания с частотой, близкой к частоте фононов идеальной решетки [131]. В дальнейшем Ф. Вильямс [510], развивая эту гипотезу, предложил рассматривать в качестве центра краевой люминесценции дипольный центр, образованный двумя смежными вакансиями противоположного знака. Возникновение краевого излучения объясняется излучательной рекомбинацией такого локализованного электрона со свободной дыркой.

В настоящее время получено достаточно доказательств участия собственных дефектов решетки в краевом излучении. Экспериментально показано [62], что условия синтеза, соответствующие оптимальному развитию краевого излучения неактивированного сульфида цинка, соответствуют донорно-акцепторной модели центра из ассоциированных дефектов решетки (V_{Zn}—V_S). Подтверждают такую модель также данные по изучению зависимости тонкой структуры спектра от интенсивности возбуждения и эксперименты с ZnS при исследовании зависимости степени поляризации краевого излучения от температуры [62].

Таблица 3. *Кристаллохимические, оптические и*

Группа	Минерал, формула	Сингония	Пространственная группа	Тип и мотив структуры
A^2B^6	Сфалерит, ZnS	Куб.	$T_d^2 - F\bar{4}3m$	Сфалерита
	Гринокит, CdS	Гекс.	$C_{4v}^6 - P6_3mc$	Вюртцита
	Киноварь, HgS	Триг.	$D_3^4 - F\bar{4}3m$	Цепной
A^4B^6	Галенит, PbS	Куб.	$O_h^5 - F_m3_m$	Галенита
$A_2^5B_3^6$	Реальгар, AsS	Мон.	$C_{2h}^5 - P2_1/c$	Кольцевой
$A^3B^5C_2^6$	Лорандит, $TlAsS_2$	Мон.	$C_{2h}^6 - A2/a$	Цепной

Валентная зона характеризуется сложной структурой и состоит из нескольких подзон, которые при $K = 0$ вырождены (тип симметрии Γ_{25}^1). Зона проводимости также состоит из нескольких подзон; при $K = 0$ абсолютным является Γ-минимум (тип симметрии Γ_{15} и Γ_2^1). Оптические переходы, для которых значение пороговой энергии равно E_g (переход $\Gamma_{25}^1 \rightarrow \Gamma_{15}(\Gamma_2^1)$), представляют собой прямые переходы из валентной зоны в наиболее низкий минимум зоны проводимости.

Минерал	*Сингония*	$\lambda_{гр}$, нм	E_g, эВ
Сфалерит	Кубическая	330	3,64
Киноварь	Тригональная	610	2,00
Реальгар	Моноклинная	540	2,29
Гринокит	Гексагональная	515	2,37

Понижение симметрии кристаллов группы A^2B^6 приводит к существенному усложнению зонного спектра. В частности, гексагональное поле вызывает дополнительное расщепление верхней валентной зоны и подчинение оптических переходов правилам отбора для симметрии C_{6v} или C_{3v}. Для киновари, характеризующейся симметрией D_3^4 (КЧ-2), предполагается [188], что прямые

переходы в точке Γ зоны Бриллюэна ($K = 0$) осуществляются с двух валентных подзон, возникающих при снятии вырождения. Этим, вероятно, и объясняется увеличение интенсивности свечения и сдвига максимума полосы излучения в длинноволновую область (увеличение стоксовского сдвига) при переходе от кубических кристаллов (сфалерит) к моноклинным (реальгар) (табл. 3).

Кинетика краевого излучения качественно та же, что и кинетика активаторных свечений. Температурное и примесное тушение развиваются за счет внешнего тушения. Как и для синтетических кристаллов взаимодействие центров краевого излучения и приме-

люминесцентные характеристики сульфидных минералов

КЧ	Расстояние A—S, Å	$\lambda_{гр}$, нм	E_g, эВ	Возбуждение, λ_{max}, нм	Излучение, λ_{max}, нм
4	2,34	330	3,64	~320	350
4	2,53	515	2,37	~500	540
2	2,36	610	2,00	~600	660
6	~3,0	—	0,40	—	—
3 (2+1A)	2,24	540	2,29	~530	~720
3	2,28	560	2,20	~530	~716

сей в минералах существенно зависит от характера примесей — тушение может быть обусловлено как образованием дополнительных каналов рекомбинации (V_{Zn}, V_S), так и уменьшением количества центров излучения в результате ассоциации собственных дефектов решетки с примесями. В любом случае при содержании в образце больше 0,005% Cu, 0,001% Ag и 0,01% Co краевое излучение оказывается полностью погашенным. Таким образом, для объяснения природы центров краевого излучения в природных кристаллах киновари, реальгара и сфалерита следует принять донорно-акцепторную модель $V_{Zn,\ Hg,\ As}$—V_S, обоснованную экспериментально.

§ 3. Люминесценция алмаза

Несмотря на довольно длительную историю исследования люминесценции алмазов, природа сложной структуры их спектров излучения стала понятной лишь сейчас, когда при изучении физических свойств алмаза стали применяться новые методы, в частности ЭПР, и появилась возможность вести направленный синтез алмазов со строго заданным набором примесей.

Как показали исследования последних лет [98, 140, 157, 219, 220, 345, 509], все основные спектроскопические свойства алмаза, в том числе и люминесцентные, связаны с наличием в их структуре примесных ионов азота, образующих в зависимости от форм вхождения и способов компенсации избыточных зарядов различные типы центров: одиночные атомы N, замещающие C; пары атомов N_2; донорно-акцепторные пары типа $N - V_C$, $N - Al$, $N_2 - V_C$, $N - 2V_C$ и более сложные образования $V_C - N - 2V_C$, сегрегации атомов азота N_s в виде сублимированных пластинок

Тип центра	Модель центра
S1	$N_C - V_C$
H3, H4	$V_C - N_C - 2V_C$
S2, N9	$N_S(111)$
N3	$N_C - Al_C$

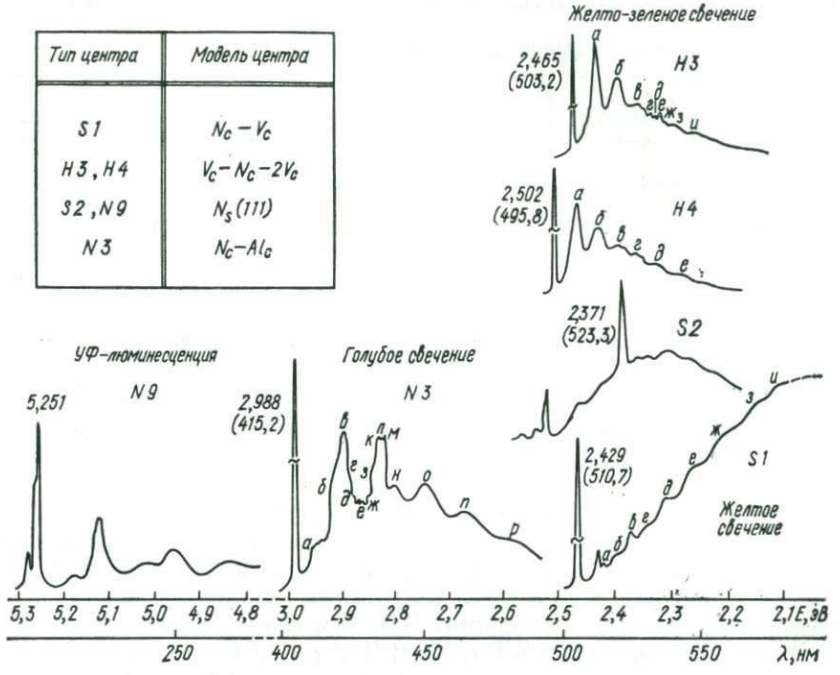


Рис. 14. Спектры фотолюминесценции алмаза [219, 220].

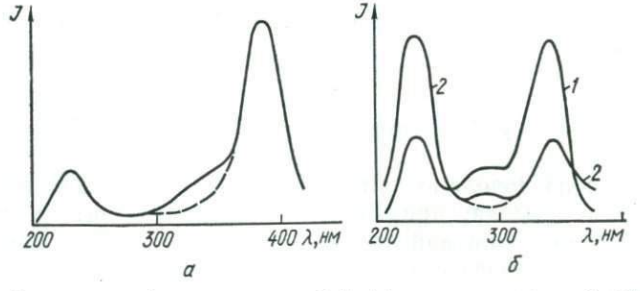


Рис. 15. Спектры возбуждения голубой (*а*) и желто-зеленой (*б*) люминесценции алмазов.

и др. Все эти центры образуют в алмазе сложную систему энергетических уровней, электронные переходы приводят к появлению различных полос поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Многие из них являются также центрами люминесценции, вследствие чего природные алмазы, в большинстве случаев (98%) азотсодержащие и по классификации относящиеся к типам Ia или Iб в зависимости от форм вхождения азота, имеют довольно сложные спектры люминесценции, состоящие из нескольких электронно-колебательных серий в ультрафиолетовой, голубой, желто-зеленой, желтой и красной областях спектра (рис. 14) [91, 98, 140, 219, 220, 345, 509]. Электронно-колебательная структура спектра — это результат взаимодействия центра с кристаллическими колебаниями, а разрывы и изломы спектральной кривой связаны с особенностями фононного спектра алмаза. Существование в зоне Бриллюэна критических точек с различной энергией колебаний, в которых наблюдаются разрывы функций распределения частот и ее производных, приводит к появлению в фононных спектрах узких максимумов. При этом в спектрах люминесценции отчетливо выделяются узкая линия чисто электронных переходов и широкие структурные полосы, сдвинутые в длинноволновую область, появляющиеся в результате наложения фононного спектра на чисто электронный переход. Интерпретация колебательной структуры отдельных излучательных серий по частотам колебаний алмаза в некоторых точках первой зоны Бриллюэна (табл. 4) приведена в табл. 5,6.

Таблица 4. *Частоты колебаний алмаза в некоторых точках первой зоны Бриллюэна* [219]

Обозначение точки	Энергия фонона, мэВ	Обозначение точки	Энергия фонона, мэВ
L_3	68±2	K_2	130±1
K_3	93±2	X_4	133±3
X_3	100±4	K_4	139±3
W_2	114±1	X_1	147±3
K_1	123±2	L_3	150±4
W_1	123±7	L_2	154±5
L_1	128±4	Γ_{25}^1	165±1

Соотношение интенсивностей полос излучения различных серий в спектрах зависит от выбора длины волны возбуждающего света. В спектрах возбуждения для каждого центра наблюдается несколько полос активного поглощения (рис. 15), например, для «голубых» центров — 230 и 390 нм, для «зеленых»— 233 и 335 нм [60]. При этом обнаруживается существенное различие в температурной устойчивости голубых полос излучения при различном возбуждении: в полосе 230 нм свечение испытывает значительное термическое тушение уже при комнатной температуре и полностью гасится при 110—140°С; при возбуждении в полосе 390 нм свечение тушится при температурах выше 400°С, что объясняется различными процессами тушения — рекомбинационным и внутрицентровым.

Таблица 5. *Интерпретация колебательной структуры серии H3* [219]

Полоса	Положение полосы		Расстояние от линии 503,2 нм, мэВ	Интерпретация
	нм	эВ		
—	503,2	2,465	—	Линия чисто электронного перехода
а	511,9	2,424	41±2	$\omega(A) = 40$
б	520,3	2,384	81±2	$2\omega(A)$
в	522,0	2,345	120±3	$3\omega(A)$
г	533,8	2,324	141±2	$\omega(K_4)$
д	535,9	2,315	150±2	$\omega(X_1)$; $\omega(L_3^1)$
е	537,6	2,308	157±2	$\omega(L_2^1)$
ж	539,4	2,300	165±3	$\omega(\Gamma_{25}^1)$
з	545,0	2,276	189	$\omega(L_3^1) + \omega(A)$
и	554,4	2,238	227	$\omega(X_1) + 2\omega(A)$

Таблица 6. *Интерпретация колебательной структуры серии S1* [219]

Полоса	Положение полосы		Расстояние от линии 510,7 нм, мэВ	Интерпретация
	нм	эВ		
—	510,7	2,421	—	Линия чисто электронного перехода
а	512,7	2,420	45±3	$\omega(A)$
б	517,8	2,396	69±3	$\omega(L_3)$
в	523,1	2,327	93±3	$\omega(K_3)$
г	530,8	2,337	128±3	$\omega(L_1)$; $\omega(K_2)$; $\omega(X_4)$
д	536,6	2,312	153±3	$\omega(L_3^1)$; $\omega(X_1)$; $\omega(L_2^1)$
е	548,3	2,263	202±3	$\omega(L_2^1) + \omega(A)$
ж	562,3	2,206	259±10	$2\omega(K_4)$
з	580,6	2,137	328	$а + д + г$
и	588,0	2,110	355	$а + 2д$

В настоящее время для многих центров люминесценции по данным различных методов [140, 157, 219, 345, 509] предложены структурные модели:

1) ультрафиолетовые полосы (*N9*)— центрами излучения являются скопления атомов азота в виде пластинок, размеры которых колеблются от 200 до 1000 Å при толщине от 2 до 9 атомных плоскостей;

2) голубые полосы (*N3*)— центрами свечения служат донорно-акцепторные пары типа N — Al;

3) желто-зеленые полосы (*H3*, *H4*)— в качестве центров свечения выступают агрегатные центры типа V_C— N— $2V_C$;

4) желтые полосы (*S1*)— центром свечения является донорно-акцепторная пара N — V_C.

Таблица 7. *Основные характеристики люминесценции природных алмазов по группам*

Группа	Граница прозрачности, нм	Окраска	Рентгенолюминесценция	Спектр фотолюминесценции	τ, с
I	225	Бесцветная	Слабая	—	—
II	300	»	»	—	—
III	225—300	Бесцветная, слабая желтая	Очень сильная	*N* 3	10^{-7}
IV	300	Коричневая	Сильная	*N* 3 + *H* 3	10^{-7}; 10^{-5}
V	300	Дымчатая	»	*N* 3 + *H* 3 + *S* 1	10^{-7}; 10^{-5}
VI	250—300	Бесцветная	»	*N* 3 + *S* 2	10^{-7}; 10^{-5}
VII	300	Серая, желтая, желто-зеленая и др.	Слабая	*H* 3 (*H* 4) + *S* 1	10^{-4}
VIII	300	Бесцветная	Сильная	*N* 3 + *H* 3 + *S* 1	10^{-7}; 10^{-4}
IX	300	Желтая	Слабая	*N* 3	10^{-7}
X	—	Серая, черная	»	*N* 3 + *H* 3 + *S* 1 + *S* 2	10^{-7}; 10^{-5}

В большинстве природных алмазов люминесценция наблюдается и при фото-, и при рентгеновском возбуждении. При этом, как показали исследования генетически различных образцов [70, 140], по морфологическим признакам, характеру оптического поглощения и, в особенности, по люминесцентным свойствам можно выделить несколько групп кристаллов, каждая из которых содержит вполне определенный набор центров (табл. 7), что позволяет рассматривать спектр излучения в качестве типоморфного признака.

Глава 4

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В МИНЕРАЛАХ

В «чисто» рекомбинационной люминесценции роль различного рода примесей рассматривалась в основном с точки зрения энергетических нарушений, которые они создают при внедрении в кристаллическую решетку. Такой подход к проблеме в значительной мере оправдан, так как оптические переходы при поглощении и излучении в этом случае происходят с участием энергетических уровней всей решетки, что позволяет строго не учитывать влияния последней на саму примесь. В том случае, когда к люминесцентному излучению приводят электронные переходы внутри примесного иона (активатора), являющегося локальным образованием в решетке, необходим другой подход: при рассмотрении электронной структуры примесного центра надо учитывать только влияние его ближайшего окружения (одна или несколько координационных сфер), остальная часть кристалла игнорируется или учитывается как источник дополнительного возмущения. В этом случае центральному иону приписываются свойства свободного иона с соответствующим учетом его электронной структуры, а лиганды рассматриваются как неизмененные источники внешнего электростатического поля с конкретной поляризацией. Такой предельно «локальный» подход к исследованию примесного центра полностью оправдал себя при изучении электронных спектров координационных соединений переходных и редкоземельных элементов и получил развитие в теории кристаллического поля [19, 32, 171, 257].

Прежде чем перейти к рассмотрению экспериментального материала по люминесценции примесных ионов в минералах, коротко остановимся на основных положениях теории кристаллического поля. По этой теории комплексы металлов трактуются как системы с чисто электростатическим взаимодействием между центральным атомом и окружающими его лигандами, т. е. предполагается, что связи между центральным ионом и лигандами ионные или ионно-дипольные. Основным эффектом влияния электростатического внутрикристаллического поля на состояние свободного иона является штарковское расщепление его энергетических уровней. Определение характера этого расщепления — централь-

ная задача в теории кристаллического поля. Качественно она решается с помощью теории групп, количественно — методами теории возмущения.

Для свободного иона характерны три основных вида взаимодействия, наиболее существенное из которых кулоновское (V_{ee}), включающее взаимодействие электронов с ядерным зарядом Ze и электростатическое отталкивание электронов друг от друга. Кулоновское отталкивание электронов одной и той же конфигурации, находящихся в различных состояниях с определенными значениями полного орбитального момента L и полного спинового момента S, приводят к различным энергетическим уровням — термам, на которых электроны распределяются по принципу Паули. Термы $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5...$ обозначаются буквами $S, P, D, F, G, H,...$ с указанием слева сверху количества спиновых подуровней, равного $2S + 1$ (мультиплетность по спину). Например, терм с $L = 2$ и $S = 1$ обозначается как ^3D. Магнитное взаимодействие между спинами электронов и их орбитальными моментами — спин-орбитальное взаимодействие (V_{so})— приводит к расщеплению термов ^{2S+1}L на подуровни, которые характеризуются квантовыми числами полного момента количества движения $J = L + S$, принимающего все значения от $L + S$ до $L - 1$. Энергию спин-орбитального взаимодействия для одной и той же конфигурации с определенными значениями L и S можно записать в виде

$$V_{so} = \lambda LS, \tag{23}$$

где λ — постоянная спин-орбитального взаимодействия или константа мультиплетной структуры.

Для переходных элементов группы железа спин-орбитальное взаимодействие порядка $n \cdot 100$ см$^{-1}$. В случае тяжелых атомов λ быстро растет, достигая $n \cdot 1000$ см$^{-1}$. Для редкоземельных элементов λ можно оценить по приближенной формуле [90]:

$$\lambda = 200\,(Z - 55)\ \text{см}^{-1}. \tag{24}$$

Следующим взаимодействием является спин-спиновое магнитное взаимодействие (V_{ss}), энергия которого составляет порядка нескольких единиц (см$^{-1}$). Следовательно, полный гамильтониан свободного иона можно записать так:

$$H_0 = V_{ee} + V_{so} + V_{ss}. \tag{25}$$

Энергетические уровни свободного иона при $L \neq 0$, являются $(2L + 1)$-кратно вырожденными, что связано с предполагаемой сферической симметрией поля, в котором движутся валентные электроны. Симметрия примесного иона, введенного в кристалл, существенно отличается от сферической, вследствие чего происходит шарковское расщепление вырожденных уровней. Потенциал, создаваемый лигандами ($V_{кр}$), можно рассматривать при этом как дополнительное возмущение, которое будет определять движение электронов и значение энергий электронных уровней. Таким

образом, полный гамильтониан примесного иона в кристалле можно представить в виде

$$H = V_{ee} + V_{so} + V_{\text{кр}}, \tag{26}$$

откуда следует, что влияние внутрикристаллического поля на энергетические уровни примесного иона зависит в основном от соотношения $V_{\text{кр}}$, V_{ee} и V_{so} (так как при анализе оптических спектров поглощения и люминесценции в большинстве случаев достаточно учитывать лишь V_{ee}, V_{so} и $V_{\text{кр}}$, значением V_{ss} можно пренебречь).

В соответствии с этим различные кристаллические поля принято подразделять на три типа:

$$\begin{aligned} &\text{слабое} — V_{ee} \gg V_{so} \gg V_{\text{кр}} \\ &\text{среднее} — V_{ee} \gg V_{\text{кр}} \gg V_{so} \\ &\text{сильное} — V_{\text{кр}} \gg V_{ee} \gg V_{so}. \end{aligned}$$

Обычно случай слабого поля реализуется лишь для ионов группы редких земель и актинидов, внутренние оптически активные $4f$- и $5f$-оболочки которых экранированы от воздействия окружающих ионов в кристалле пятью или шестью внешними электронными s-, p-, d-оболочками. В приближении слабого поля при расчете энергетических уровней удобно исходить из термов свободного иона с учетом их тонкой структуры (т. е. мультиплетной, представляющей собой ряд близко расположенных уровней, соответствующих различным значениям квантового числа полного момента J). Общий характер спектров поглощения и люминесценции редкоземельных ионов в различных кристаллических полях изменяется незначительно, а штарковские уровни группируются около положений, удовлетворительно совпадающих с положением уровней свободного иона.

Случай сильного поля реализуется для ионов групп Pd и Pt, т. е. ионов с $4d$- и $5d$-электронами. При этом энергии кристаллического поля и межэлектронного взаимодействия одного порядка; штарковское расщепление превышает расстояние между различными мультиплетами.

Для ионов первого переходного периода (незаполненные $3d$-оболочки) и некоторых ионов редких земель (Ce^{3+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}), имеющих оптически активные $5d$-оболочки, характерен случай промежуточного поля ($V_{ee} \sim V_{\text{кр}}$), где внутрикристаллическое поле в первом приближении учитывается как возмущение уровней свободного иона без учета их тонкой структуры, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием. Валентные электроны переходных ионов группы железа находятся главным образом на d-орбиталях, имеющих одинаковую энергию и являющихся эквивалентными (не считая ориентации в пространстве) со свободным ионом (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}). В поле лигандов энергии этих орбиталей дифференцируются. В поле октаэдрической симметрии, например, орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ ($d\gamma$), направленные по осям ко-

ординат, попадают под сильное влияние электростатического поля отрицательно заряженных лигандов, в результате чего их энергия значительно повышается. Орбитали d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} ($d\varepsilon$), расположенные между осями координат, подвергаются влиянию поля в гораздо меньшей мере, поэтому их энергии ниже. В тетраэдрических комплексах картина расщепления уровней будет обратной, так как лиганды расположены в каждой второй вершине куба и, следовательно, оказывают большое влияние на орбитали d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}. С энергетической точки зрения первоначально вырожденный уровень свободного иона в кристаллическом поле расщепляется на два уровня — орбитальный триплет t_{2g} и дублет e_g ($d\gamma$). Энергетическое расстояние между штарковскими подуровнями e_g- и t_{2g}-электронов, обозначаемое обычно Δ или $10\,Dg$, служит основным параметром расщепления d-термов всех электронных конфигураций в полях кубической симметрии (куб, октаэдр, тетраэдр) и количественно характеризует влияние лигандов на уровни примесного иона. Величина Δ зависит в основном от следующих факторов:

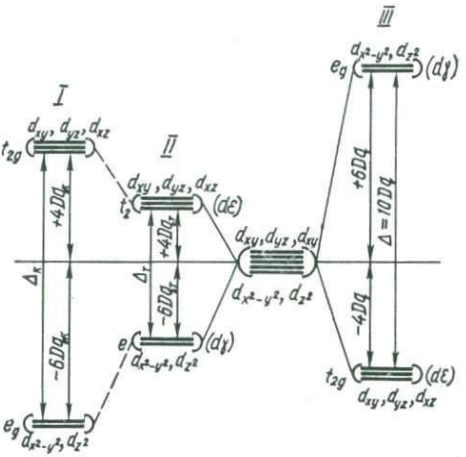


Рис. 16. Расщепление уровней d-состояний в полях кубической (I), тетраэдрической (II) и октаэдрической (III) симметрий.

1) от характера лигандов (Δ возрастает в ряду $I^- < Br^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < NO_2^- < H_2O < NH_3 < CN^-$ и т. д.—спектрохимический ряд);

2) от заряда примесного иона (для переходных элементов группы Fe Δ больше для ионов M^{3+}, чем для ионов M^{2+});

3) от межатомного расстояния металл — лиганд, размера $3d$-орбит и заряда лиганда. С помощью квантово-механических расчетов было получено следующее приближенное выражение для величины Δ:

$$\Delta \approx \frac{5eq\bar{a}^4}{3r^5} \quad \text{или} \quad \Delta \approx \frac{5e\mu\bar{a}^4}{r^6}, \qquad (27)$$

где e — заряд электрона, q — заряд лиганда, $\bar{a}$ — средний радиус орбитали $3d$-электронов, μ — дипольный момент лиганда, r —расстояние от центра иона металла до центра атома лиганда;

4) от симметрии окружения. Для кубических и тетраэдрических комплексов расщепление уровней качественно обратно октаэдри-

ческому и значительно меньше его. Для тетраэдра $\Delta_{тетр} = \frac{4}{9}\Delta_{окт}$, для куба $\Delta_{куб} = 2\,\Delta_{тетр} = \frac{8}{9}\,\Delta_{окт}$.

Приблизительное расположение уровней в полях различной симметрии показано на рис. 16. В подавляющем большинстве неорганических соединений, в том числе и минералов, октаэдр, куб и тетраэдр отражают лишь координацию центрального иона, но не локальную симметрию. Расщепление, связанное с искажением этих координационных полиэдров, больше или приблизительно равно расщеплению, связанному со спин-орбитальным взаимодействием, и приводит к дополнительному расщеплению уровней, что сказывается на расщеплении или уширении полос поглощения и излучения. Число уровней и тип их симметрии в различных полях определяются методами теории групп. Уже в ромбической сингонии полностью снимается орбитальное вырождение, а дальнейшие изменения локальной симметрии отражаются лишь на правилах отбора. В общем случае задача построения диаграмм энергетических уровней 3*d*-ионов в кристалле решается с учетом влияния как поля лигандов, так и межэлектронного кулоновского взаимодействия оптических электронов. Последнее может быть охарактеризовано параметрами Рака B и C, значения которых определяют эмпирически по спектрам свободных ионов. Диаграммы уровней энергии, построенные Й. Танабе и С. Сугано для всех d^n-конфигураций, показывают зависимость значений B и $\gamma\,(\gamma = C/B)$ от параметра кристаллического поля Δ и дают максимальную информацию, какую только можно получить для спектров поглощения и люминесценции в приближении теории кристаллического поля. Параметр B, характеризующий межэлектронное взаимодействие в системе, зависит от свойств лигандов. Значение B для иона, находящегося в комплексе, всегда меньше, чем для иона в свободном состоянии, что обусловлено уменьшением взаимного отталкивания электронов, вызванным образованием молекулярных орбиталей, приводящих к делокализации электронов. Вследствие этого параметр B отражает степень ковалентности связей в кристалле.

Существенную роль в электронных переходах при поглощении и излучении играют правила отбора, определяющие их интенсивность [90, 156]. В случае свободного иона запрещены переходы:

а) включающие перераспределение электронов в одном квантовом слое, например, *d*-*d*-переходы (запрещение по четности);

б) при которых меняется число электронов с неспаренными спинами (запрещение по мультиплетности).

Переходы, запрещенные по четности для свободных ионов, становятся слабо разрешенными, когда ион находится в кристаллическом поле. Снятие запрета вызвано влиянием лигандов — их нецентросимметричным расположением или нечетным колебанием, что приводит к частичному смешиванию (гибридизации) четных и нечетных состояний примесного иона. Эти переходы, однако,

могут оказаться разрешенными как магнитно-дипольные с $f \sim 10^{-6}$, или электрические квадрупольные с $f \sim 10^{-7}$.

Запрещение по спину (интеркомбинационные переходы) частично снимается вследствие спин-орбитального взаимодействия, смешивающего волновые функции термов с различной мультиплетностью. Тем не менее интенсивность электронных переходов оказывается ослабленной, например, для переходных ионов ослабление достигает 100 по сравнению с разрешенными переходами этого же порядка мультиплетности.

Для характеристики интенсивностей электронных переходов обычно пользуются понятием силы осциллятора f, которая связана с вероятностью перехода соотношением [90]

$$f = \frac{c^3 m}{8\pi^2 \nu^2 e^2} A, \tag{28}$$

где e и m — заряд и масса электрона; c — скорость света; ν — частота перехода.

Ниже приводится порядок величины f для различных типов электронных переходов:

Электронные переходы	f
Разрешенные электрические дипольные	$1—10^{-2}$
Запрещенные по четности, разрешаемые с участием нечетных колебаний	$10^{-4}—10^{-5}$
Магнитно-дипольные	10^{-6}
Электрические квадрупольные	10^{-7}
Интеркомбинационные:	
разрешенные с учетом колебаний	$10^{-6}—10^{-7}$
магнитно-дипольные	10^{-9}
электрические квадрупольные	10^{-10}

Многие особенности люминесценции дискретных центров можно объяснить с помощью модели так называемых одномерных конфигурационных кривых или адиабатических потенциалов, отражающих зависимость энергии электронов в основном и возбужденных состояниях от среднего расстояния между лигандами и центральным ионом (рис. 17). Различие равновесных межатомных расстояний в разных электронных состояниях центрального иона определяется различием орбитальных электронных конфигураций в этих состояниях. Поэтому положения равновесий потенциальных кривых основного и возбужденных состояний не совпадают. Перестройка электронной оболочки, т. е. переход ее в другое электронное состояние, происходит за время, намного меньшее, чем период колебаний тяжелых ядер. Это отражено в принципе Франка — Кондона, согласно которому переход электрона с одного энергетического уровня на другой при поглощении и излучении света происходит при неизменяющейся конфигурации ядер. Поэтому на энергетической диаграмме такие переходы изображены вертикальными стрелками.

Не останавливаясь подробно на принципах построения конфигурационных кривых, детально описанных во многих работах [68, 131], отметим, что, основываясь на этой модели, можно дать объяснение некоторым особенностям люминесценции.

1. Переходы между энергетическими уровнями не являются чисто электронными, так как частоты поглощаемого и излучаемого квантов зависят от колебательного состояния исходного электронного уровня. Это приводит к тому, что в спектрах поглощения и излучения вместо узких линий наблюдаются широкие полосы с полушириной, примерно равной $\nu_1 - \nu_2$ и непосредственно связанной с различием в положении минимумов потенциальных кривых в основном и возбужденных состояниях ($\Delta r = r_1^0 - r_2^0$). Отсюда следует, что ширина полос поглощения и люминесценции зависит от типа электронного перехода [32], так как Δr определяется главным образом различием орбитальной электронной конфигурации в основном и возбужденных состояниях. Электронные переходы с изменением орбитальной конфигурации, например d-d-переходы типа $t_2^{n_1} e^{n_2} \rightarrow t_2^{n_1 \pm 1} e^{n_2 \pm 1}$, дают широкие полосы (порядка $n \cdot 1000$ см$^{-1}$).

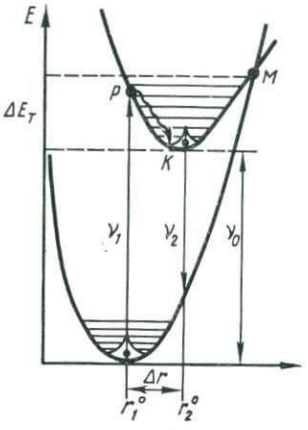


Рис. 17. Конфигурационные кривые, колебательные уровни и «вертикальные» электронные переходы.

Частоты: ν_1 — при поглощении, ν_2 — при люминесценции, ν_0 — при чисто электронном переходе.

Электронные переходы без изменения орбитальной электронной конфигурации дают узкие линии с шириной примерно 100 см$^{-1}$. К ним относятся f-f-переходы, интеркомбинационные d-d-переходы, обусловленные изменением только спина $(t_{2g}\downarrow)^3 \rightleftarrows (t_{2g}\uparrow)^2(t_{2g}\downarrow)$, например ${}^4A_{2g} \rightleftarrows {}^2E_g$ в ионах Cr^{3+} и др.

2. Как легко заметить (рис. 17), частота максимума полосы люминесценции ν_2, соответствующая электронному переходу из равновесной конфигурации возбужденного состояния, меньше частоты максимума полосы поглощения ν_1 (стоксовское смещение). Это объясняется тем, что после перехода возбужденного электрона в точку P ион успевает передать часть энергии возбуждения окружающим атомам в виде тепловых колебаний (колебательная релаксация, переход $P \rightarrow K$), прежде чем произойдет излучательный переход. Обычно стоксовский сдвиг $\nu_1 - \nu_2$ особенно велик при электронных переходах, обусловливающих широкие полосы поглощения и люминесценции. В случае узких полос (при $\nu_1 \approx \nu_2$ — интеркомбинационные переходы) стоксовский сдвиг оказывается минимальным.

3. Схема конфигурационных кривых позволяет также наглядно объяснить и явление внутреннего тушения люминесценции,

приводящего к безызлучательным электронным переходам. Как видно из рис. 17, при достаточно большом Δr (большое стоксовское смещение) возможно пересечение двух кривых, т. е. при определенной колебательной энергии происходит безызлучательный переход системы из возбужденного состояния в основное. Другими словами, находясь в возбужденном состоянии, система может принять такую же электронную конфигурацию, какую она имела в основном состоянии, в результате чего квант электронного перехода посредством колебательной релаксации окажется размененным на несколько квантов колебаний — система нагреется. Вполне понятно, что вероятность такого безызлучательного перехода зависит как от энергии активации ΔE_T (разность энергий в точке пересечения M и минимума потенциальной энергии возбужденного состояния $\Delta E_T = (\hbar\nu_1)^2/\hbar(\nu_1 - \nu_2)$ [79]), так и от температуры:

$$p_T = p_0 e^{-\Delta E_T/kT}. \qquad (29)$$

Согласно теории Мотта — Зейтца [131], зависимость выхода люминесценции от температуры можно выразить формулой

$$\eta = \frac{I}{I_0} = \frac{p_и}{p_и + p_т} = \frac{1}{1 + C\exp(-\Delta E_T/kT)}, \qquad (30)$$

где $p_и$ — вероятность излучательного перехода (не зависящая от температуры); C — постоянная; T — абсолютная температура. Отсюда видно, что падение квантового выхода с увеличением температуры тем больше, чем больше стоксовское смещение $\nu_1 - \nu_2$ при данном ν_1.

§ 1. Люминесценция ионов группы железа

Трехвалентный хром (Cr^{3+}). Трехвалентное состояние ионов хрома (электронная конфигурация $[A]\ (3d)^3$) наиболее устойчивое в минералах. Характерная красная люминесценция хромсодержащих минералов (так же как и разнообразная яркая их окраска), среди которых особенно выделяются самоцветы (рубин, шпинель, александрит, изумруд и др.), давно привлекала внимание ученых, поэтому исследованию их спектров и построению схем энергетических уровней посвящено много работ [162, 163, 209, 211, 254, 331].

Ионы Cr^{3+}, находящиеся в минералах обычно в октаэдрической координации, дают в видимой области спектра две широкие полосы поглощения, которые при переходе от минерала к минералу смещаются по спектру, что обусловливает изменение их окраски (рубин — красный, изумруд — зеленый, кианит — синий и т. д.). В этих же полосах (рис. 18) возбуждается интенсивная красная люминесценция с линейчатым спектром (рис. 19, 20, 21), в котором выделяются две главные линии (R-линии) и несколько более слабых (N-линии), смещенных в длинноволновую область спектра.

Исследование показало [257], что в активированных хромом синтетических кристаллах между концентрацией Cr и интенсивностью N-линий наблюдается нелинейная зависимость. Это позволило отнести длинноволновые линии к спектру пар (или более сложных комплексов) обменно-связанных друг с другом ионов хрома. Отсюда становится понятным значительное усложнение спектра люминесценции при переходе от бледных к более темноокрашенным природным образцам. Наиболее сложный спектр излучения имеют розовые шпинели, александрит, изумруд (рис. 19); в спектрах кианита и хромсодержащего диопсида (рис. 20,*б*; 21) наблюдается, кроме того, интенсивная (на два порядка превышающая интенсивность R-линий) широкая полоса в близкой ИК-области ($\lambda_{max} \sim 860$ нм).

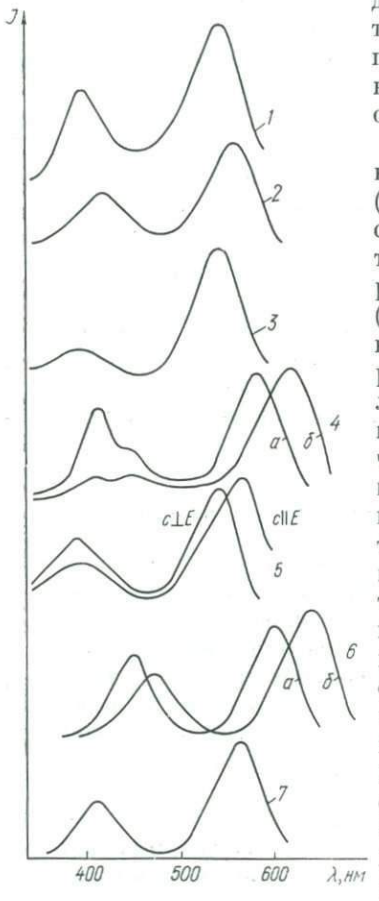


Рис. 18. Спектры возбуждения люминесценции Cr^{3+} (T = = 77 К):

1 — рубин, *2* — александрит, *3* — шпинель *4* — кианит, *5* — топаз *6* — диопсид, *7* — гранат; *а* — R-линии, *б* — полоса 860 мн.

Появление широких полос и узких линий в спектрах возбуждения (поглощения) и люминесценции хромсодержащих минералов объясняется тем, что ионы Cr^{3+} в кристаллической решетке имеют две системы термов (рис. 22)— квартетную, в значительной степени зависящую от параметров кристаллического поля, и дублетную. Электронные переходы в квартетной системе запрещены по четности, что, однако, нарушается в результате сильного взаимодействия возбужденных состояний со статическими или динамическими нечетными колебаниями, а также значительного искажения локальной симметрии кислородных октаэдров (локальная симметрия Cr^{3+} в минералах обычно никогда не бывает чисто кубической, например, для окислов — корунда, шпинели, александрита — характерна тригональная локальная симметрия Cr, для силикатов — еще более низкие сингонии). Понижение локальной симметрии вызывает, кроме того, дополнительное расщепление уровней, которое, однако, приводит к небольшому их смещению по сравнению с положением в кубическом поле и проявляется в дихроизме полос поглощения (согласно правилам отбора переходы на разные рас-

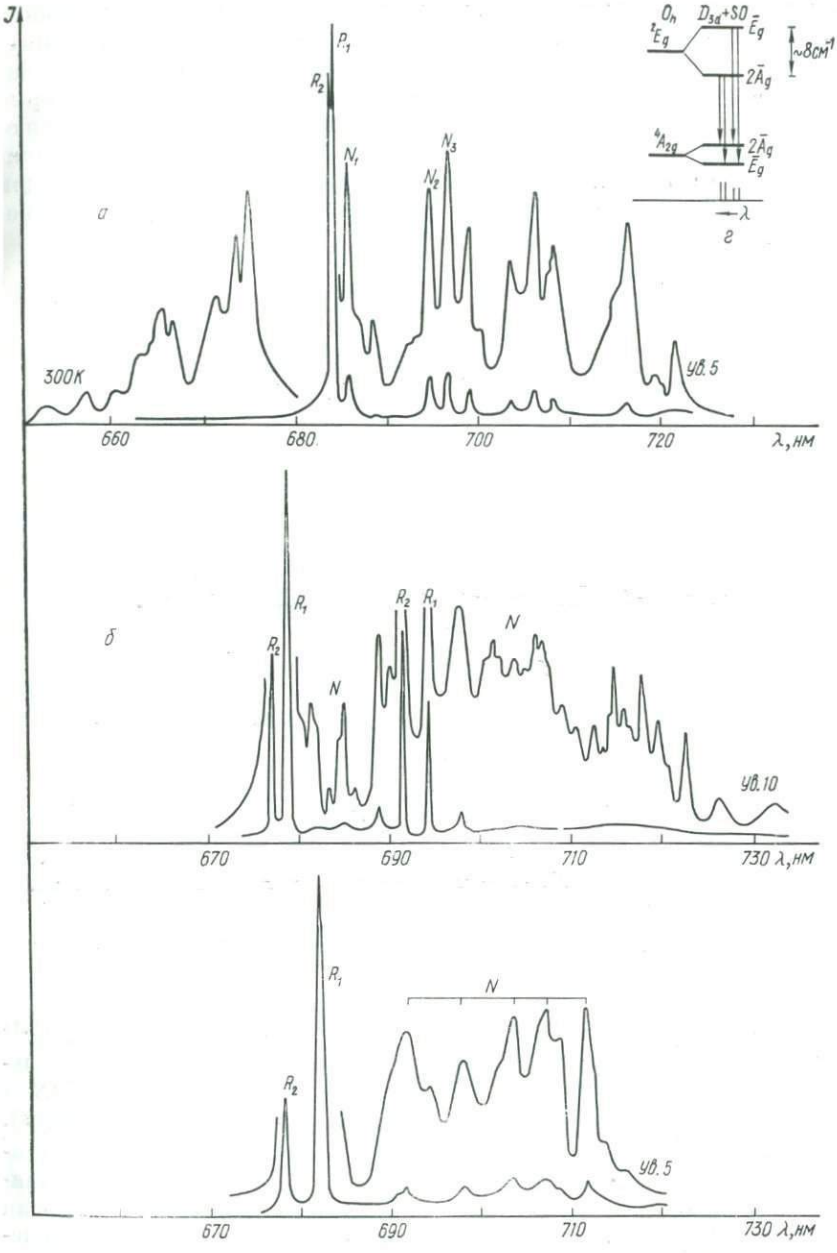


Рис. 19. Спектры фотолюминесценции ионов Cr^{3+} ($T = 77$ К):
а — шпинель, б — александрит, в — изумруд, г — схема расщепления уровней Cr^{3+} в шпинели.

щепленные уровни разрешены в различных ориентировках кристаллического поля — параллельно оси c или перпендикулярно к ней) [156]. Дополнительное расщепление учитывается в параметрах тригонального расщепления v и v^1, которые для разных кристаллов могут иметь различный знак, определяющий порядок расположения энергетических уровней. Так, различием знака тригонального поля объясняется обратный порядок ${}^4T_{2g}$ - и ${}^4T_{1g}$-уровней октаэдрического поля в изумруде по сравнению с рубином (рис. 22, *б*, *в*) [210].

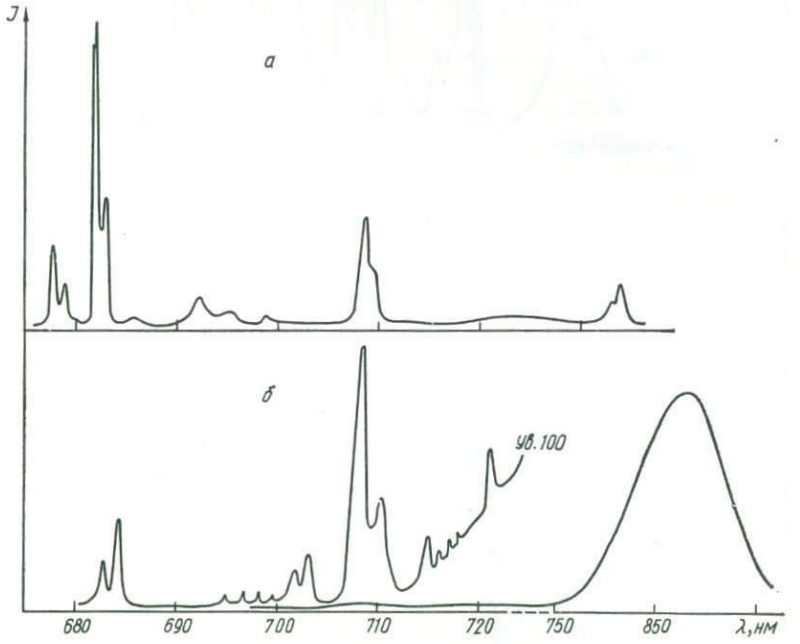


Рис. 20. Спектры фотолюминесценции ионов Cr^{3+} ($T = 77$ К) в топазе (*а*) и диопсиде (*б*).

Таким образом, широкие полосы в спектрах возбуждения Cr^{3+} в минералах объясняются вынужденными электрическими дипольными переходами ($f \sim 10^{-4}$) между спиновыми квартетами ($S = 3/2$): ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_2(t_2^2e)$ (U-полоса), ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(t_2^2e)$ (Y-полоса). Поскольку энергия перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ определяет силу кристаллического поля Δ, которая в случае эквивалентных лигандов зависит в основном от межатомных расстояний Cr — O, а энергия перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ пропорциональна полной величине расщепления, зависящей от параметра B (определяющего степень ковалентности связей), то характер спектра отражает кристаллохимические особенности каждого минерала. С увеличением расстояний Cr — O величина Δ уменьшается и происходит смещение U-полосы в

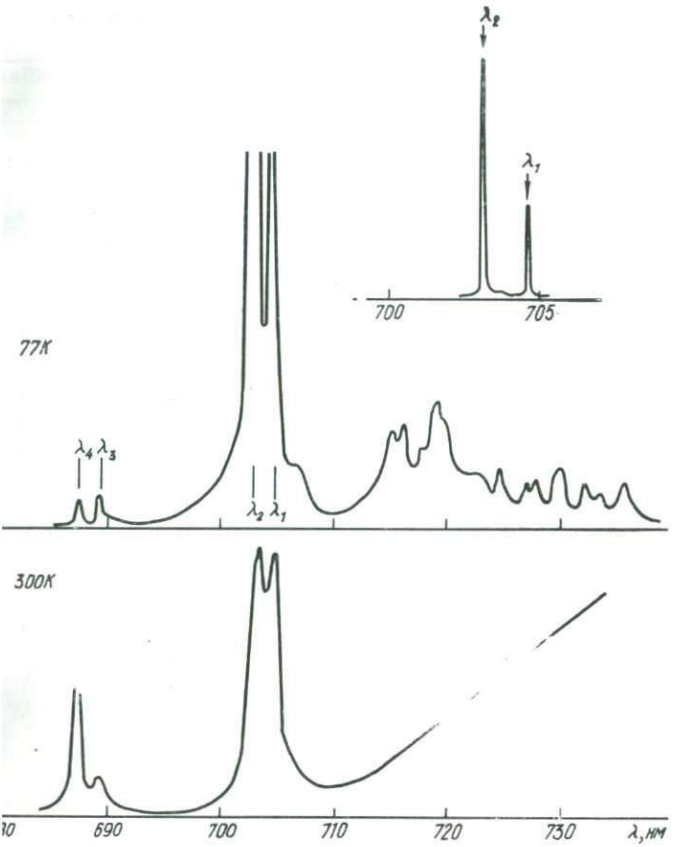
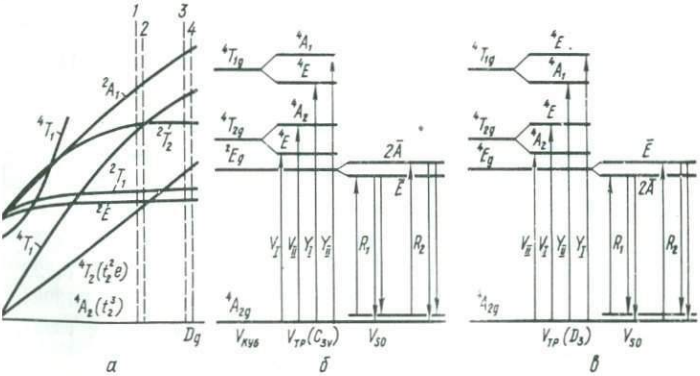


Рис. 21. Спектры фотолюминесценции ионов Cr^{3+} в кианите.



. 22. Диаграмма расщепления энергетических уровней иона онфигурацией d^3 в поле кубической симметрии (*а*) и схема уровней иона Cr^{3+} в рубине (*б*) и изумруде (*в*).

Таблица 8. *Максимумы полос возбуждения и излучения ионов* Cr^{3+} *в минералах* (T=77 К), $см^{-1}$

Минерал	Полосы возбуждения		Полосы излучения			
	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	$\bar{E}g \rightarrow {}^4A_2g$	$2\bar{A}g - {}^4A_2g$	Линии пар Cr — Cr	$^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$
Рубин	25000	18000	14403	14432	14333, 14314, 14294, 14265, 14204, 14140, 14010, 13910, 13744, 13444	—
Шпинель	25600	18250	14615	14607	14575, 14552, 14520, 14436, 14422, 14384, 14347, 14283, 14300, 14207, 14152, 14124, 14114, 13972, 13951, 13895, 13854	—
Александрит	23600	17600	14764	14727	14691, 14669, 14656, 14628, 14594, 14569, 14512, 14486	—
			14457	14401	14329, 14265, 14251, 14233, 14209, 14186, 14164, 14148, 14130, 14102, 14073, 14013, 14000, 13988, 13968, 13955, 13928, 13897, 13835, 13782	
Кианит	24000	17000	14543	14507	14148, 13982, 13965, 13931, 13904, 13860, 13803, 13755, 13734, 13697, 13652, 13630,	—
			14216	14186	13592	—
	2200	16100	—	—	—	11700
Изумруд	23500	16500	14732	14663	14459, 14409, 14329, 14218, 14148, 14116, 14059, 14017	—
Топаз	25600	18500	14768	14662	14639, 14569, 14445, 14380, 14308, 14106, 13822, 13623	—
Диопсид	22000	16600	14641	14611	14310, 14353, 14320, 14294, 14245, 14222, 14114, 14075, 13984, 13959, 13943, 13927, 13866	—
	21000	15500	—	—	—	11300
Гранат	24100	17700	—	—	—	—

длинноволновую область спектра (табл. 8, рис. 18). Узкие полосы и линии в спектрах поглощения и излучения объясняются интеркомбинационными переходами между уровнями, разность энергий которых не меняется при изменении величины кристаллического поля: $^4A_2(t_2^3) \rightleftarrows a^2E$ (R-линии). Действие тригонального поля и спин-орбитального взаимодействия в значительной мере снимает двойной запрет по четности и по спину для этих переходов и приводит к дальнейшему расщеплению уровней (рис. 22):

$$\frac{C_3}{V_{кр}(C_3) + V_{so}} \left| \frac{^4A}{2\bar{A} + \bar{E}} \right| \frac{^2E}{\bar{E} + 2\bar{A}},$$

Таблица 9. *Параметры кристаллического поля ионов* Cr^{3+} *в минералах*

Минерал, формула	Пространственная группа	Симметрия положения Cr^{3+}	Расстояние Cr^{3+} — L, Å	Dg, $см^{-1}$	B, $см^{-1}$	v, $см^{-1}$	v^1, $см^{-1}$	Расщепление R-линий $(2A-E)$, $см^{-1}$
Рубин, Al_2O_3	D_{3h}^6	C_{3v}	1,86(3); 1,97 (3)	1800	720	756	378	29
Шпинель, $MgAl_2O_4$	O_h^7	D_{3d}	1,96	1825	700	—200	—1700	8
Александрит, $BeAl_2O_4$	D_{2h}^{16}	D_3	1,89 (I)	1760	743	—1340	—447	37
			1,94 (II)	—	—	—	—	56
Кианит, $Al_2O[SiO_4]$	C_i^1	C_3	1,90 (I)	1700	—	—	—	36
			1,92 (II)	—	—	—	—	30
Изумруд, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$	D_{6h}^2	D_3	1,95	1650	700	—1400	—470	69
Топаз, $Al_2[F_2SiO_4]$	D_{2h}^{16}	C_3	1,92 (4); 1,80 (2)	1850	800	—	—	106
Диопсид, $CaMg[Si_2O_6]$	C_{2h}^6	C_3	2,10	1550	820	—	—	30
Гранат, $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$	O_h^{10}	D_{3d}	1,89	1770	650			—

Примечание: v и v^1 взяты из работ [209, 210].

в результате чего как в спектрах поглощения, так и в спектрах излучения наблюдается две R-линии, величина расщепления которых характеризует степень искажения координационного полиэдра Cr.

Линии излучения Cr^{3+} в минералах значительно меньше смещаются при изменении локальной симметрии по сравнению с широкими полосами поглощения, однако узость этих линий и возможность точного определения их спектрального положения позволяют использовать их при исследовании химических и структурных изменений в окружении иона Cr^{3+}. Экспериментальные данные (см. рис. 19, 20, 21, табл. 9) показывают, что величина расщепления $2\bar{A} - \bar{E}$ растет в ряду от шпинели (~ 8 $см^{-1}$), где некубическая компонента кристаллического поля обусловлена геомет-

рией ближнего окружения (наличие Mg-тетраэдров понижает точечную симметрию иона Al^{3+} до D_{3d} [211]), к топазу (~ 106 $см^{-1}$), в котором локальная симметрия Al^{3+} понижена до C_2 вследствие замены двух лигандных ионов кислорода двумя ионами фтора. С другой стороны, спектры люминесценции показывают, что в некоторых минералах ионы хрома занимают два структурно-неэквивалентных положения. Так, в спектрах кианита, александрита и диопсида наблюдается два главных дублета (см. рис. 19,*б*; 20,*б*; 21). Первая попытка интерпретации спектров свечения Cr^{3+} в кианите принадлежит О. Дейчбейну [352]. В дальнейшем было высказано предположение, что окружение ионов Cr^{3+} в кианите может быть двояким, т. е. имеются два вида центров свечения. Такое предположение, получившее в дальнейшем подтверждение при измерении релаксационных спектров кианита [254], полностью оправдано со структурной точки зрения. Как известно [191], ионы Cr^{3+} в кианите занимают два неэквивалентных положения (Al_I и Al_{II}), отличающихся длиной связи Cr —O (табл. 9), распределение по которым происходит неравномерно, а интенсивность соответствующих пар линий изменяется от образца к образцу. Такая же картина характерна для природных александритов и хромсодержащих диопсидов.

Зависимость положения энергетических уровней хрома в кристаллах от параметров кристаллического поля приводит к тому, что в спектрах некоторых минералов излучательными могут оказаться два энергетических уровня ^2E и $^4T_2$. В таком случае люминесценция носит характер как фосфоресценции (т. е. свечения с достаточно большим затуханием — переход $^2E \rightarrow {}^4A$), так и флюоресценции (переход $^4T_2 \rightarrow {}^4A$). Аналогичная ситуация возникает, когда при достаточно слабых кристаллических полях происходит перекрывание широкой зоны уровня $^4T_2$ с уровнем ^2E, что приводит к большой вероятности заселения уровня $^4T_2$ путем термической активации. Подобная люминесценция наблюдалась в MgO [335] и активированных Cr^{3+} германатных стеклах [161]. Интенсивное излучение в широкой ИК-полосе ($\lambda_{max} \approx 860$ нм) наблюдается также в спектрах кианита и хромсодержащего диопсида (см. рис. 20, 21). В последнем случае Cr^{3+}, так же как и в периклазе, замещает Mg^{2+} в кислородном октаэдре с довольно большим расстоянием Mg — O = 2,10Å. Полосы в спектрах возбуждения ИК-люминесценции значительно смещены в длинноволновую область по сравнению с полосами возбуждения *R*-линии (см. рис. 18), что также свидетельствует о значительном уменьшении силы кристаллического поля. Возникновение двух типов излучательных переходов в ионах Cr^{3+} в минералах можно проиллюстрировать схемой конфигурационных кривых (рис. 23), на которой представлены потенциальные кривые основного $^4A_{2g}(t_{2g}^3)$ и первых двух возбужденных $^2E_g(t_{2g}^3)$ и $^4T_{2g}$ $(t_{2g}^2 e_g)$ электронных уровней октаэдрически координированных ионов Cr^{3+}. Основное $^4A_{2g}$ (квартетный терм)

и метастабильное ^2E_g (дублетный терм) состояния имеют одну и ту же электронную конфигурацию t_2^3, поэтому их потенциальные кривые смещены приблизительно параллельно друг другу так, что минимумы характеризуются одинаковым значением координаты r. Минимумы состояния $^4T_{2g}$ и более высоких квартетных уровней $^4T_{1g}$ и т. д. имеют место при бо́льших значениях r. После поглощения в широкой полосе $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ система переходит как в основное колебательное состояние того же возбужденного терма $^4T_{2g}$, так и в электронное состояние ^2E_g, которое пересекается с $^4T_{2g}$. Последующие излучательные электронные переходы $^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (широкая полоса флюоресценции) и $^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ (линии фосфоресценции) и есть источник наблюдаемой люминесценции. Релаксационный переход $^4T_{2g} \rightsquigarrow {}^2E_g$, носящий характер безызлучательного электронного перехода в случае больших кристаллических полей (рис. 23), более вероятен, чем колебательная релаксация на том же уровне $^4T_{2g}$. Было предложено эмпирическое правило [32], согласно которому с уменьшением параметра расщепления кристаллическим полем Δ (уменьшение частоты перехода $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) убывает вероятность перехода $^2E_g(2\bar{A}, \bar{E}) \rightarrow {}^4A_{2g}$ и растет вероятность излучательного перехода $^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$. Аналогичная ситуация наблюдается при люминесцентных переходах в ионах Cr^{3+} в природных кианитах и хромсодержащих диопсидах. На рис. 22 сечения *1* и *2* соответствуют положению уровней Cr^{3+} в диопсиде ($Dq = 1550$ см$^{-1}$) и одной из структурных позиций в кианите ($Dq = 1610$ см$^{-1}$), сечения *3* и *4* — положению уровней Cr^{3+} в окислах (корунде, шпинели и др., $Dq \approx 1800$ см$^{-1}$).

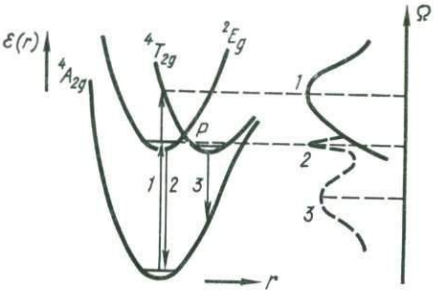


Рис. 23. Схема конфигурационных кривых для ионов Cr^{3+} в октаэдрическом комплексе и электронные переходы: *1* — поглощение, *2* — фосфоресценция, *3* — флюоресценция; справа показаны кривые поглощения и излучения (штриховая) [32]

Следует также указать на качественное отличие спектров люминесценции розовой шпинели и других хромсодержащих минералов. Кроме сложной системы N-линий (спектр александрита, например, усложнен наложением двух серий линий от структурно-неэквивалентных центров Cr^{3+}) для шпинели характерно наличие нескольких эквидистантных групп, частота повторений которых (расстояние между центрами) равна приблизительно 150 см$^{-1}$. Можно предположить, что появление такой периодичности в спектре излучения шпинели есть результат наложения на чисто электронные переходы низкочастотных деформационных (псевдолокальных) колебаний Mg — O или Zn — O. Это подтверждается также появ-

лением антистоксовых полос в более коротковолновой от R-линий области спектра, которые «вымораживаются» при понижении температуры до 77 К (см. рис. 19, *а*).

Экспериментальные данные показывают, что спектроскопические и люминесцентные характеристики могут быть широко использованы как для минералогической и гемологической диагностики хромсодержащих минералов, так и при интерпретации физико-химических условий их образования.

Двухвалентный марганец (Mn^{2+}). Двухвалентный марганец — один из наиболее распространенных активаторов люминесценции синтетических соединений. Описано большое количество активированных кристаллофосфоров и стекол [141, 404, 405], люминесценция их охватывает весь видимый спектр от $\lambda_{max} = 475$ до $\lambda_{max} = 660$ нм.

С. Линвуд и В. Вейль [421] попытались объяснить изменение цвета люминесценции стекол различного состава, предположив, что оно происходит вследствие изменения координации Mn^{2+} от тетраэдрической (зеленая люминесценция) до октаэдрической (красная люминесценция). Этой точки зрения придерживались и другие исследователи [43, 77, 123, 157, 453].

До недавнего времени она была господствующей при рассмотрении люминесценции как синтетических фосфоров, так и природных минералов. Согласно представлениям М. А. Константиновой-Шлезингер [123], основная причина различия зеленой и красной люминесценции Mn^{2+} заключается в том, что при тетраэдрическом окружении смещение потенциальных кривых, а следовательно, и стоксовы потери, меньше, чем при октаэдрическом. Поэтому рост жесткости кристаллического соединения ведет к смещению спектра в сторону коротких длин волн, что обусловлено увеличением связи центрального иона с окружением и соответственно уменьшением изменения равновесного расстояния активатор — анион в возбужденном состоянии. В то же время исследования люминесценции многих фосфатных соединений ($\beta = Zn_2P_2O_7$, $\alpha = Zn_2P_2O_7$, $Cd_2P_2O_7$ и др.), в которых Mn^{2+} занимает места с координационными числами четыре — семь, не дали однозначной связи полос излучения с координацией Mn^{2+} в этих кристаллах. В противоречии с «координационными» выводами находится также плавный характер изменения спектра с изменением состава стекла и концентрации Mn^{2+}. С. Г. Лутнер и др. [141], применив теорию кристаллического поля к спектрам поглощения и излучения Mn^{2+} в стеклах, пришли к выводу, что к сдвигу полос поглощения и люминесценции приводит увеличение степени ковалентности химической связи Mn — O в стекле. Ниже изложены результаты исследования люминесцентных свойств двухвалентного марганца в минералах с различными химическими составами, структурами и генезисом, полученные при измерении спектров возбуждения и излучения в широком диапазоне длин волн (200 — 850 нм) и температур.

Несмотря на довольно обширный экспериментальный материал по люминесценции минералов, в минералогической литературе имеются лишь отрывочные и зачастую противоречивые сведения, касающиеся природы полос излучения Mn^{2+} [21, 77]. Наиболее детально люминесцентные свойства марганца изучены в кальците и виллемите [165, 438]. Для большинства же природных соединений такие исследования практически не проводились.

Как показывают многочисленные экспериментальные измерения активированных марганцем синтетических кристаллов и стекол [141, 361, 453], характер излучения ионов Mn^{2+} определяется свойствами $3d^5$-электронов, энергетические состояния которых в кристаллическом поле существенно изменяются. В поле лигандов орбитальное вырождение четырех квартетных термов двухвалентного марганца ^4G, ^4P, ^4D и ^4F, ближайший из которых (^4G) удален от основного состояния ^6S на 26850 $см^{-1}$, снимается, в результате чего возникает серия энергетических уровней $^4T_1(G)$, $^4T_2(G)$, $^4E(G)$, $^4A_1(G)$, $^4T_1(P)$, $^4T_2(D)$, $^4E(D)$ и т. д. Энергетическое положение уровней зависит от силы кристаллического поля Dq и параметров кулоновского взаимодействия оптических электронов B и C (параметры Рака). Наличие у ионов Mn^{2+} энергетических уровней, не меняющих своего положения при изменении силы кристаллического поля, позволяет путем сравнения расстояния между термами свободного иона и иона в структуре минерала учитывать влияние кристаллического поля на спектроскопические свойства. Такими уровнями являются $^4A_1(G)$, который без орбитального взаимодействия вырождается вместе с уровнем $^4E(G)$, и $^4E(D)$ (рис. 24). При этом уменьшение расстояния между уровнями $^6A(S)$ и $^4E^4A_1(G)$, $^6A(S)$ и $^4E(D)$ можно рассматривать как критерий увеличения степени ковалентности связи центрального иона с окружающими лигандами. Диаграммы энергетических уровней Mn^{2+} в различных кристаллических полях, рассчитанные многими авторами [32, 491], позволяют также интерпретировать спектры возбуждения люминесценции, воспроизводящие, как известно, структуру спектра активного поглощения излучающего центра, и тем самым однозначно устанавливать принадлежность ионам Mn^{2+} соответствующих полос в общем спектре излучения минерала, тип излучательного уровня и структурное положение центра.

Так как минералы представляют собой многоактиваторные системы, спектры люминесценции которых обычно состоят из многочисленных полос в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях, спектры возбуждения были изучены для каждой из полос, причем принадлежность полосы люминесценции тому или иному центру излучения устанавливалась по типу спектра возбуждения. Таким образом, было установлено, что полосы излучения двухвалентного марганца наблюдаются в спектрах люминесценции более 50 минералов различных классов.

Спектры возбуждения Mn^{2+}, наиболее типичные из которых представлены на рис. 25, подобны спектрам оптического поглощения и характеризуются несколькими довольно узкими полосами в области $\lambda = 300—550$ нм. Незначительное отличие заключается в том, что по сравнению с последними в первых наблюдается заметное перераспределение интенсивностей полос, обусловленное процессами, происходящими при передаче энергии возбуждения как в самом ионе Mn^{2+}, так и между Mn^{2+} и кристаллической решеткой. В спектрах возбуждения значительно возрастает интен-

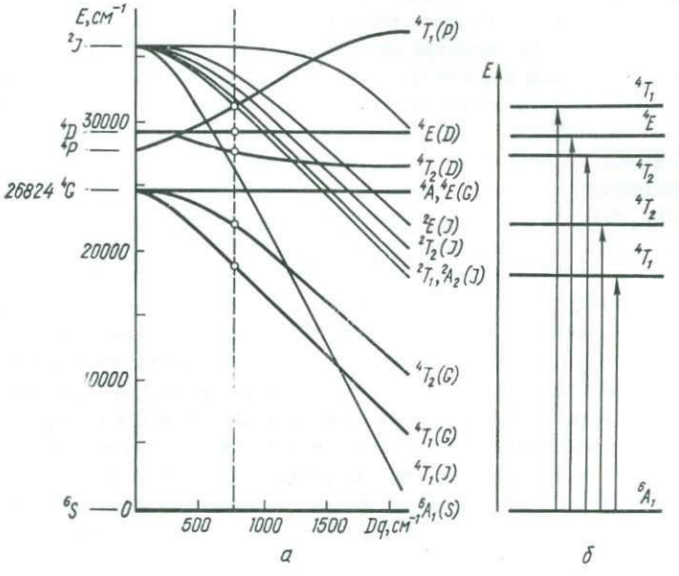


Рис. 24. Зависимость положения энергетических уровней иона Mn^{2+} от силы кристаллического поля Dq (*а*) и схема электронных переходов при возбуждении люминесценции Mn^{2+} (*б*).

сивность самой длинноволновой полосы, связанной с электронным переходом на излучательный уровень.

Как видно из диаграммы энергетических уровней (см. рис. 24), наиболее интенсивную и узкую полосу в спектрах возбуждения, так же как и в спектрах поглощения [156], следует приписать электронному переходу между уровнями, наиболее слабо взаимодействующими с кристаллическим полем, т. е. переходу $^6A_1(S) \rightarrow \rightarrow {}^4E^4A_1(G)$. Максимум этой полосы для различных минералов находится в области 400—420 нм, т. е. наблюдается незначительное ($\sim$ 20 нм) смещение (рис. 25). В некоторых минералах (кальците, апатите, ангидрите) полоса перехода $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1{}^4E(G)$ расщепляется, причиной чего может являться влияние низкосимметричных полей. Сложная структура $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(G)$-перехода в апатите обусловлена наложением спектров двух структурно-неэкви-

валентных центров Mn^{2+}, изоморфно замещающих Ca_I^{2+} и Ca_{II}^{2+}. По-видимому, такая же причина усложнения и спектра возбуждения волластонита (рис. 25,*б*). Идентификация остальных полос в спектрах возбуждения (табл. 10) проведена в соответствии с диаграммой энергетических уровней (см. рис. 24). Расчеты параметров Рака, выполненные по известным формулам [156], показывают, что значительное смещение полос переходов $^4E^4A_1(G) \rightarrow {}^6A_1$ и $^4E(D) \rightarrow {}^6A_1$ в сторону длинных волн в спектрах сфалерита и виллемита (рис. 25) обусловлено увеличением степени ковалентности химической связи Mn с лигандами. В тетраэдрических кристаллических полях по сравнению с октаэдрическими (кальцит, волластонит и др.), также происходит значительное уменьшение расстояний между полосами ^4G-состояний (табл. 10). В коротковолновой части спектра для некоторых минералов характерны интенсивные полосы возбуждения сенсибилизирующих примесных (Pb^{2+}: апатит — ~ 250 нм, кальцит — 240 нм, полевые шпаты — 254 нм; Ce^{3+}: апатит — 295 нм, кальцит — ~ 290 нм и др.) и дефектных (виллемит — 245 нм и флюорит — ~ 250 нм) центров, а также межзонных переходов (сфалерит — 340 нм).

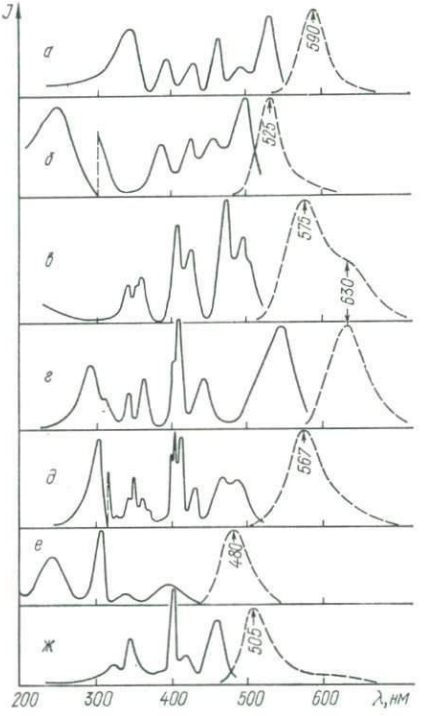


Рис. 25. Спектры возбуждения люминесценции Mn^{2+} ($T = 77$ К):

а — сфалерит, *б* — виллемит, *в* — волластонит, *г* — кальцит, *д* — апатит, *е* — флюорит, *ж* — ангидрит. Штриховые кривые — спектры излучения.

Спектры люминесценции Mn^{2+} в минералах обычно состоят из одной, реже двух полос (рис. 25), максимумы которых для различных соединений расположены в области $\lambda = 500 - 700$ нм. Изменение цвета свечения Mn^{2+} обусловлено как перераспределением интенсивностей полос, так и смещением полосы по спектру. Сравнение спектров возбуждения со спектрами поглощения одних и тех же минералов с учетом положения полосы люминесценции позволило установить, что излучательные электронные переходы в ионе Mn^{2+} в различных минералах происходят с разных возбужденных уровней ($^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ — сфалерит, кальцит и др., $^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$ — виллемит, флюорит, ангидрит и др.). Отсюда можно сделать вывод, что наиболее существенным фактором, определяющим сме-

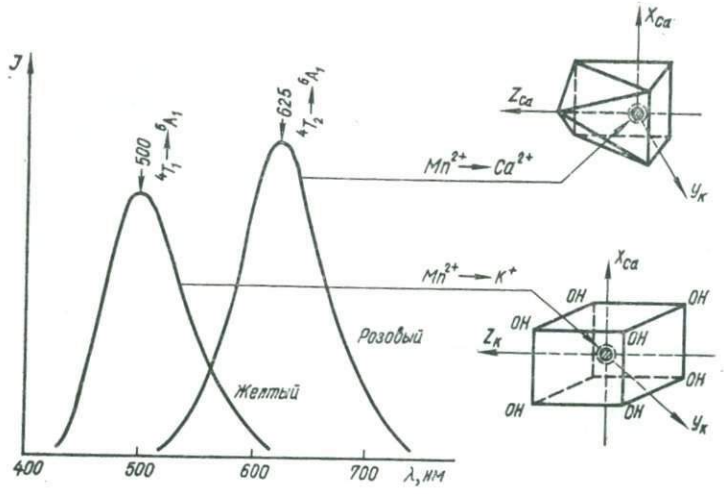


Рис. 26. Зависимость спектрального положения полосы излучения Mn^{2+} от его структурной позиции в апофиллите.

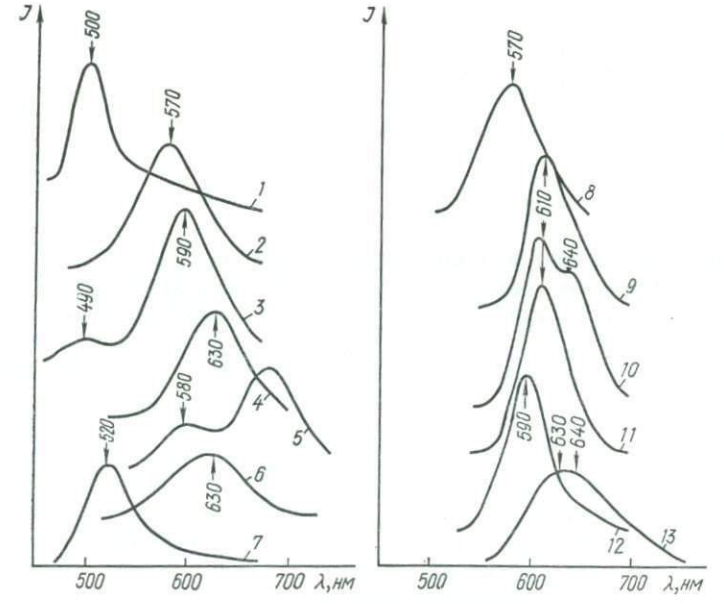


Рис. 27. Спектры рентгенолюминесценции ионов Mn^{2+} при рентгеновском возбуждении:

1 — фенакит, *2* — циркон, *3* — триплит, *4* — доломит, *5* — брусит, *6* — диаспор, *7* — ганит, *8* — клеveландит, *9* — поллуцит, *10* — тремолит, *11* — сподумен, *12* — лавровит, *13* — форстерит.

щение полосы излучения иона Mn^{2+} в кристаллической решетке (а соответственно и изменение цвета свечения), является тип уровня, с которого происходит излучательный электронный переход. На вероятность переходов в центральном ионе основное влияние оказывает пространственная ориентация 3*d*-орбиталей по отношению к лигандам. Поэтому главный фактор, определяющий интенсивность полос возбуждения и вероятность соответствующих излучательных переходов,— это локальная симметрия центрального иона. В подтверждение такого вывода можно привести спект-

Таблица 10. *Максимумы полос возбуждения и люмине*

Минерал	Структурное положение Mn	КЧ	Расстояние Mn—L, Å	Полосы воз-		
				$^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$	$^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$	$^6A_1(S) \rightarrow {}^4E{}^4A_1(G)$
Сфалерит	Zn^{2+}	4	2,34	19050	20410	21740
Виллемит	Zn^{2+}	4	1,92	—	20200	22170
Сподумен	Li^+	6	2,26	—	20080	23980
Волластонит	Ca^{2+}	6	2,39	—	20000, 20410, 21280	24750
Кальцит	Ca^{2+}	6	2,37	18180	22700	24690, 24750
Апатит	Ca^{2+}	7	2,50 (ср.)	—	21500, 20530, 23310	24390, 24210, 24940
Флюорит	Ca^{2+}	8	2,36	—	—	25190
Ангидрит	Ca^{2+}	8	2,46 (ср.)	—	21740	24880, 24390

ры люминесценции α- и β-виллемита [165, 317, 446] (Mn^{2+}занимает одинаковое структурное положение, но дает разные полосы излучения) и спектры двух образцов апофиллита (рис. 26), в решетку которых ионы Mn^{2+} входят в разные структурные позиции: I—Mn^{2+} замещает ионы Ca^{2+} в семерной координации (розовый апофиллит) — излучательный переход $^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ ($\lambda_{max} = 620$ нм); II — Mn^{2+} замещает ионы K^+ в восьмерной координации (желтый апофиллит) — излучательный переход $^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ ($\lambda_{max} = 500$ нм). В пользу достоверности таких изоморфных замещений в решетках апофиллита свидетельствует наблюдаемое даже визуально зеленое послесвечение желтых образцов. Как известно, вследствие запрещенности электронных переходов в ионе Mn^{2+} в высокосимметричных полях резко возрастает длительность послесвечения (порой до нескольких секунд) [131]. Поэтому зеленое свечение апофиллита, в котором Mn^{2+} находится в кубическом поле, так же как и зеленое свечение флюорита, лучше возбуждается рентгеновскими лучами, чем ультрафиолетовым светом. Анализируя по-

лученный экспериментальный материал (см. табл. 10, рис. 25), можно заключить,что при изменении силы кристаллического поля и степени ковалентности связи Mn^{2+}— L смещение полос излучения Mn^{2+} по спектру значительно меньше по сравнению со смещением, обусловленным переходами с различных излучательных уровней. Так, с учетом того, что переход происходит с одного и того же уровня (например, $^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$), можно приблизительно оценить величину смещения максимума люминесценции в кристаллических полях, в которых Mn^{2+} находится в различной коор-

сценции Mn^{2+} в различных минералах (T=77 K), $см^{-1}$

буждения			*B*	*C*	Полосы излучения	
$^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(D)$	$^6A_1(S) \rightarrow {}^4E(D)$	$^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(P)$			$^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$	$^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$
23530	25640	—	557	3230	16950	—
23580	25970	—	543	3350	—	19050
24400	—	—	—	—	16400	—
29330, 28490	—	—	654	3642	16000	17560
27770	29400	31980	664	3620	15870	—
27250, 27780	28740, 29150	30000	640, 620	3550, 3720	—	17300
—	29670	32680	—	—	—	20830
25970	29120	31750	606	3745	—	19800

динации. Это смещение колеблется в пределах 50—60 нм. Кроме того, значительное смещение полос излучения Mn^{2+} наблюдается и тогда, когда координационное число остается постоянным, а изменяется лишь тип лигандов, что связано с изменением длины и степени ковалентности химической связи. Для точной оценки такого смещения нет достаточных данных, однако сравнение спектров возбуждения и люминесценции β-виллемита и сфалерита (переход с одного и того же уровня $^4T_1$), в которых тетраэдрически координированные ионы окружены химически различными лигандами, позволяет заключить, что такое смещение составляет 20—30 нм.

Влияние концентрации Mn^{2+} на спектральный состав излучения невелико. Ее увеличение несколько «размывает» спектральную кривую и незначительно сдвигает λ_{max} излучения в длинноволновую область спектра. Наименьшее предельное содержание марганца в минералах, при котором еще уловимо свечение, около 10^{-4}% (при рентгеновском возбуждении). Оптимальная концентрация около 1%.

Полосы излучения Mn^{2+} зафиксированы в спектрах более 50 минералов различных классов (рис. 27, табл. 11).

Со времени выхода в свет работы Дж. Шульмана [482] в минералогической литературе утвердилось мнение о невозможности непосредственного возбуждения люминесценции ионов марганца ультрафиолетовым светом без определенных соактиваторов, однако изложенные здесь экспериментальные результаты явно свидетельствуют о том, что ионы Mn^{2+} в минералах различного состава и структуры хорошо возбуждаются (в области $\lambda = 300—550$ нм)

Таблица 11. *Минералы, в спектрах которых при фото- и рентгеновском возбуждении установлены полосы излучения* Mn^{2+}

Минерал	λ_{max}, нм		Минерал	λ_{max}, нм		Минерал	λ_{max}, нм	
	$^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$	$^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$		$^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$	$^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$		$^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$	$^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$
Адуляр	—	570	Главколит	640	—	Родохрозит	640	—
Аксинит	640	—	Диаспор	630	—	Санидин	—	570
Альбит	—	570	Диопсид	590	—	Селлаит	610	—
Амблигонит	590	—	Доломит	630	—	Скаполит	620	—
Анальцим	640	—	Кальцит	630	—	Сподумен	610	—
Ангидрит	—	505	Кианит	615	—	Стронцианит	630	—
Англезит	620	—	Кварц	610	565	Сфалерит	590	—
Антофиллит	660	—	Клевеландит	—	570	Топаз	—	500
Апатит	—	567	Кунцит	610	—	Тремолит	610—640	—
Апофиллит	625	500	Магнезит	660	—	Трустит	—	530
Арагонит	625	560	Мейонит	640	—	Триплит	590	—
Барит	630	—	Микроклин	—	570	Фенакит	—	500
Брусит	—	580	Олигоклаз	—	570	Форстерит	635	—
Виллемит	—	525	Ортоклаз	—	570	Флюорит	—	480
Витерит	645	—	Пектолит	—	—	Церуссит	—	590
Волластонит	630	575	Петалит	—	—	Циркон	600	—
Ганит	—	520	Поллуцит	610	—	Эденит	610	—
Гипс	640	—	Пренит	—	575	Шпинель	—	520

при электронных переходах внутри $3d$-конфигурации. Более коротковолновые довольно интенсивные полосы возбуждения в спектрах многих минералов обусловлены поглощением сенсибилизирующими примесями, так как, кроме сфалерита, в этой области спектра все кислородсодержащие минералы прозрачны. Следует еще раз подчеркнуть, что вследствие малых концентраций Mn^{2+} в большинстве указанных в табл. 11 минералов наиболее благоприятным при регистрации спектров Mn^{2+} является рентгеновское (или катодное) возбуждение. Причем среди других активирующих примесей ионы Mn^{2+} выделяются особенной «восприимчивостью» к передаче энергии возбуждения от решетки.

Многие особенности люминесценции Mn^{2+} в минералах хорошо объясняются с помощью схемы конфигурационных потенциаль-

ных кривых, которые для энергетических состояний Mn^{2+} в различных соединениях были построены К. Кликом и Дж. Шульманом [404], для Mn^{2+} в кальците — В. Медлином [438].

Конфигурационные кривые определяют потенциальную энергию люминесценции системы (в данном случае Mn^{2+}) в кристаллической решетке как функцию конфигурационной координаты (рис. 28). Более подробно с принципом построения такой схемы можно ознакомиться в работе [438]. В случае кальцита для построения сегментов конфигурационных кривых между линиями *ac* и *bd* (рис. 28) был использован спектр поглощения Mn^{2+}. Положение минимумов каждой параболы определялось из относительных значений ионных радиусов марганца, которые для определенной электронной конфигурации устанавливались по диаграммам, построенным Л. Оргелом для каждого энергетического уровня Mn^{2+}. Порядок увеличения ионных радиусов: $^4T_{1g}(G) < {}^4T_{2g}(G) < {}^4T_{2g}(D) < {}^4E_g(G) < {}^4A_{1g}(G) < {}^4E_g(D) < {}^6A_{1g}(S) < {}^4T_{1g}(P)$.

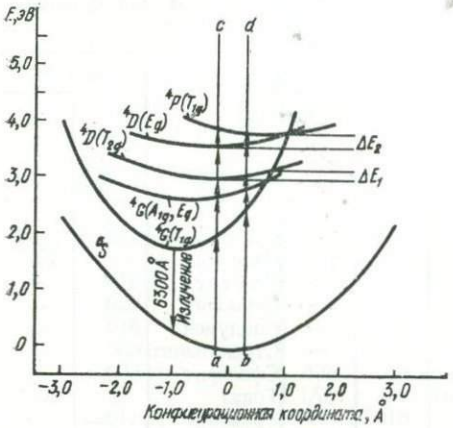


Рис. 28. Диаграмма конфигурационных кривых для иона Mn^{2+} в кальците [438].

Построенная таким образом диаграмма конфигурационных кривых позволяет объяснить многие рассмотренные ранее особенности люминесценции Mn^{2+} в разных минералах: различие в стоксовском сдвиге полос излучения, изменение цвета свечения с изменением состояния химической связи, зависимость интенсивности полос от температуры и т. д.

Поглощение света переводит центр из основного (^6S) состояния в возбужденные (^4G, ^4D, ^4P и др.). Такие переходы с учетом принципа Франка — Кондона показаны стрелками вдоль прямых *ac* и *bd* на рис. 28. После того как центр достиг одного из возбужденных состояний, он переходит в положение равновесия, теряя часть своей энергии на увеличение колебательной энергии решетки. Из положения равновесия возбужденного состояния центр может возвратиться в основное состояние с излучением, после чего он снова переходит в равновесное состояние. В результате таких релаксационных переходов энергия излучаемых фотонов оказывается меньше поглощаемой энергии, что обусловливает стоксовский сдвиг полос. Стоксовы потери зависят от релаксационных потерь, т. е. от относительного сдвига минимумов потенциальных кривых возбужденного и основного состояний, что, в свою очередь, определяется как особенностями симметрии и величиной

электростатического поля ближайшего окружения, так и состоянием химической связи Mn — L. Следовательно, в величину смещения максимума излучения Mn^{2+} кроме рассмотренных факторов вносят существенный вклад стоксовы потери. Причем в случае излучательного перехода из более высоких возбужденных состояний с меньшей глубиной потенциальной ямы (рис. 28) стоксовы потери будут значительно ниже.

Схема конфигурационных кривых позволяет также объяснить, почему излучательные электронные переходы происходят в основном с первого возбужденного состояния $^4T_1(G)$: вследствие пересечения потенциальных кривых уровня $^4T_1$ с более высокими по энергии существует большая вероятность безызлучательных переходов $^4T_2(G) \rightarrow {}^4A_1{}^4E(G) \rightarrow {}^4E(D) \rightarrow {}^4T(G)$ и т. д. и эта вероятность тем больше, чем ближе вертикальная кривая *bd* подходит к точкам пересечения. С этих позиций становится также понятно значительное уменьшение квантового выхода Mn^{2+} с понижением температуры при возбуждении в полосах его поглощения. Такие безызлучательные переходы требуют с классической точки зрения термической активации, приводящей систему Mn^{2+}— решетка в конфигурации, отвечающие точкам пересечения. Значение ΔE для ^4D-уровней, в области которых в основном производится возбуждение (фильтр УФС-3), порядка 0,15—0,25 эВ, что обусловливает при комнатной температуре большую вероятность переходов $^4D \rightarrow {}^4T_1(G)$. При повышении температуры кристалла, когда энергия системы будет равна ΔE, выход свечения должен стать максимальным, а затем резко понизиться. Такая зависимость интенсивности стационарно возбуждаемой люминесценции Mn^{2+} наблюдается у многих минералов.

Трехвалентное железо (Fe^{3+}). Являясь одними из наиболее распространенных примесей в природных минералах и обусловливая проявление самых разнообразных физических свойств (магнетизм, электропроводность, окраска и др.), ионы железа тем не менее не были известны как активаторы люминесценции. Более того, с началом интенсивных работ по синтезу высококачественных технических люминофоров и появлением публикаций о сильном влиянии даже незначительных количеств железа на их люминесцентные свойства в минералогической литературе укоренилось мнение, что ионы железа в природных минералах могут выступать только в роли гасителей люминесценции. В общем случае такой вывод правильный, особенно для минералов, в которых железо выступает как минералообразующий элемент или содержится в них в значительных количествах. Однако для большого числа широко распространенных в природе минералов, отличающихся ярко выраженными люминесцентными свойствами, роль примесных ионов железа оставалась до конца не выясненной: с одной стороны, не было известно, в какой валентной форме ионы железа наиболее эффективны как гасители свечения, с другой — почему изоэлектронные с Mn^{2+} ионы Fe^{3+} не выступают в качестве акти-

ваторов люминесценции. Отсутствие данных по люминесценции Fe^{3+} в таких минералах объясняется тем, что не проводилось исследований спектров свечения в ИК-области. Кроме того, люминесцентные свойства ионов Fe^{3+} были мало изучены даже в синтетических соединениях. Появившиеся первые сообщения о железе, выступающем в качестве активатора в сульфиде цинка [46], получившие позже экспериментальное подтверждение [394], были встречены с недоверием, и потребовалось более 20 лет для того, чтобы железо по праву заняло место в ряду активирующих примесей. В последнее время появилось несколько работ по фосфоресценции ионов Fe^{3+} в синтетических кислородных соединениях $LiAl_5O_8$, $MgAl_2O_1$, $LiAlO_2$, $KAlO_2$, Al_2O_3, в содалите и др. [386, 395, 455, 458—460].

Появление этих работ в значительной мере способствовало установлению полос люминесценции ионов Fe^{3+} и в спектрах природных минералов. В результате проведения спектроскопических исследований различных минералов в красной и близкой инфракрасной областях было установлено, что ионы Fe^{3+} обусловливают темно-красную люминесценцию многих силикатных минералов (полевых шпатов, циркона, фенакита, берилла, содалита, скаполита и др.).

Все изученные образцы полевых шпатов имеют красную фосфоресценцию различной интенсивности в области $\lambda = 600 - 800$ нм. В зависимости от состава полевого шпата наблюдается смещение максимума полосы излучения. Так, для чистого ортоклаза максимум полосы излучения находится около 710 нм, для плагиоклаза — около 745 нм (рис. 29). Изучение большого количества образцов полевых шпатов из гранитоидов Украинского щита позволило установить, что интенсивность указанных полос возрастает пропорционально концентрации железа. Красная люминесценция полевых шпатов имеет явно выраженную зависимость от температуры. Максимальная интенсивность свечения наблюдается в области $T = 200$ К. Дальнейшее понижение температуры приводит лишь к незначительному уменьшению интенсивности и полуширины полосы излучения. Резкое температурное тушение начинается при 350 К, и при 450 К люминесценция практически не наблюдается.

Спектры возбуждения люминесценции в полосе 700—740 нм всех образцов подобны и состоят из нескольких довольно узких полос разной интенсивности (рис. 29,*а*). Положение их несколько различно для ортоклаза и плагиоклаза (для последнего наблюдается незначительное смещение длинноволновых полос в красную область спектра). Понижение температуры образца приводит к заметному перераспределению интенсивностей, увеличению расщепления и появлению новых полос возбуждения (~350 нм). При сопоставлении полученных спектров возбуждения со спектрами возбуждения люминесцентных ионов Fe^{3+} в других основах [458—460], спектром поглощения железосодержащего ортоклаза [360]

и при учете явно выраженной зависимости интенсивности полос излучения 710 и 745 нм от концентрации Fe^{3+} в образцах был сделан вывод о том, что красная фото- и рентгенолюминесценция природных полевых шпатов — результат излучения ионов Fe^{3+}.

Электронная конфигурация иона Fe^{3+} — $3d^5$ с основным состоянием $^6A_1(^6S)$ и возбужденными — ^4G, ^4D и ^4P, расщепленными в результате наложения кристаллического поля, обусловливает специфический спектр поглощения железосодержащих соединений. Однако в настоящее время вопрос о природе каждой из полос

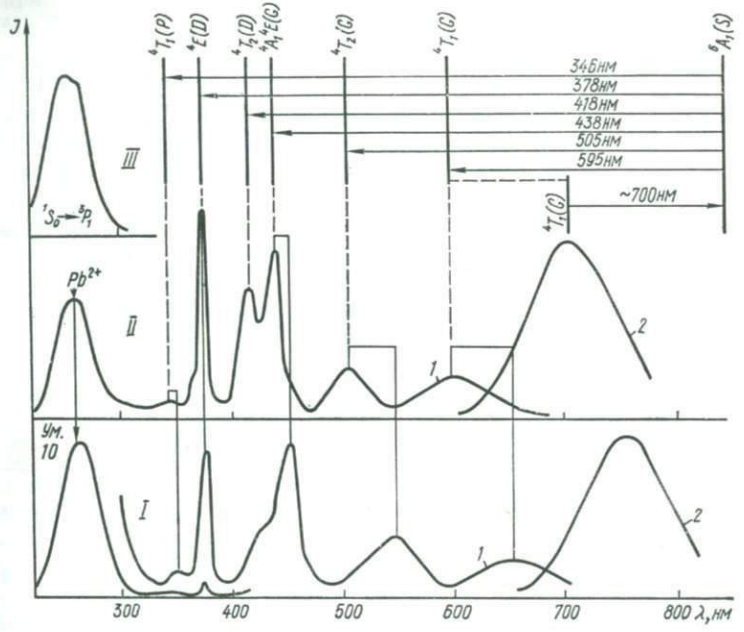


Рис. 29. Спектры возбуждения (*1*) и излучения (*2*) ионов Fe^{3+} в олигоклазе (*I*) и ортоклазе (*II*) и спектр поглощения ионов Pb^{2+} в амазоните (*III*).

в спектре возбуждения люминесценции Fe^{3+} является дискуссионным в основном из-за отсутствия в некоторых из них длинноволновой полосы. Так, в работе [455] самому низкоэнергетическому переходу $^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$ приписывается полоса в области $\lambda = 520 - 550$ нм, что, естественно, приводит к смещению всего спектра в сторону коротких длин волн по сравнению со спектром возбуждения, приведенным в работе [459]. Однозначность в интерпретации спектров влечет за собой неоднозначность в определении структурного положения ионов Fe^{3+} в кристаллической решетке. В связи с этим при регистрации спектра возбуждения ортоклаза (содержание Fe $\approx 1\%$) основное внимание уделялось изучению участка 500—700 нм. Наблюдаемая при $T = 77$ К полоса с максимумом 615 нм интерпретировалась как переход $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, а по-

лосы 447 и 378 нм — как переходы ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1(G)$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ соответственно (табл. 12).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать расчеты параметров B и C и определить порядок величины силы кристаллического поля.

Для ортоклаза

$\nu_1 ({}^4E^4A_1) = 22350$ см$^{-1}$
$\nu_2 ({}^4E) = 26450$ см$^{-1}$
$B = 585$ см$^{-1}$; $C = 3300$ см$^{-1}$

Для плагиоклаза

$\nu_1 ({}^4E^4A_1) = 22200$ см$^{-1}$
$\nu_2 ({}^4E) = 26450$ см$^{-1}$
$B = 604$ см$^{-1}$; $C = 3230$ см$^{-1}$

Таблица 12. *Полосы возбуждения и излучения и их интерпретация в спектрах ионов* Fe^{3+} *в полевых шпатах* (T=77 К)

Минерал	λ, ν	Возбуждение, переход ${}^6A_1$ (S)→						Излучение
		Pb^{2+}	${}^4E$ (D)	${}^4T_2$ (D)	${}^4A_1{}^4E$ (G)	${}^4T_2$ (G)	${}^4T_1$ (G)	${}^4T_1$ (G)→ →${}^6A_1$
Ортоклаз (~% Fe)	λ	250	378	418	438	504	595	710
	ν	40000	26460	23920	22830	19840	11810	14080
Плагиоклаз (0,2% Fe)	λ	250	378	420	455	545	650	745
	ν	40000	26460	23810	21980	18350	15380	13420

Примечание: λ измеряется в нм, ν — в см$^{-1}$.

Таблица 13. *Полосы люминесценции ионов* Fe^{3+} *в спектрах минералов*

Минерал	Замещение	λ_{max}, нм	Минерал	Замещение	λ_{max}, нм
Кварц	Si^{4+}	710	Альбит	Al^{3+}	745
Циркон	Zr^{4+}	740	Олигоклаз	Al^{3+}	745
Фенакит	Si^{4+}, Be^{2+}	710—740	Санидин	Al^{3+} (Si^{4+})	730
Топаз	Si^{4+}	700	Адуляр	Si^{4+}	710
Берилл	(Si^{4+}; Be^{2+}—?)	745	Микроклин	Al^{3+} (Si^{4+})	730
Турмалин	Si^{4+}	750	Скаполит	Al^{3+}	750
Амблигонит	Si^{4+}	710	Мейонит	Al^{3+}	750
Диопсид	Si^{4+}	710	Канкринит	Al^{3+}	750

Согласно диаграмме, для $\gamma = C/B = 5{,}66$ $10Dq = 5900$ см$^{-1}$; для $\gamma = C/B = 5{,}36$ $10Dq \approx 6000$ см$^{-1}$. Следовательно, из структурных данных и величины параметров силы кристаллического поля вытекает, что излучающие ионы Fe^{3+} находятся в тетраэдрическом поле (для октаэдров $Dq > 1200$ см$^{-1}$). Так как излучательный уровень ${}^4T_1(G)$ подвержен сильному влиянию электростатического поля, в которое помещен ион Fe^{3+}, положение максимума полосы излучения должно быть чувствительным даже к незначительным изменениям структуры и симметрии локального окружения, т. е. следует ожидать, что и распределение ионов Fe^{3+} по структурным

позициям Al и Si, и степень упорядоченности решетки будут приводить к смещению полосы $^4T_1 — {}^6A_1$. В работе [459] было показано, что положение полос излучения Fe^{3+} в $LiAl_5O_8$ зависит от степени упорядоченности решетки. Аналогичное смещение полосы наблюдается и в полевых шпатах: для адуляра $\lambda_{max} = 710$ нм (полностью упорядоченный полевой шпат). Подобное различие в спектрах $LiAl_5O_8$ авторы на основании данных ЭПР объясняют различиями в симметрии центров: в упорядоченной фазе Fe^{3+} находится в поле тригонально искаженного тетраэдра, в неупорядоченной фазе — в поле ромбически искаженного тетраэдра. Вполне вероятно, что и в случае полевых шпатов причиной различного положения максимумов полос излучения ионов Fe^{3+} является различие в симметрии их окружения. Можно предположить, что в ортоклазах и плагиоклазах излучающие центры Fe^{3+} занимают разные структурные позиции. На два тетраэдрических положения ионов Fe^{3+} указывают также различия в спектрах возбуждения (табл. 13). Поэтому предполагается, что более коротковолновая полоса излучения (ортоклаз) обусловлена центром $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$, а полоса 740—750 нм — центром $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$.

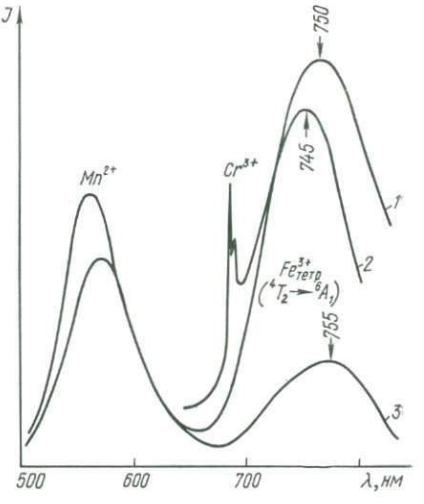


Рис. 30. Спектры рентгенолюминесценции ионов Fe^{3+} в бериллах (*1*) и полевых шпатах (*2*, *3*).

Излучение тетраэдрически координированных ионов Fe^{3+} было обнаружено в спектрах фото- и рентгенолюминесценции многих силикатных минералов. Результаты этих исследований представлены в табл. 13 и на рис. 30, 31. Отнесение полосы 710 нм в спектрах кварца, топаза, амблигонита и других минералов к центрам $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ можно считать обоснованным, так как возможность подобного замещения во многих из них подтверждена методом ЭПР [157].

Люминесценция ионов Fe^{3+} в структурных позициях с координационным числом, большим четырех, не обнаружена, что можно объяснить как довольно низкой чувствительностью соответствующей аппаратуры в ИК-области (полосы излучения Fe^{3+} в октаэдрических позициях должны быть значительно сдвинуты в ИК-область и иметь более низкую интенсивность вследствие более сильного запрета на $^4G — {}^6S$-переходы), так и ростом вероятности процессов переноса заряда $M \rightarrow L$ при увеличении концентрации железа в минерале, которые приводят к безызлучательным релаксационным потерям.

Среди других переходных элементов группы железа, способных выступать в качестве активаторов люминесценции природных минералов, следует указать ионы Fe^{2+}, Co^{2+} и Cu^{2+}, излучающие в инфракрасной области спектра. Полосы Fe^{2+} (электронный переход $^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в области 2600—3000 $см^{-1}$) и Co^{2+} (переход $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в области 3400 $см^{-1}$) установлены в спектрах люминесценции природных сфалеритов из месторождения Франклин (рис. 32), полосы излучения Cu^{2+}(*d-d*-переходы в области 1,4— 1,8 мкм) — в спектрах кристаллофосфоров ZnS-Cu, Cl. Следует также обра-

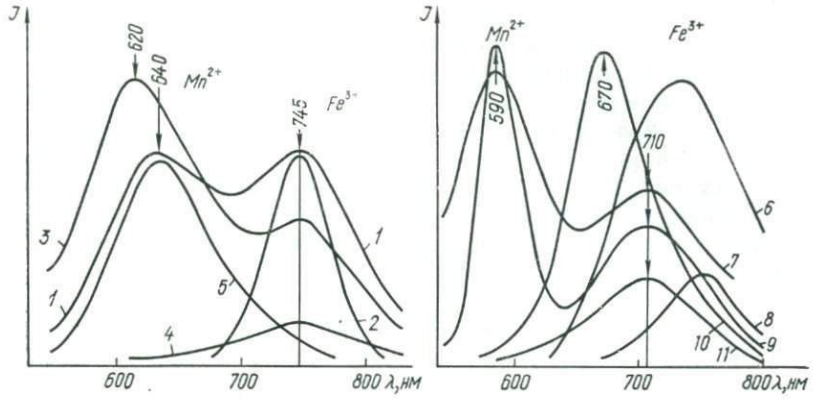


Рис. 31. Спектры рентгенолюминесценции ионов Mn^{2+} и Fe^{3+}:
1, 2 — скаполит, *3* — мейонит, *4* — канкринит, *5* — главколит, *6* — фенакит, *7* — циркон, *8* — эльбаит, *9* — диопсид, *10* — энстатит, *11* — кварц.

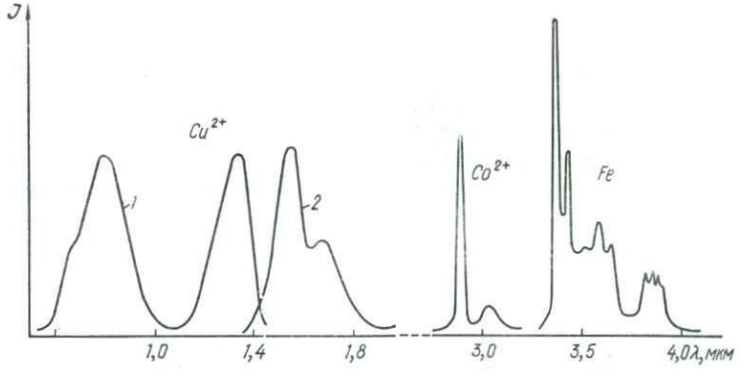


Рис. 32. Спектры ИК-люминесценции ионов Fe^{2+} и Co^{2+} в природных сфалеритах [490] и Cu^{2+} в монокристаллах ZnS-Cu, Cl:
1 — спектр возбуждения, *2* — спектр излучения.

тить внимание на возможную связь полос излучения в спектрах некоторых кианитов и розовых кварцев в области 600—650 нм с *d-d*-переходами в ионах Ti^{3+}.

§ 2. Ультрафиолетовая люминесценция ионов Pb^{2+}

Расширение спектрального диапазона в ультрафиолетовую область при изучении люминесценции природных минералов позволило не только расширить набор устанавливаемых в ней примесей редкоземельных элементов (например, Ce^{3+}, Gd^{3+}), но и открыть новые, неизвестные до сих пор активаторные центры излучения, играющие важную роль в процессах люминесценции и передачи энергии (сенсибилизации) в природном веществе. Это главным образом относится к ионам свинца, люминесценция которых была до настоящего времени достаточно полно изучена лишь в синтетических щелочногалоидных кристаллах, фосфатах, стеклах и других соединениях [94, 142, 143, 154]. Как известно [33, 157], с ионами свинца связывают окрашивание некоторых минералов. Изучение их люминесцентных свойств позволяет внести существенный вклад в решение этой сложной проблемы, так как в настоящее время основными методами определения свинца в минералах являются методы химического и спектрального анализа, которые, однако, не в состоянии устанавливать валентность примесного иона, его структурное положение в решетке и степень термической и радиационной устойчивости. Как показали проведенные в последнее время работы по изучению спектров ЭПР ионов свинца в кальците и амазоните [37, 76], парамагнитные состояния свинца Pb^{+} и Pb^{3+} в природных минералах не стабильны, и обычно при температуре 200 — 400°С сигнал ЭПР исчезает. Эти данные свидетельствуют в пользу того, что термически стабильным состоянием свинца в минералах является двухвалентное.

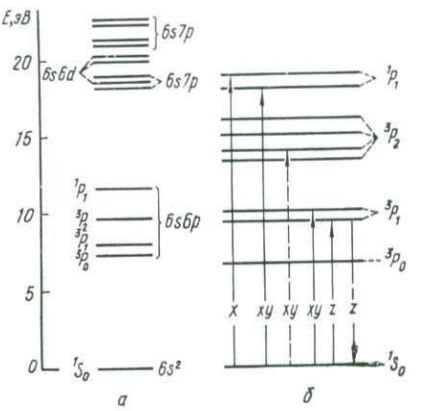


Рис. 33. Схема энергетических уровней иона Pb^{2+} в свободном состоянии (*а*) и в полях тетрагональной симметрии (*б*).

Как известно, Pb^{2+} относится к гомологической серии ртутеподобных ионов $[Xe]\,6s^2$ (изоэлектронные ионы типа Hg^0 с двумя внешними *s*-электронами: Zn^0, Cd^0, Hg^0, Ga^{+}, In^{+}, Te^{+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}), обладающих ярко выраженными спектроскопическими свойствами. Нижние термы их располагаются в следующем порядке 6^1S_0, 6^3P_0, 6^3P_1, 6^3P_2, 6^1P_1, 7^3S_1, 7^1S_0, $7^3P_{0,\,1,\,2}$ и т. д. (рис. 33). С наибольшей вероятностью в поглощении осуществляется переход $6^1S_0 \rightarrow 7^1P_1$, разрешенный всеми правилами отбора. Вероятность перехода $6^1S_0 \rightarrow 6^1P_1$ в несколько раз меньше. Переход $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$ запрещен нестрогим правилом отбора $\Delta S = 0$. Это правило строго выполняется только в случае $(L,\ S)$-связи. От-

ступление от (L, S)-связи (в Pb^{2+} имеется, по существу, случай, промежуточный между (L, S) и (J, J) типами связи) приводит к тому, что вероятность перехода $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$ все же достаточно велика. Переходы $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_0$ и $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_2$ запрещены, кроме того, строгим правилом отбора для J, по которому $\Delta J = 0 \pm 1$ (кроме перехода с $J_1 = 0$ на $J_2 = 0$). В соответствии с этим уровни $^3P_0$ и $^3P_2$ являются метастабильными. В кристаллических системах (щелочногалоидных кристаллах, стеклах с примесью свинца) [39, 130, 142] обычно наблюдаются три полосы поглощения, обозначенные A, B и C. Интегральный коэффициент поглощения этих полос пропорционален концентрации Pb^{2+}; полоса C более интенсивная. При комнатной температуре в NaCl-Pb, например, полоса A имеет максимум при 270 нм, B — при 210 нм, C — при 190—195 нм. Ф. Зейтц приписал полосу C дипольному разрешенному переходу $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1 ({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u})$, полосу A — переходу $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1 ({}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1u})$, запрещенному по спину. В кубическом поле такие переходы, как $^1S_0 \rightarrow {}^3P_0 ({}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{1u})$ и $^1S_0 \rightarrow {}^3P_2 ({}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u$ или $A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2u})$ запрещены, но могут проявляться с очень слабой интенсивностью при понижении симметрии кристаллического поля. Полоса B приписывается электронному переходу $^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$. Обычно в полосе A возбуждается интенсивная ультрафиолетовая люминесценция Pb^{2+}. Положение максимума полосы излучения зависит от типа соединения, в котором находится свинец и, как правило, смещается в ту же сторону, что и максимум полосы поглощения.

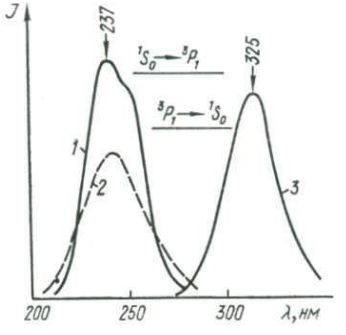


Рис. 34. Спектры поглощения (*1*), возбуждения (*2*) и излучения (*3*) ионов Pb^{2+} в кальците.

Оптические свойства Pb^{2+} в амазонитах и розовом кальците подобны оптическим свойствам его в щелочногалоидных кристаллах и растворах; в УФ-области наблюдается довольно узкая полоса поглощения, обусловленная электрическим дипольным переходом $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ (рис. 34, 35), интенсивность которой находится в прямой зависимости от концентрации свинца в природных образцах. В отличие от щелочногалоидных кристаллов, где Pb^{2+} находится в кубическом поле, в амазоните и, особенно, в кальците максимум полосы имеет явно выраженную структуру, являющуюся результатом расщепления $^3P_1$-состояния, что обусловлено понижением симметрии локального окружения примесного иона. Как показывают расчеты, в полях тетрагональной симметрии (группы D_{4h}, C_{4v}, D_4 и D_{2d}) [39] полоса поглощения, соответствующая переходу $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$, должна состоять из двух компонент (см. рис. 33). Структура полос поглощения A и C, как и полосы излу-

чения, может являться также результатом взаимодействия орбитально вырожденного электронного состояния примесного центра с неполносимметричными колебаниями решетки, вследствие чего возникает несимметричное искажение решетки и расщепление энергетических уровней (динамический эффект Яна — Теллера) [130].

Полосы 240 и 255 нм испытывают сильное температурное тушение и при нагревании образцов до 300—350° С их интенсивность падает приблизительно на порядок. Охлаждение восстанавливает прежнее значение интенсивности. С другой стороны, после прокалки амазонита до $T = 550$°С и кальцита до 200 °С интенсивность полос 240 и 255 нм заметно возрастает (рис. 34,35). Последующее рентгеновское облучение прогретых образцов приводит к обратному эффекту. В данном случае мы имеем дело с явлением, наблюдаемым ранее в кристаллах NaCl и названным отрицательным возбужденным поглощением (уменьшение активаторного поглощения после рентгеновского облучения) [142]. Обычно возбужденное отрицательное поглощение связано с изменением заряда примесного поглощающего иона и особенно велико в кристаллах, в которых валентность активатора выше валентности замещаемого катиона решетки (например, Pb^{2+}, $Sm^{2+} \rightarrow K^{+}$, Na^{2+}). Уменьшение поглощения после рентгеновского облучения образцов сопровождается значительным ослаблением флуоресценции активаторных ионов. Следовательно, изменение интенсивности полос поглощения 240 и 255 нм в результате рационального и термического воздействия дает прямое подтверждение процессу изменения валентности примесных ионов свинца.

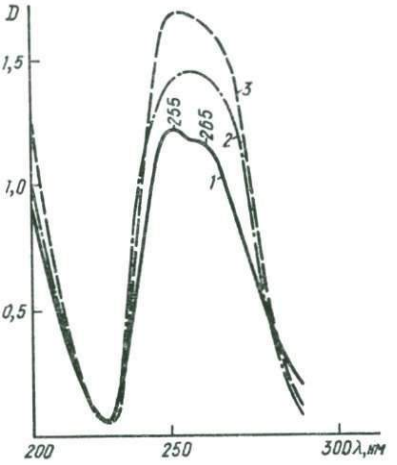


Рис. 35. Спектры поглощения Pb^{2+} в амазоните:

1 — природном, *2* — прокаленном до 500° С, *3* — облученном рентгеновскими лучами после прокаливания.

Возбуждение в полосе *A* (рис. 36) обусловливает интенсивную УФ-люминесценцию ионов Pb^{2+}. Несмотря на близкое спектральное положение полос поглощения в амазоните и кальците, наблюдается значительное различие в них положения максимумов полос излучения, что выражается в величине стоксовского сдвига (табл. 14). Так как сила кристаллического поля *(Dq)* обратно пропорциональна расстоянию примесный ион — лиганд, различие в стоксовском сдвиге можно объяснить различием в межатомных расстояниях Pb — O в данных минералах; в случае кальцита

(Pb — O = 2,37 Å) большая часть энергии возбуждения уходит на колебания решетки. Увеличение постоянной решетки делает излучательную систему более близкой к свободному состоянию и вызывает коротковолновое смещение спектров. Ультрафиолетовая люминесценция свинца в амазоните и кальците довольно хорошо возбуждается рентгеновскими лучами, что свидетельствует о прямом участии этих ионов в процессе электронно-дырочной рекомбинации. Наиболее ярко такое участие проявляется в термовысвечивании исследуемых образцов (см. гл. 9), в которых центрами свечения служат ионы Pb^{2+}. Установлено, что в этом случае ионы Pb^{2+} могут выступать в качестве: 1) «классических» центров свечения, на которые энергия электронно-дырочной рекомбинации передается или путем резонанса, или путем обменного взаимодействия (например, передача энергии рекомбинации освободившегося электрона на дырочном центре CO_3^-, ближайшем к иону Pb^{2+}); 2) центров рекомбинации, образующихся в результате изменения валентности ионов Pb. В первом случае ионы Pb^{2+} ведут себя так же, как и любые другие активаторы, обусловливая появление тех же пиков термовысвечивания (кальцит — 110, 220, 320° С, амазонит — 70, 110, 200, 240, 320 и 350° С). Во втором случае ионы Pb^{2+} сами являются центрами захвата электронов и дырок.

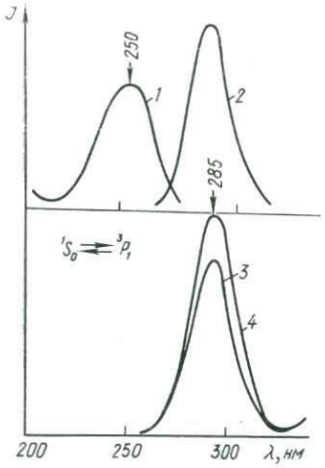


Рис. 36. Спектры (*1*) люминесценции Pb^{2+} в природном (*2*, *3*) и прокаленном (*4*) амазоните.

1. Электронный центр Pb^+ образуется при облучении амазонита в результате захвата свободного электрона ионом Pb^{2+}. Данные ЭПР [37, 157], а также уменьшение интенсивности полосы поглощения $^3S_0 \rightarrow {}^3P_1$ после рентгеновского облучения дают прямые подтверждения изменению валентности свинца в амазоните. Стабилизации такого центра во многом способствует форма изоморфного замещения ($Pb^{2+} \rightarrow K^+$) и близость ионных радиусов K^+ и Pb^+ (1, 33 и 1,37 Å соответственно). Несомненно, что в процессе роста амазонита избыточный положительный заряд большей части ионов Pb^{2+} стабилизирован наличием зарядового компенсатора (расщепление максимума *A*-полосы вследствие понижения симметрии поля), поэтому наблюдаемый эффект уменьшения активированного поглощения после рентгеновского облучения (отрицательное возбужденное поглощение) невелик. Можно предположить, что в амазоните процесс рекомбинации является дырочным и может быть описан следующей реакцией:

$$Pb^+ - e^- \rightarrow (Pb^{2+})^* \rightarrow Pb^{2+} + h\nu_{285},$$

где e^-— электрон, $(Pb^{2+})^*$— возбужденное состояние центра свечения.

2. Дырочный центр Pb^{3+} образуется при облучении кальцита в результате захвата ионами Pb^{2+} свободной дырки [157]. При этом происходит одновременное образование и стабилизация электронного центра, обусловливающего розовую окраску образцов. Из двух наиболее широко распространенных центров CO_2^- и CO_3^{3-}, поскольку обнаружены стабилизированные трехвалентными ионами TR^{3+} и Y^{2+} радикалы CO_3^{3-}, следует отдать предпоч-

Таблица 14. *Максимумы полос поглощения и излучения ионов в минералах*

Минерал	Поглощение $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$, λ_{max}, нм	Излучение ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$, λ_{max}, нм	Стоксовский сдвиг, нм	Расстояние Pb—O, Å
$Ca_3(PO_4)_2$-Pb	236	337	110	2,15
Кальцит	240	325	85	2,37
Амазонит	255	285	30	3,00

тение последнему. Результатом образования в облученных кальцитах центров Pb^{3+} и CO_3^{3-} является появление на кривых термовысвечивания характерного максимума 165°С. Проведенные исследования показывают, что этот максимум обусловлен ионизацией электронных центров, т. е. в отличие от амазонита процессы рекомбинации, происходящие на ионах Pb^{3+}, носят явно выраженный электронный характер:

$$Pb^{3+} + e^- \rightarrow (Pb^{2+})^* \rightarrow Pb^{2+} + h\nu_{325}.$$

В связи с высокой чувствительностью поглощения и люминесценции ионов Pb^{2+}, обусловленных разрешенными электрическими дипольными электронными переходами, представляется возможность устанавливать очень низкие концентрации примесного свинца в природных минералах и фиксировать изменение его валентности. Так, в полевых шпатах надежно определять Pb^{2+} при рентгеновском возбуждении можно начиная с 10^{-4}%. При отсутствии в них примесей Mn и Fe наблюдается линейная зависимость интенсивности полосы излучения 285 нм от содержания свинца в образцах.

Ионы Pb^{2+} во многих минералах выступают в качестве сенсибилизаторов люминесценции других активаторных примесей, что явно обнаруживается при изучении спектров возбуждения последних. Так, было установлено, что возбуждение в полосах поглощения ионов Pb^{2+} приводит к излучению: Mn^{2+} в кальците; Mn^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{2+}, Dy^{3+} в апатите; Mn^{2+} и Fe^{3+} в полевых шпатах и т. д.

§ 3. Люминесцентные свойства редкоземельных ионов в минералах

Редкоземельные элементы обладают ярко выраженными люминесцентными свойствами и как активаторы многих самостоятельно нелюминесцирующих минералов очень широко распространены. Несмотря на большое количество работ по изучению люминесценции TR-ионов в природных минералах [26, 52, 195, 233, 248], все еще остается много нерешенных вопросов как в установ-

Таблица 15. *Центры люминесценции* TR^{2+} *и* TR^{3+} *в природных минералах*

Минерал	Ce^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{2+}	Sm^{3+}	Eu^{2+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Yb^{2+}	Yb^{3+}
Флюорит	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Пирохлор	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кальцит	+	—	—	+	—	—	—	+	+	—	+	—	—
Арагонит	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Апатит	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Ангидрит	+	—	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Барит	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Стронцианит	+	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Шеелит	—	+	—	+	—	+	+	+	+	—	+	—	—
Циркон	—	+	—	+	—	—	+	—	+	—	—	—	—
Лейкофанит	+	?	—	+	+	—	+	—	+	—	—	—	—
Эденит	+	?	—	+	—	—	+	—	+	—	—	—	—
Апофиллит	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Датолит	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Полевые шпаты	+	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание: «+» — есть, «—» — нет.

лении природы излучающих центров и в детальном анализе структуры их энергетических уровней, так, особенно, и в изучении различных энергетических взаимодействий между ними, приводящих к сложным процессам передачи энергии возбуждения и обусловливающих чрезвычайно сложную и изменчивую картину спектров поглощения и излучения. С другой стороны, ярко выраженная зависимость структуры спектров минералов от набора и концентрации редкоземельных примесей, особенностей их структурного положения (типа координационного окружения, локальной симметрии, состояния химической связи, наличия неэквивалентных структурных положений, образования агрегатных центров и т. д.) делает метод люминесценции весьма ценным в минералогии при изучении характера изоморфных замещений и определении концентрации примесных ионов, установлении геохимической специфики и типоморфных особенностей минералов.

Теоретическим вопросам спектроскопии редкоземельных элементов в различном валентном состоянии посвящены многие фундаментальные монографии и статьи [90, 226, 102]. Особенно много

данных имеется по спектрам двух- и трехзарядных TR-ионов в кристаллах, стеклах и растворах. Результаты экспериментального изучения и интерпретации их энергетических уровней в различных кристаллических полях, полученные за последнее время [8, 9, 55, 56, 64, 66, 67, 102, 226, 267, 268, 343, 467], позволяют рассмотреть сложную картину спектров лантаноидов в минералах с современных позиций.

В природных минералах в качестве центров люминесценции выступают почти все трехвалентные и многие двухвалентные редко-

Таблица 16. *Электронные конфигурации, валентность и энергетическое состояние редкоземельных элементов*

Порядковый номер	Обозначение	Название	Наблюдаемая валентность	Электронная конфигурация		Энергетическое состояние TR^{3+}	
				нейтрального атома	TR^{3+}	основное	первое излучательное
58	Ce	Церий	3,4	$4f^2 6s^2$	$4f$	$^2F_{5/2}$	$^2D_{3/2}$
59	Pr	Празеодим	3,4	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	$^3H_4$	$^1D_2$
60	Nd	Неодим	3	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2}$
61	Pm	Прометий	3	$4f^5 6s^2$	$4f^3$	$^5I_4$	—
62	Sm	Самарий	2,3	$4f^6 6s^2$	$4f^4$	$^6H_{5/2}$	$^4G_{5/2}$
63	Eu	Европий	2,3	$4f^7 6s^2$	$4f^5$	$^7F_0$	$^5D_0$
64	Gd	Гадолиний	3	$4f^7 5d 6s^2$	$4f^6$	$^8S_{7/2}$	$^6P_{7/2}$
65	Tb	Тербий	3,4	$4f^8 5d 6s^2$	$4f^7$	$^7F_6$	$^5D_4$
66	Dy	Диспрозий	2,3	$4f^{10} 6s^2$	$4f^8$	$^6H_{15/2}$	$^4F_{9/2}$
67	Ho	Гольмий	3	$4f^{11} 6s^2$	$4f^9$	$^5I_8$	$^5S_2$
68	Er	Эрбий	3	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{10}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{9/2}$
69	Tm	Тулий	2,3	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{11}$	$^3H_6$	$^1G_4/_2$
70	Vb	Иттербий	2,3	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	$^2F_{5/2}$
71	Lu	Лютеций	3	$4f^{14} 5d 6s^2$	$4f^{14}$		

земельные ионы (табл. 15). Экспериментально наблюдаемые спектры излучения TR^{2+} и TR^{3+} представляют собой совокупность полос и линий, расположенных в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Особенности спектра каждого индивидуального центра свечения объясняются характером электронных переходов и его взаимодействием с кристаллическим полем.

Линейчатые спектры обусловлены электронными переходами между энергетическими уровнями, возникающими в пределах $4f$-конфигурации (интерконфигурационные f-f-переходы, запрещенные по четности), хорошо защищенной от внешних влияний полностью заполненными внешними оболочками $5s^2 5p^6$. В спектрах трехвалентных редких земель весьма отчетливо проявляются закономерности, связанные с постепенным заполнением определенным числом электронов оболочки $4f^k$, начиная от Ce (один $4f$-электрон) и кончая Yb (тринадцать $4f$-электронов) (табл. 16). По мере увеличения k от единицы до семи число уровней с различными квантовыми числами J увеличивается, а при дальнейшем увели-

чении k — уменьшается. Для ионов с четным числом электронов J принимает целые значения ($J = 0, 1, 2, 3$ и т. д.). Для ионов с нечетным числом электронов $J = 1/2, 3/2, 5/2$ и т. д. Из-за большого мультиплетного расщепления уровни, принадлежащие различным термам, обычно смешиваются. Каждый из уровней (при $J \neq 0$) свободного иона TR^{3+} является вырожденным и может расщепляться во внешнем электростатическом поле, при этом кратность вырождения равна $2J + 1$.

Под действием кристаллического поля, создаваемого лигандным окружением иона, в кристаллической решетке всегда происходит понижение симметрии, в результате чего каждый первоначально вырожденный терм, характеризуемый определенным значением J и определенной четностью, расщепляется на несколько уровней, число которых определяется квантовым числом J и симметрией кристаллического поля. Взаимодействие ионов с защищенными $4f$-оболочками и кристаллической решетки сравнительно невелико, поэтому расщепление уровней кристаллическим полем намного меньше (порядка 10^2 $см^{-1}$), чем мультиплетное расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием (порядка 10^3 $см^{-1}$). Вследствие этого положение центров тяжести полос, наблюдаемых в спектрах, соответствует переходам между уровнями с разными J в свободных ионах TR, что позволяет при интерпретации спектров широко использовать схемы энергетических уровней свободных редкоземельных ионов. Однако следует заметить, что абсолютные значения взаимодействия ионов с кристаллическим полем для различных ионов различны: а) взаимодействие тем меньше, чем выше мультиплетность электронных состояний иона (минимальное для гадолиния, основное состояние которого октетное); б) взаимодействие убывает с возрастанием порядкового номера элемента в силу возрастания эффективного заряда ядра. В результате для ионов редких земель минимумы величины расщепления и ширины линий и максимум интенсивности люминесценции получаются в середине группы лантаноидов [90].

Одним их важных следствий влияния кристаллического поля на ионы TR является снятие запрета на интерконфигурационные f-f-переходы. Этот запрет, строго соблюдаемый в спектрах свободных ионов, ослабляется в кристаллах благодаря нецентросимметричным взаимодействиям, вызывающим смешивание состояний различной четности, что приводит к появлению довольно интенсивных линий ионов TR в спектрах кристаллов (силы осцилляторов порядка 10^{-5}— 10^{-6}).

Число подуровней расщепления определяется с помощью методов теории групп и зависит от симметрии поля (табл. 17) [102]. Различная симметрия кристаллического поля в разных соединениях определяет разное число линий тонкой структуры и их относительную интенсивность, обусловленную той или иной степенью нарушения правил отбора. До тех пор пока поле слабое, т. е. величина расщепления уровня мала по сравнению с расстояниями

ду уровнями в свободном ионе, напряженность поля опре-
ет лишь величину расщепления и не влияет на число подуров-
Поэтому при помещении иона в различные кристаллические
я наблюдается лишь незначительное смещение (порядка 10 —
см$^{-1}$) линий, обусловленных переходами между одними и теми
мультиплетными уровнями.
Так как число линий в спектре люминесценции иона TR почти
огда не совпадает с числом компонентов расщепления, теоре-
ски ожидаемым для данной симметрии поля, и во многих слу-

Таблица 17. *Расщепление мультиплетов ионов* TR^{3+} *в поле кристалла заданной симметрии*

	Локальная симметрия									Локальная симметрия	
$2J+1$	Кубическая (O_h, T_d, O, T_h, T)	Гексагональная (D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6)	Тригональная (D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3)	Тетрагональная (D_{1h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4)	Ромбическая (D_{2h}, C_{2v}, D_2)	Моноклинная (C_{2h}, C_s, C_2)	Триклинная (C_i, C_1)	J	$2J+1$	Кубическая (O_h, T_d, O, T_h, T)	Остальные более низкие типы
1	1	1	1	1	1	1	1	1/2	2	1	1
3	1	2	2	2	3	3	3	3/2	4	1	2
5	2	3	3	4	5	5	5	5/2	6	2	3
7	3	5	5	5	7	7	7	7/2	8	3	4
9	4	6	6	7	9	9	9	9/2	10	3	5
11	4	7	7	8	11	11	11	11/2	12	4	6
13	6	9	9	10	13	13	13	13/2	14	5	7
15	6	10	10	11	15	15	15	15/2	16	5	8
17	7	11	11	13	17	17	17	17/2	18	6	9

к появляются линии от структурно-неэквивалентных центров,
шифровка штарковской структуры и интерпретация спектров
злом — довольно трудная задача. Решению ее способствует
ение спектров возбуждения отдельных мультиплетов и линий
ирательное возбуждение люминесценции того или иного типа
тров в отдельную компоненту штарковской структуры спектра
ющения), характера температурной устойчивости линий,
ьтиплетной структуры спектров при различных способах воз-
дения, применение низких температур и приборов высокой
ешающей силы и т. д. Кроме того, при изучении люминесцен-
ионов в минералах немаловажную роль играет выбор наиболее

представительных образцов для исследования, так как одновременное вхождение в структуру минерала разнотипных редкоземельных ионов в различных концентрациях, способных образовывать еще по нескольку типов структурно-неэквивалентных центров (например, флюорит — кубические, тригональные, тетрагональные, ромбические центры TR^{3+}, обусловленные различием в способе компенсации заряда; апатит — TR_I^{3+} и TR_{II}^{3+} и т. п.), значительно усложняет спектр излучения.

Широкие полосы в спектрах поглощения и люминесценции ионов TR обусловлены электронными переходами между уровнями конфигураций $4f^k$ и смешанных $4f^{k-1}5d$, $4f^{k-1}6s$, $4f^{k-1}6p$ [268]. Так как переходы между ними разрешены по четности, интенсивность этих полос значительно превышает интенсивность линейчатых спектров (сила осциллятора $\sim 10^{-2}$— 10^{-3}, т. е. на три-четыре порядка больше, чем для f-f-переходов).

Вследствие того, что возбужденные уровни смешанных электронных конфигураций подвержены значительно большему влиянию со стороны кристаллического поля, для переходов $4f^k \rightleftarrows 4f^{k-1}5d$ характерны: 1) значительно большее смещение полос в различных кристаллических полях (порядка 100— 100 $см^{-1}$); 2) более сильно выраженная температурная зависимость интенсивности полос; 3) большое расщепление полос в кристаллическом поле — расщепление кристаллическим полем значительно превышает спин-орбитальное (порядка 12000—16000 $см^{-1}$), вследствие чего спектры переходов $4f \rightleftarrows 5d$ должны интерпретироваться в приближении сильного кристаллического поля.

Переходы такого рода характерны как для трех-, так и для двухвалентных редкоземельных ионов. Существенное различие между ними заключается в значительном различии энергий возбужденных электронных уровней $4f^{k-1}5d$-конфигураций, что проявляется в основном:

1) на спектральном положении полос излучения (для TR^{3+}-ионов полосы переходов $4f^k \rightleftarrows 4f^{k-1}5d$ смещены в далекую ультрафиолетовую область спектра; например, для $Ce^{3+} \sim 33000$ $см^{-1}$, $Yb^{3+} \sim 71000$ $см^{-1}$, $Eu^{2+} \sim 25000$ $см^{-1}$, $Yb^{2+} \sim 17000$ $см^{-1}$, $Sm^{2+} \sim$ ~ 14000 $см^{-1}$);

2) в различной термической стабильности полос (спектры люминесценции TR^{2+} более чувствительны к температурному тушению, например, полосы люминесценции $4f^k5d \rightarrow 4f^k$-переходов в Sm^{2+} и Yb^{2+} не наблюдаются уже при комнатной температуре). В общем термоустойчивость полос повышается при смещении максимума в сторону коротких волн;

3) в различии стоксовского сдвига. По сравнению с TR^{3+} для ионов TR^{2+} характерен больший сдвиг адиабатических потенциалов возбужденных $4f^k5d$-состояний по отношению к основному состоянию, что приводит соответственно к значительно большему стоксовскому сдвигу и, следовательно, большей полуширине полосы излучения (обычно порядка 1500 $см^{-1}$).

Наряду с широкими полосами в спектрах люминесценции некоторых двухвалентных ионов TR наблюдаются и узкие линии *f-f*-переходов, причем структура линейного спектра TR^{2+} аналогична структуре спектра изоэлектронного с ним иона TR^{3+}, что определяется качественно одинаковой схемой электронных уровней с несколько различными энергетическими расстояниями между ними. Последнее обусловливает общее смещение спектра *f-f*-переходов в TR^{2+} в длинноволновую сторону по сравнению со спектром TR^{3+} (например, спектры изоэлектронных ионов Sm^{2+} и Eu^{3+}).

При исследовании люминесценции природных минералов в связи с малыми концентрациями в них редкоземельных элементов особенно велика роль рентгеновского возбуждения, которое благодаря значительным плотностям и рекомбинационному характеру (примесные ионы возбуждаются в результате электронно-дырочной рекомбинации) позволяет наблюдать люминесценцию ионов TR^{3+} при концентрациях до 10^{-4}— 10^{-6}%. При рентгеновском возбуждении редкоземельные элементы в спектрах излучения ионных кристаллов обнаруживаются при следующих минимальных концентрациях (%): Ce^{3+}— $0{,}5 \cdot 10^{-6}$; Pr^{3+}— $0{,}5 \cdot 10^{-6}$; Nd^{3+}— $1{,}0 \times 10^{-6}$; Sm^{3+}— $0{,}5 \cdot 10^{-6}$; Eu^{3+}— $5 \cdot 10^{-6}$; Gd^{3+}— $5 \cdot 10^{-6}$; Tb^{3+}— $0{,}1 \cdot 10^{-6}$; Dy^{3+}— $0{,}1 \cdot 10^{-6}$; Ho^{3+}— $5{,}0 \cdot 10^{-5}$; Er^{3+}— $5 \cdot 10^{-6}$; Tm^{3+}— $5{,}0 \cdot 10^{-6}$; Yb^{3+}— $5{,}0 \cdot 10^{-5}$.

Анализ данных по эффективности рентгеновского возбуждения ионов TR^{3+} в разных кристаллах [5] показал, что центры различной структуры по эффективным сечениям захвата элементарных возбуждений можно разбить на три группы:

I Ce^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+};
II Eu^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+};
III Ho^{3+}, Yb^{3+}.

При этом сечения захвата для ионов каждой из групп практически равны между собой, но сильно отличаются от группы к группе (так, в группе I они приблизительно в 50 раз больше, чем в группе II). Если в кристалле в сравнимых концентрациях содержатся ионы I и II групп, то при рентгеновском (и катодном) возбуждении будут люминесцировать лишь ионы с большим сечением захвата. Это в значительной мере объясняет, почему в спектрах рентгенолюминесценции природных минералов наблюдаются главным образом полосы излучения Sm^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+} и Ce^{3+}.

Кроме того, при рентгеновском возбуждении можно наблюдать люминесценцию, соответствующую запрещенным переходам и переходам с более высоких энергетических уровней. И наконец, исследование структуры мультиплетных переходов при фото- и рентгеновозбуждении позволяет выявлять в минерале структурно-неэквивалентные центры однотипных ионов TR^{3+} (центры с различной компенсацией избыточного заряда; центры, занимающие

различные стуктурные позиции, и др.). При рентгеновском возбуждении в основном излучают ионы TR^{3+}, при фотовозбуждении — TR^{2+}.

В связи с тем, что люминесцентные свойства редкоземельных ионов детально исследовались во многих синтетических аналогах природных минералов (флюорите, шеелите, апатите и др.) и описаны во многих работах [8, 9, 55, 64, 67, 102, 164, 226, 264, 266, 267, 467, 468], рассмотрим лишь наиболее общие черты их люминесценции в природных соединениях.

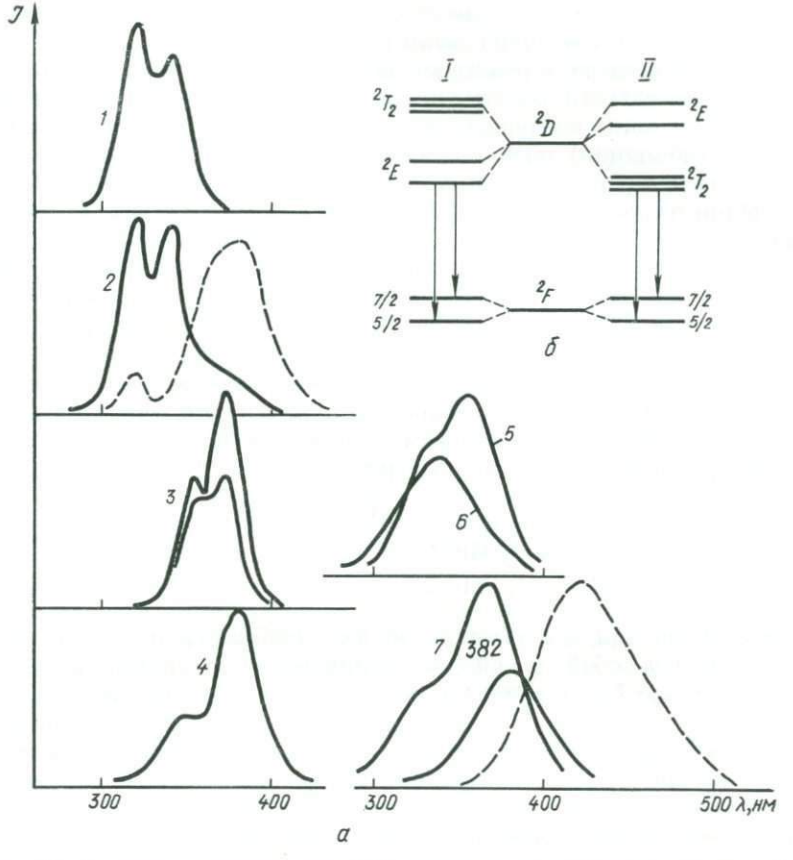


Рис. 37. Спектры люминесценции (*а*) и схема энергетических уровней (*б*) ионов Ce^{3+}:

1 — ангидрит, *2* — флюорит, *3* — апофиллит, *4* — датолит, *5* — апатит, *6* — плагиоклаз, *7* — кальцит; *I* — в поле кубической симметрии, *II* — в поле октаэдрической симметрии.

Церий (Ce^{3+}) чрезвычайно распространен в природных минералах. Обычно обнаруживается спектральным анализом уже при содержаниях 0,001%.

Ион Ce^{3+} является простейшим редкоземельным активатором, так как содержит в незамкнутой $4f$-оболочке лишь один электрон, в связи с чем дает довольно простой спектр, определяемый переходами $4f$-электрона в одно из наиболее низких возбужденных $5d$-состояний. Переход $4f \rightleftarrows 5d$ дает полосы поглощения и излучения в ультрафиолетовой области спектра. Спектр свободного иона Ce^{3+} определяется тремя термами: ^2F — основной, ^2D и ^2S — возбужденные ($^2F \rightarrow {}^2D = 51000$ см$^{-1}$, $^2F \rightarrow {}^2S = 87000$ см$^{-1}$) [228]. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет термы ^2F и ^2D на

Таблица 18. *Максимумы полос излучения ионов* Ce^{3+} *в минералах*

Минерал	λ_{max}, нм		Минерал	λ_{max}, нм	
	$^2D \rightarrow {}^2F_{5/2}$	$^2D \rightarrow {}^2F_{7/2}$		$^2D \rightarrow {}^2F_{5/2}$	$^2D \rightarrow {}^2F_{7/2}$
Ангидрит	320	340	Апатит	334	365
Флюорит	320	340	Плагиоклаз	335	355
Апофиллит	355	372	Кальцит	340	—
Датолит	350	380			

две пары уровней $^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$ и $^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$ с интервалами 2250 и 2500 см$^{-1}$ соответственно. В кристаллическом поле, создаваемом основной решеткой, состояния свободного иона церия испытывают дополнительное расщепление на ряд штарковских компонент. Дублетный характер полос люминесценции ионов Ce^{3+} в ультрафиолетовой области спектра объясняется излучательными переходами с самого нижнего штарковского уровня возбужденного ^2D-состояния на два уровня ^2F-состояния ($^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$), расстояния между ними 2000 см$^{-1}$ (рис. 37, табл. 19). Значительно более сильная зависимость величины расщепления ^2D-состояния (d-состояния) от параметров кристаллического поля и обращенный порядок его штарковских компонент в полях октаэдрической и кубической симметрии объясняют более сильную зависимость полос излучения Ce^{3+} от структурных особенностей кристаллической матрицы. Так, наблюдаемое экспериментально незначительное смещение полос в спектрах разных образцов одних и тех же минералов и перераспределение их интенсивностей связано с тем, что при гетеровалентном замещении $Ce^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ в решетке минерала образуется несколько типов структурно различных центров, отличающихся зарядовой компенсацией. Излучение Ce^{3+} в минералах характеризуется высокой термоустойчивостью. При рентгеновском возбуждении ультрафиолетовое свечение наблюдается даже при температурах 400—450°С. Следует, однако, заметить, что интенсивность полос люминесценции Ce^{3+} в большой степени зависит от концентрации других примесных ионов TR в образце, так как значительное перекрывание их полосами поглощения последних приводит к довольно эффективной передаче энергии

возбуждения $Ce^{3+} \rightarrow TR^{3+}$ (а также Mn^{2+} и Fe^{3+}), что устанавливается по появлению интенсивных полос Ce^{3+} в спектрах возбуждения.

Неодим (Nd^{3+}). В результате широкого применения трехвалентных ионов неодима в качестве активаторов лазерных кристаллов структура их электронных уровней в различных кристаллических полях изучена в настоящее время очень детально [102, 106, 152, 226]. Обычно в спектрах поглощения наблюдается несколько групп близко расположенных линий (среди которых выделяется группа в области $\lambda = 570 - 590$ нм), занимающих

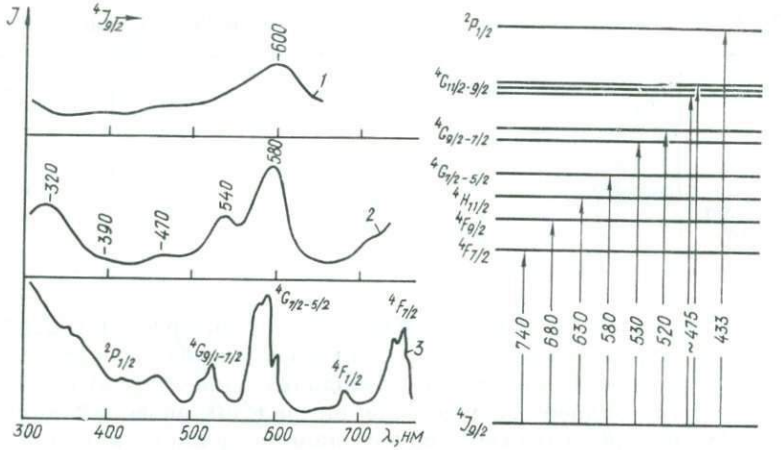


Рис. 38. Спектры возбуждения ИК-люминесценции флюорита (*1*) и апатита (*2*), спектр поглощения Nd^{3+} в апатите (*3*) и схема электронных переходов в ионе Nd^{3+}.

всю видимую область спектра и связанных с переходами электронов с основного уровня $^4I_{9/2}$ на различные мультиплетные уровни возбужденных состояний $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2,\,9/2}$, $^4G_{7/2,\,5/2}$, $^4P_{1/2}$ и др. (рис. 38). При возбуждении в этих полосах наблюдается люминесценция ионов Nd^{3+} в апатите, шеелите, флюорите и пирохлоре. Спектр излучения представлен серией линий в области $\lambda = 860 - 900$ нм (переход $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) и $\lambda \sim 1060$ нм (переход $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) (рис. 39). Для различных кристаллов мультиплетные переходы соответствующих групп отличаются величиной расщепления, что приводит к незначительному смещению линий по спектру. Изменение спектра в пределах одного мультиплетного перехода наблюдается даже для генетически различных образцов одного и того же минерала. Например, спектры люминесценции апатитов из кислых и щелочных пород (рис. 40 [27]) отличаются существенным перераспределением интенсивностей линий в пределах одного мультиплета ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), что в принципе позволяет сделать вывод о принадлежности их к различным, но структурно близким центрам излучения (например, $Nd^{3+}_{Ca\,I}$ — для апа-

титов из кислых пород, $Nd^{3+}_{Ca_I}$ — $Na^{+}_{Ca_I}$ — из щелочных пород). Однако, как будет показано ниже, на основании этих спектров нельзя делать вывод о вхождении ионов Nd^{3+} в различные структурные позиции кальция Ca^{2+}_{I} и Ca^{2+}_{II}.

Как показали исследования [226], в активированных Nd^{3+} фторапатитах в зависимости от условий роста наблюдаются различные оптические центры $Nd^{3+}_{Ca_{II}}$, $Nd^{3+}_{Ca_{II}}$ — O^{2-}_{F}, $Nd^{3+}_{Ca_I}$, концентрация которых определяется концентрацией в кристалле компенси-

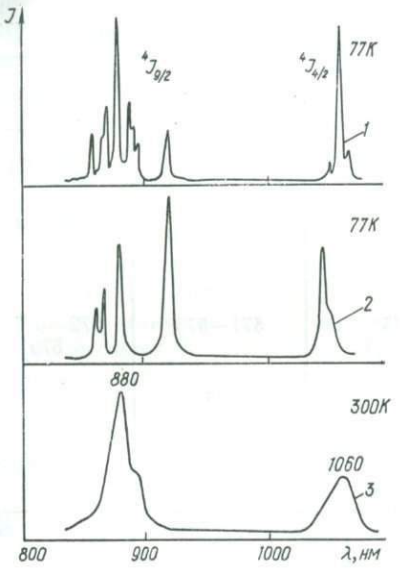


Рис. 39. Спектры люминесценции Nd^{3+} в природном апатите (*1*), флюорите (*2*) и пирохлоре (*3*).

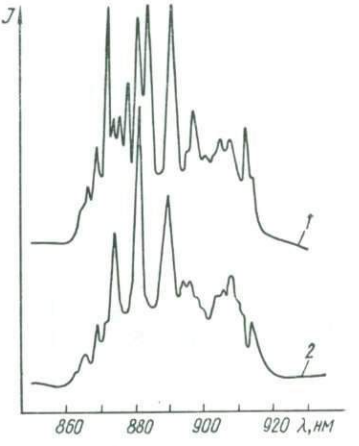


Рис. 40. Спектры люминесценции Nd^{3+} в апатитах из кислых (*1*) и щелочных (*2*) пород ($T = 77$ К) для перехода $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

рующих центров O^{2-}_{F-} и V^{+}_{F}. При этом положение штарковских компонентов уровней $Nd^{3+}_{Ca_I}$-центров (линии в области $\lambda = 870$ — 910 нм для переходов $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) существенно отличается от расположения компонент уровней $Nd^{3+}_{Ca_{II}}$-центров (область 915—945 нм), причем расщепление уровня $^4F_{3/2}$ для первых в шесть раз меньше расщепления этого уровня для вторых. Возможность замещения ионов Ca^{2+}_{I} во фторапатите связана с количеством вакансий фтора. Замещение трех непосредственно связанных с вакансией ионов Ca^{2+}_{II} на Nd^{3+} вследствие электростатического отталкивания V_{F-} и $Nd^{3+}_{Ca_{II}}$ энергетически гораздо менее выгодно, чем замещение других ионов Ca^{2+}_{II}, в результате чего при увеличении концентрации V_{F-} появляется возможность образования центров $Nd^{3+}_{Ca_I}$. В природных апатитах аналогично вакансиям фтора могут вести себя одновалентные ионы щелочных металлов.

В спектрах фотолюминесценции многих минералов, содержащих повышенные концентрации примесных редкоземельных ионов, Б. С. Горобец [73] наблюдал явление реабсорбции ионами Nd^{3+} излучения других центров ($W^{5+}V_0^{2+}$ и $Mo^{5+}V_0^{2+}$ — в минералах группы шеелита; TR^{2+}, TR^{3+} и Mn^{2+} — в апатитах; Mn^{2+} и молекулярных центров — в кальцитах; Yb^{2+} и Eu^{2+} — во флюоритах) в области электронных переходов $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (группа линий ~490 нм), $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$ (526 — 534 нм) и $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ (575—595 нм) (табл. 19).

Таблица 19. *Линии реабсорбции неодима в некоторых минералах* [73]

Электронный переход	Шеелит	Апатит	Кальцит	Флюорит
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	489	484 488	Не обн.	Не обн.
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$	526,5 527 530 533,5	526—527	» »	Оч. сл.
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$	**575** 578 580,5 **586** 586,5 590 593 595,5	**575** 581,5 **585 ± 1**	**571—573** **584**	572—575,5 579

Примечание. Полужирным шрифтом выделены сильные аналитические линии Оч. сл.— очень слабые.

Самарий (Sm^{2+}, Sm^{3+})— самый распространенный редкоземельный элемент, выступающий в качестве активатора люминесценции природных минералов, в которых чаще всего наблюдается излучение Sm^{3+} и значительно реже Sm^{2+} (табл. 15). Различия в электронной структуре ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} обусловливают разные люминесцентные свойства активированных ими кристаллов. Во-первых, спектры излучения Sm^{3+} характеризуются полосами электронных переходов между энергетическими уровнями $4f^5$-конфигурации и имеют довольно сложную структуру, в то время как в спектрах Sm^{2+} наблюдаются и широкие полосы переходов $4f^{k-1}\,5d \rightarrow 4f^k$, и линии излучения переходов $4f$ — $4f$, поддающиеся относительно простой интерпретации. Во-вторых, наблюдается общий сдвиг спектра излучения Sm^{2+} по отношению к спектру Sm^{3+} в область длинных волн, что свидетельствует о значительном понижении энергии уровней $4f^k$— и $4f^{k-1}5d$-конфигураций. В-третьих, линейчатый спектр излучения Sm^{3+} имеет достаточно высокую термическую стабильность, в то время как люминесценция Sm^{2+} во многих кристаллах тушится уже при комнатной

температуре. К этому следует добавить, что трехвалентное состояние самария в минералах является термически устойчивым, ионы Sm^{2+} меняют свою валентность при прокалке кристаллов до температуры 500—600° С.

Двухвалентный самарий. Являясь эффективным активатором лазерных кристаллов, Sm^{2+} был предметом многочисленных исследований, в связи с чем его спектроскопические свойства, в том числе и люминесценция, в соединениях различного состава изучены с высокой степенью детальности [50, 67, 146, 268, 327, 369, 457, 513].

Как уже указывалось, спектр излучения Sm^{2+} в кристаллах состоит из двух частей: 1) широкой полосы, обусловленной электронными переходами $4f5d \rightarrow 4f$ и располагающейся в зависимости от основания с коротковолновой (ангидрит) или длинноволновой (флюорит) стороны от линейчатого спектра; 2) линейчатого спектра, характеризующегося переходами $4f \rightarrow 4f$ с мультиплетных уровней возбужденного состояния $^5D_{j'}$ на различные мультиплетные уровни основного состояния ^7F_j (основной уровень $^7F_0$). Уровни основного ^7F_j и возбужденного $^5D_{j'}$ мультиплетов характеризуются возрастанием j:$j = 0, 1, 2 \ldots 6$; $j' = 0, 1, 2, 3, 4$ [90]. Поскольку максимальное число штарковских компонент уровня j не превышает $2j + 1$, структура линий в спектре люминесценции при переходе с $^5D_0$-уровня отличается относительной простотой. Как указывалось выше, электрические дипольные переходы между энергетическими состояниями свободных редкоземельных ионов, принадлежащих к одной $4f^k$-конфигурации, запрещены по четности. При внедрении свободного иона в кристаллическую решетку электронные состояния, относящиеся к разным по четности конфигурациям, могут смешиваться под действием кристаллического поля. Причем смешивание состояний противоположной четности возможно только в кристаллических полях без центра инверсии, когда нечетная часть потенциала отлична от нуля.

Как показали расчеты [66], в спектрах люминесценции ионов Sm^{2+} и изоэлектронных с ними ионов Eu^{3+} (одинаковые электронная конфигурация $4f^6$ и система электронных уровней) возможны и электрические дипольные, и магнитные дипольные переходы. При этом, если к появлению электрических дипольных переходов приводит примешивание состояний возбужденных $4f^{k-1}5d$-конфигураций к состояниям f^k-конфигурации, то к появлению магнитных дипольных переходов, запрещенных между уровнями $^5D_{j'}$ и ^7F_j (так как $\Delta L = 1$ и $\Delta S = 1$ [90]), приводит смешивание ^7F и ^5D мультиплетов, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием. Характер излучательных переходов $5D_{j'} \rightarrow {}^7F_j$ показан в табл. 20.

Смешивание состояний с четными и нечетными значениями квантовых чисел J приводит к появлению запрещенных правилами отбора по J электрических дипольных переходов:

$$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0;\ {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1;\ {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3;\ {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5.$$

Наиболее существенный «заем» интенсивностей для этих переходов следует ожидать от наиболее интенсивных электрических дипольных переходов: $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (для $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (для $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (для $^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$).

Второе важное следствие взаимодействия кристаллического поля с ионом Sm^{2+} (а соответственно и с Eu^{3+})— снятие вырождения мультиплетных уровней, характер которого определяется симметрией поля. Как показано в табл. 21, количество компонент, на которые распадаются уровни с целочисленным J в классах

Таблица 20. *Характер излучения переходов* $^5D_j \rightarrow {}^7F_j$.

Уровни	$^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$	$^5D_3$
$^7F_0$	—	МД	ЭД	ЭД
$^7F_1$	МД	ЭД $\gg$ МД	МД, ЭД	ЭД
$^7F_2$	ЭД	МД $\gg$ ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД
$^7F_3$	—	ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД
$^7F_4$	ЭД	ЭД	ЭД	МД, ЭД
$^7F_5$	—	ЭД	ЭД	ЭД
$^7F_6$	ЭД	ЭД	ЭД	ЭД

Примечание. МД — магнитные дипольные переходы, ЭД — электрические дипольные.

Таблица 21. *Количество компонент расщепления энергетических уровней с целочисленным J в различных классах симметрии*

Симметрия	J						
	0	1	2	3	4	5	6
Кубическая	1	1	2	3	4	4	6
Гексагональная	1	2	3	5	6	7	9
Тетрагональная	1	2	4	5	7	8	10
Более низкая	1	3	5	7	9	11	13

кубической (O_h, O, T_d, T_h, T), гексагональной (D_{6h}, D_6, D_{2h}, C_{6v}, C_{6h}, C_6, C_{3h}, D_3, D_{3d}, C_{3v}, S_6, C_3), тетрагональной (D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4) и более низкой (D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_2, C_s, S_2, C_1) симметрии, неодинаково, что позволяет использовать ионы Sm^{2+} в качестве зондов для получения ценной информации о ближайшем окружении центрального иона в комплексе и о принадлежности его координационного полиэдра к определенному типу симметрии. Наиболее простыми и удобными для интерпретации спектров люминесценции являются следующие переходы: магнитные дипольные ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$) и электрические дипольные ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

Следует, однако, учитывать, что в спектрах может наблюдаться меньшее число штарковских компонент, чем ожидается для дан-

ной симметрии; это обусловлено правилами запрета. Так, в работе [66] было показано, что если кристаллическое поле характеризуется осью симметрии третьего порядка, то переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ обусловливает спектр, состоящий из двух интенсивных и одной слабой компонент, а переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ — спектр из двух компонент с соотношением интенсивностей 2 : 1. Такая картина расщепления может соответствовать октаэдрическому окружению иона Sm^{2+} (Eu^{3+}) шестью ионами кислорода с симметрией D_3. В случае тетрагональной симметрии C_{4v} в электродипольном переходе $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

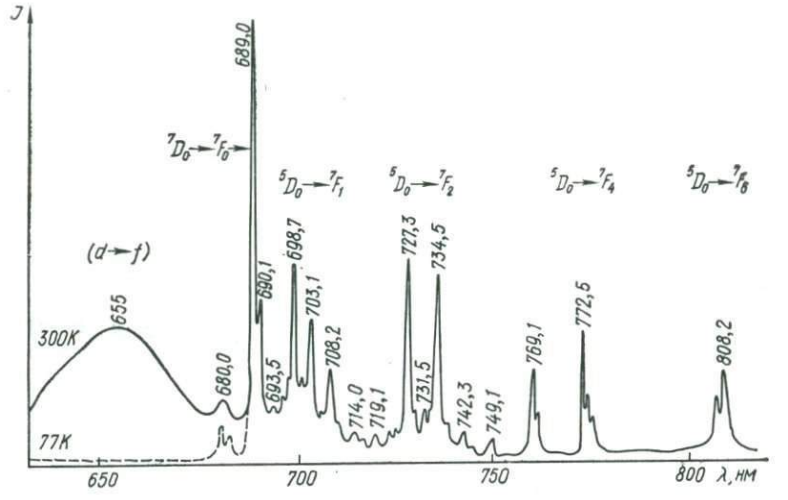


Рис. 41. Спектр фотолюминесценции Sm^{2+} в природном ангидрите.

вместо теоретически ожидаемых четырех (табл. 21) появляются только две интенсивные компоненты. При наличии оси симметрии второго порядка в комплексе переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ может состоять из четырех или пяти компонент, причем интенсивными будут лишь две из них; переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ — из трех компонент. С другой стороны, число линий может увеличиваться из-за того, что в кристалле образуется несколько типов центров одного и того же редкоземельного иона, или в результате появления электронно-колебательных переходов [64, 66]. При этом особенно важную роль играет синглетный переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, который в кристаллических полях всех классов симметрий должен давать одну линию в спектре люминесценции. В случае сложной структуры перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ вибронные полосы, связанные с колебаниями лигандов, довольно легко отличить от линий разнотипных центров по характерному изменению интенсивности отдельных линий с изменением температуры. При комнатной температуре в электронно-колебательном спектре наблюдается как стоксова, так и антистоксова системы полос, расположенные симметрично относительно

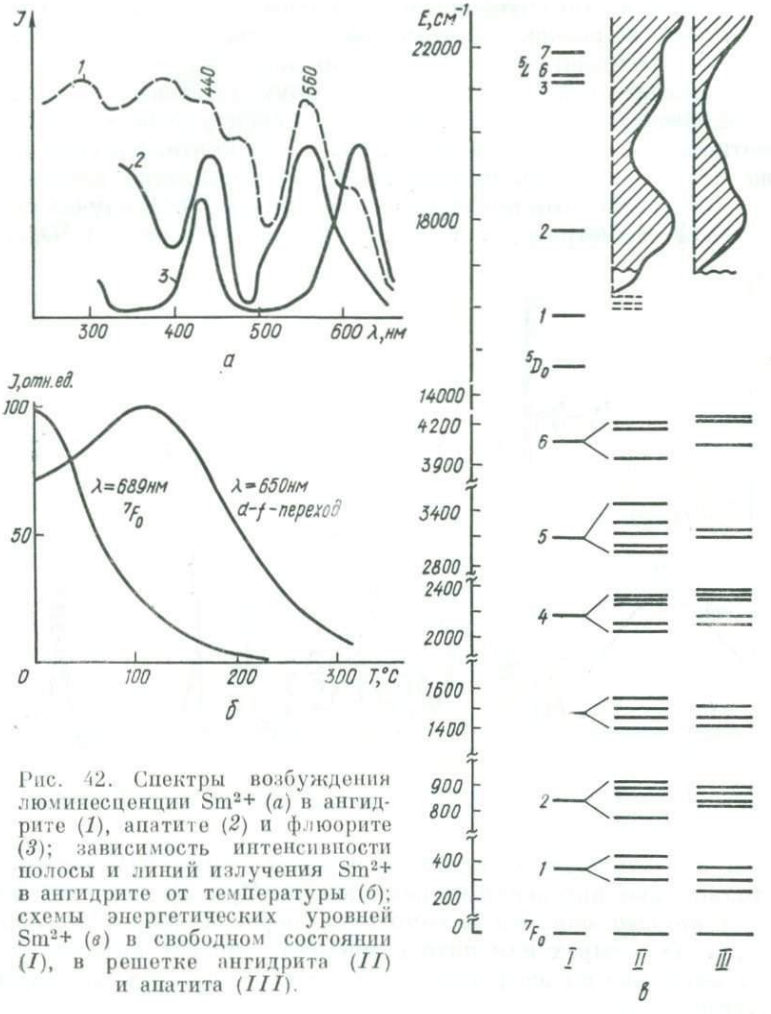


Рис. 42. Спектры возбуждения люминесценции Sm^{2+} (*а*) в ангидрите (*1*), апатите (*2*) и флюорите (*3*); зависимость интенсивности полосы и линий излучения Sm^{2+} в ангидрите от температуры (*б*); схемы энергетических уровней Sm^{2+} (*в*) в свободном состоянии (*I*), в решетке ангидрита (*II*) и апатита (*III*).

линии чисто электронного перехода. При понижении температуры антистоксова полоса обычно исчезает.

Как уже отмечалось, при наличии четкой структуры в спектрах люминесценции ионов с $4f^6$-электронной конфигурацией и отсутствием перекрывания широких полос переходов $4f^k{-}15d$ с узкими линиями переходов $4f$-$4f$ интерпретация последних не представляет значительных трудностей, поскольку кристаллическое поле является лишь возмущением в гамильтониане свободного редкоземельного иона, имеющего сферическую симметрию. Поэтому наблюдается сходство в расположении J-уровней свободных ионов и центров тяжести этих уровней в кристалле.

Люминесценция ионов Sm^{2+} красного цвета характерна для минералов, в которых эти ионы могут образовывать довольно стабильные в термическом отношении центры; в частности, для ангидрита [50, 243], апатита [233, 252] и флюорита [194, 261, 262]. При этом структура спектра излучения (возможны как группы узких линий, соответствующих *f-f*-переходам, так и широкие полосы *d-f*-переходов) существенным образом зависит от кристаллохимических особенностей минерала и от температуры, при которой происходит возбуждение. Так, спектр фотолюминесценции

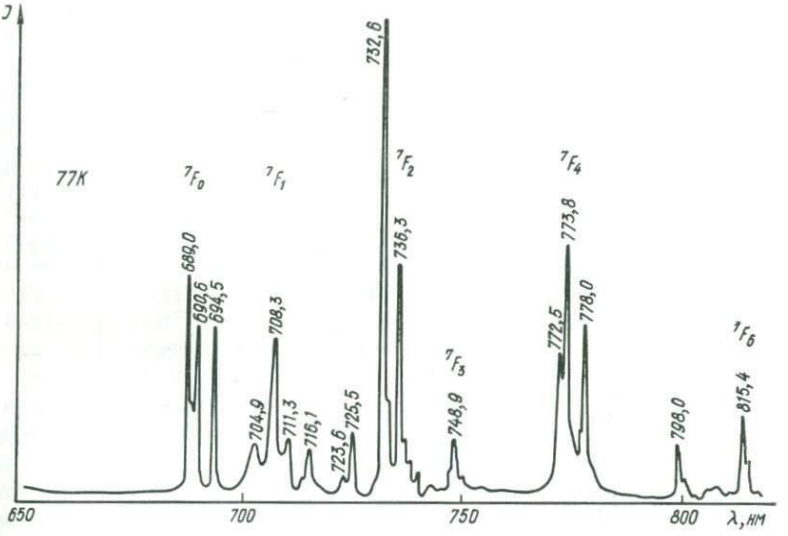


Рис. 43. Спектр фотолюминесценции Sm^{2+} в природном апатите.

природного ангидрита (рис. 41), состоящий при комнатной температуре из широкой полосы с $\lambda_{max} = 655$ нм и серии узких линий в области $\lambda = 680 — 810$ нм, при понижении температуры до 77 К существенно изменяется: широкая полоса полностью «вымораживается», а интенсивность линейчатого спектра резко возрастает. Исследования температурной зависимости люминесценции показали (рис. 42), что интенсивность полосы $d \rightarrow f$ возрастает до 100—120° С, а затем быстро тушатся и полосы, и линии. Полное тушение люминесценции Sm^{2+} в ангидрите происходит при температуре приблизительно 300° С. Охлаждение после полного тушения до комнатной температуры возвращает прежнюю люминесценцию, однако с несколько ослабленной интенсивностью линий Sm^{2+} относительно линий Sm^{3+} [250].

Люминесценция Sm^{2+} в природном апатите наблюдается лишь при температуре жидкого азота (рис. 43).

Как показали измерения спектров возбуждения (см. рис. 42), области максимального возбуждения люминесценции Sm^{2+} в ангидрите и апатите совпадают с полосами поглощения как по распре-

делению интенсивности, так и по спектральному положению. В спектрах излучения наблюдаются электронные переходы с возбужденного уровня $^5D_0$ на все мультиплетные уровни основного состояния ^7F_j (табл. 22).

Анализ спектров люминесценции Sm^{2+} в апатите и ангидрите, основанный на результатах работ [50, 66, 369, 513], позволяет сделать следующие выводы:

1. Аномально высокая интенсивность переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ свидетельствует об отсутствии центра инверсии в структурном поло-

Таблица 22. *Линии в спектрах люминесценции ионов* Sm^{2+} ($T = 77$ К), нм

Переход	Апатит	Ангидрит	Переход	Апатит	Ангидрит
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	689,0	**689,0**	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	741,6	742,3
	690,6	690,1		744,8	749,1
	694,5	693,5		748,9	—
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	704,0	698,7	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	772,5	769,1
	708,3	699,8		773,8	770,7
	711,3	703,1		777,8	772,5
	716,1	707,0		778,0	773,3
	—	708,2	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	798,0	—
$^5D_0 - {}^7F_2$	723,6	722,4		799,2	—
	725,5	723,2	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	803,6	804,0
	732,6	**727,3**		804,8	808,2
	733,4	731,5		810,0	
	736,3	**734,5**		815,4	
	737,1	783,4		816,3	
	738,3				

Примечание. Полужирным шрифтом выделены сильные линии.

жении Sm^{2+}, что приводит к значительному смешиванию состояний с четными и нечетными квантовыми числами, в результате чего эти переходы становятся «вынужденными» электрическими дипольными.

2. Наличие в спектре ангидрита трех компонент перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и четырех компонент (две из которых обладают особенно большой интенсивностью) перехода $^5D_0 - {}^7F_2$ свидетельствует о ромбической симметрии внутрикристаллического поля Sm^{2+}, что соответствует структурному положению Ca^{2+} без существенных локальных искажений.

3. Наличие аномально большого числа штарковских компонент переходов с $^5D_0$-уровня на уровни ^7F_j-мультиплета (в частности $^5D_0 - {}^7F_0$) в спектрах люминесценции ангидрита и, в особенности, апатита (см. рис. 41, 42) свидетельствует о существовании нескольких центров люминесценции Sm^{2+} в их структурах. Изучение температурной зависимости спектров показало, что появление дополнительных линий не связано с наложением на чисто электронные

переходы колебаний лигандов. Поляризационные измерения в природном апатите (рис. 44) позволили выявить два типа спектров излучения, соответствующие двум типам центров Sm^{2+} с различным распределением интенсивностей электронных переходов с уровня $^5D_0$ на штарковские компоненты уровней $^7F_1$, $^7F_2$ и $^7F_4$. Такое распределение интенсивностей соответствует, как показали расчеты для изоэлектронных ионов Eu^{3+} [66], центрам Sm^{2+} с локальной симметрией поля не ниже C_3, что отвечает истинной симметрии CaO_9-полиэдра (симметрия полиэдра CaO_6F — C_s). Этот вывод об изоморфном замещении $Sm^{2+} \rightarrow Ca_I^{2+}$ находится в согласии с результатами исследования термической стабильности центров Sm^{2+} в апатите. Длительная прокалка апатита (при температурах 800—900° С), приводящая к термоокислению $Sm^{2+} - \bar{e} \rightarrow Sm^{3+}$ (что отчетливо фиксируется по спектру излучения), и последующее возбуждение прокаленных образцов рентгеновскими лучами практически не изменяют структуру спектра и распределение интенсивностей линий, что свидетельствует об отсутствии в ближайшем окружении центров Sm^{2+} ионов F^-, которые обычно замещаются при прокалке образцов апатита в открытом тигле ионами O^{2-}.

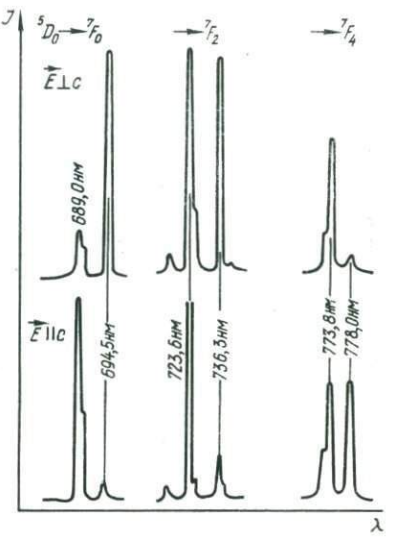


Рис. 44. Спектры поляризованной люминесценции Sm^{2+} в апатите.

Спектроскопические свойства ионов Sm^{2+} во флюорите изучены с высокой степенью детальности, так как CaF_2— Sm^{2+}— первые из активированных кристаллов, на которых был осуществлен лазерный переход [67, 102].

Первые сообщения о люминесценции Sm^{2+} в природном флюорите принадлежат К. Пшибраму [194], в дальнейшем спектры излучения Sm^{2+} были более детально изучены П. П. Феофиловым [261, 262].

Ионы Sm^{2+} во флюорите в видимой области спектра при комнатной температуре дают две широкие полосы поглощения в области $\lambda = 420$ и 625 нм, обусловливая зеленую окраску природных кристаллов. В этих полосах возбуждается красная люминесценция, спектр которой при комнатной температуре состоит из широкой малоинтенсивной полосы в области 670—800 нм. При понижении температуры наряду с ростом интенсивности широкой полосы излучения в спектре появляется несколько узких линий (690; 702,5; 708,5; 724; 726; 729 нм), расположенных на коротковолновом крыле полосы 735 нм (рис. 45).

Спектр фотолюминесценции Sm^{2+} во флюорите не поддается такой простой интерпретации, как рассмотренные спектры ангидрита и апатита. Широкая зона энергетических состояний $4f5d$-конфигурации перекрывается с уровнями ^5D_j-мультиплета конфигурации $4f$, в связи с чем самым нижним возбужденным уровнем оказывается уровень смешанной конфигурации [67]. Возбуждение кристалла флюорита в полосе $\sim$ 625 нм (переход $1 \rightarrow 3$) (рис. 45) соответствует разрешенному переходу между уровнями $4f$- и $4f5d$-конфигураций (сила осциллятора $\sim 0{,}6\, f \cdot 10^{-4}$ [268]). Переход $3 \rightarrow 2$ безызлучательный. Люминесценция обусловлена электронным переходом $2 \rightarrow 1$, который интерпретируется как переход между самым нижним уровнем смешанной $4f5d$-конфигурации и уровнем $^7F_1$ «чистой» $4f$-конфигурации. Эти переходы участвуют в генерации лазерного излучения в кристаллах CaF_2-Sm^{2+} с $\nu = 14118$ см^1. В кристаллах природного и синтетического флюорита устойчивы только кубические центры Sm^{2+}. Высокотемпературная прокалка образцов, приводящая к образованию центров Sm^{2+}—O_F^{2-}, полностью гасит люминесценцию ионов Sm^{2+}.

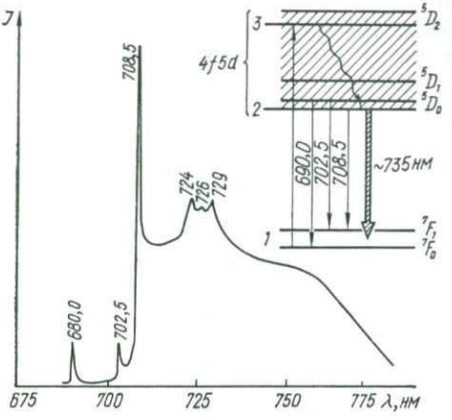


Рис. 45. Спектры фотолюминесценции Sm^{2+} в бирюзово-зеленом флюорите (Памир) и схема электронных переходов в ионе Sm^{2+}.

Трехвалентный самарий. Люминесцентные свойства ионов трехвалентного самария в минералах мало чем отличаются от свойств активированных кристаллов [67, 71, 146, 181, 229, 267, 467, 468]. Спектры излучения при различном возбуждении (фото, катодном, рентгеновском) изучены у многих природных соединений [26, 155, 192, 233, 237, 243, 256], в том числе и у некоторых карбонатов (кальцита, арагонита) и силикатов (лейкофанита, эденита).

В спектрах всех природных минералов (за исключением, пожалуй, карбонатов) наблюдаются три группы линий в области 550—560, 590—610 и 630—650 нм (рис. 46, 47), каждая из которых при температуре 77 К включает в зависимости от типа соединения от одной до 10—15 компонент. Наиболее простые спектры ионов Sm^{3+} в ангидрите, кальците, арагоните, эдените и лейкофаните.

Как известно [90], ионы Sm^{3+} (электронная конфигурация — $4f^5$, основное состояние — ^6H_j) при обычном возбуждении характеризуются только одним возбужденным состоянием $^4G_{5/2}$, с которого происходят излучательные переходы на штарковские компоненты расщепления уровней основного мультиплетного терма.

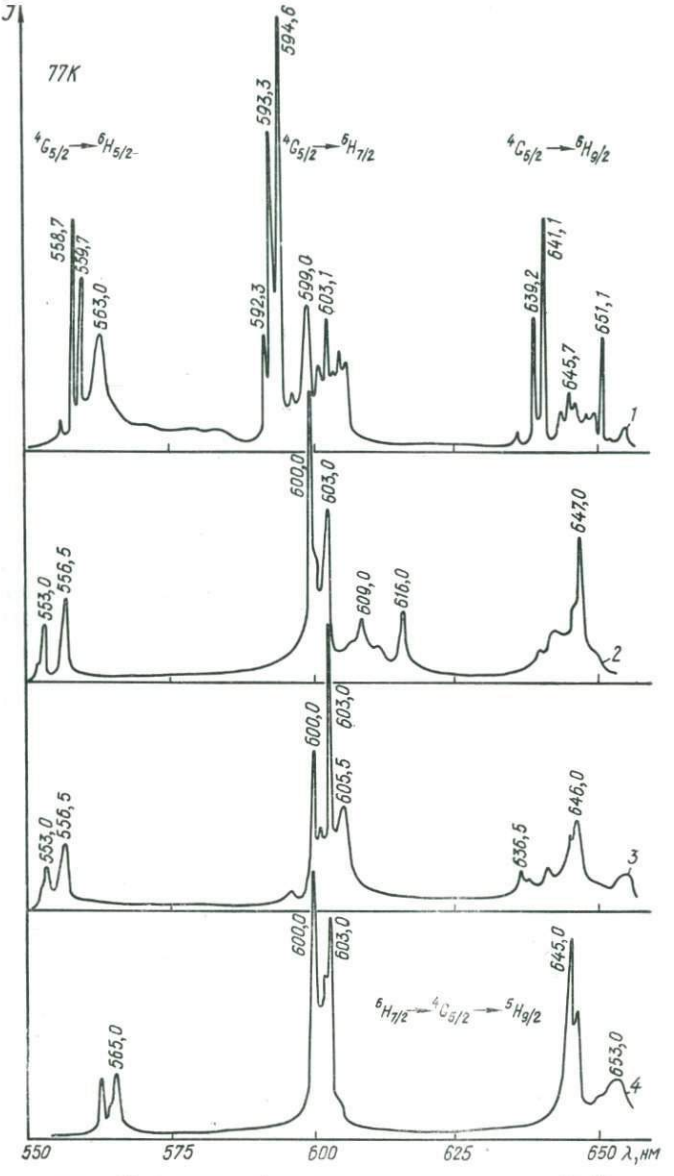


Рис. 46. Спектры фотолюминесценции ионов Sm^{3+}:
1 — апатит, *2* — эденит, *3* — лейкофанит, *4* — ангидрит.

Этим и определяется сходство спектров люминесценции Sm^{3+} в синтетических и природных соединениях. Наблюдаемые в видимой области спектра три группы линий связаны с электронными переходами с нижнего уровня возбужденного состояния $^4G_{5/2}$ на рас-

щепленные кристаллическим полем уровни $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$ и $^6H_{9/2}$ (рис. 48). Из общего сложного спектра люминесценции содержащих TR минералов линии Sm^{3+} были выделены путем избирательного возбуждения люминесценции различных центров в отдельную компоненту штарковской структуры спектра. Полученные таким образом спектры возбуждения (рис. 48) показывают почти полное совпадение полос поглощения Sm^{3+} в различных минералах. Изучение этих спектров позволило отнести к Sm^{3+} группы линий 541, 548 нм и 590, 595 нм в спектре излучения кальцита, а также 604, 640 и 660 нм в спектре арагонита. Положение линий излучения в спектре флюорита соответствует типу I — центр Sm^{3+}— O_F^{2-} [229]. Различие в структурах отдельных мультиплетов (положение и количество линий в группах, их относительная интенсивность) свидетельствует о значительном различии кристаллических полей, в которых находятся ионы Sm^{3+}, несмотря на одинаковые во всех случаях изоморфные замещения $Sm^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$, что проявляется в основном в различии локальной симметрии и расстояния Sm^{3+}— L. Кроме того, большое количество линий в спектрах некоторых минералов, значительно превышающее теоретически ожидаемое для данного типа симметрии поля (см. табл. 17), например, десять вместо четырех для перехода $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ и одиннадцать вместо пяти для перехода $^4G_{5/2}$— $^6H_{7/2}$ в спектре апатита; такая же картина для шеелита (табл. 23) свидетельствует о многотипности центров Sm^{3+} в этих соединениях. Поскольку в случае апатита, как будет показано ниже, это не связано с вхождением Sm^{3+} в разные структурные позиции кальция (Ca_I и Ca_{II}), можно предположить, что при образовании центров значительную роль играют примеси щелочных металлов, выступающие в ка-

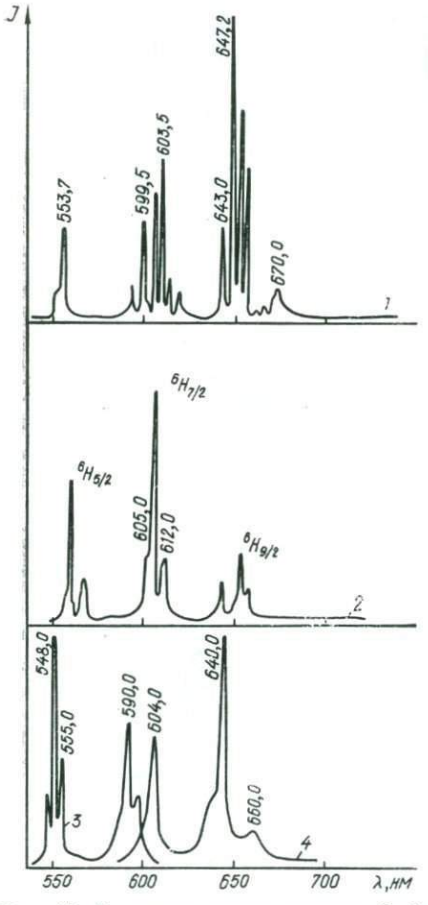


Рис. 47. Спектры люминесценции Sm^{3+} ($T = 77$ К):

1 — природный шеелит, *2* — флюорит, *3* — кальцит, *4* — арагонит.

честве компенсаторов избыточного положительного заряда. Не исключена, конечно, возможность образования парных и более сложных центров, относительная концентрация которых должна расти пропорционально содержанию активатора. При переходе от образцов апатита, бедных редкими землями, к образцам с повышенным содержанием TR-ионов действительно структура спектра несколько усложняется. В частности, при концентрации $Sm^{3+} \sim 0{,}05\%$ в структуре спектра (переход $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$) наблюдается лишь не-

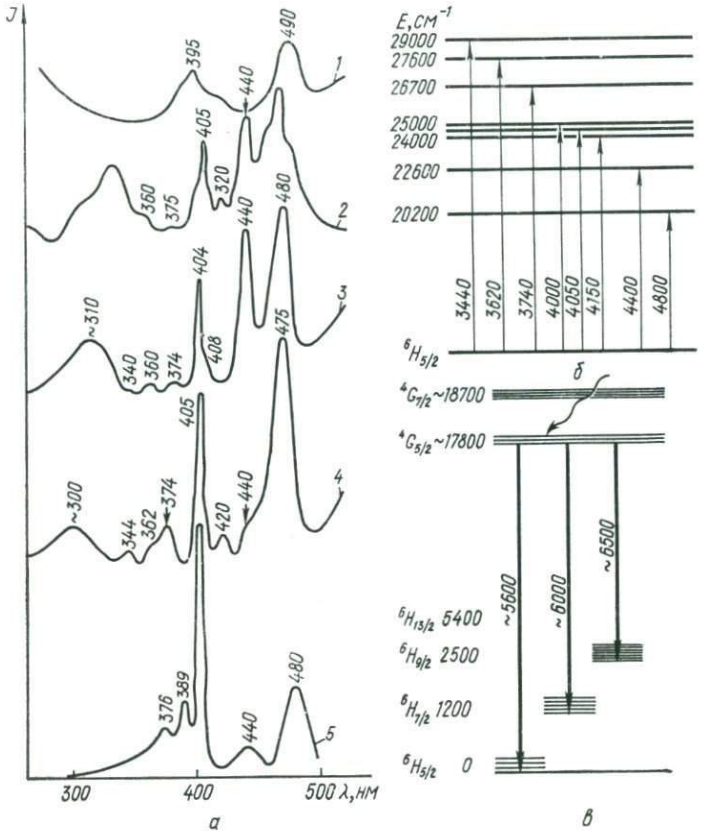


Рис. 48. Спектры возбуждения люминесценции Sm^{3+} в минералах (*а*), схема электронных переходов при поглощении (*б*) и излучении (*в*) ($T = 77$ К):

1 — эдинит, *2* — лейкофанит, *3* — апатит, *4* — ангидрит, *5* — арагонит.

сколько линий в области 600 — 605 нм, в то время как при содержаниях 0,3—0,5% Sm^{3+} спектр имеет вид, показанный на рис. 46.

Полосы излучения Sm^{3+} во всех минералах характеризуются высокой температурной устойчивостью, что обусловливает широ-

кое участие этих ионов в качестве центров излучения в процессах термовысвечивания. При длительном рентгено- или γ-облучении многих кристаллов апатита, ангидрита и других минералов происходит значительное уменьшение интенсивностей линий излучения Sm^{3+} вплоть до полного их исчезновения в спектрах ангидрита. Параллельно значительно возрастает интенсивность излучения Sm^{2+}. Обратный переход наблюдается после прокаливания возбужденных образцов при температуре 550—600° С в течение нескольких минут. Такой процесс валентных превращений характерен лишь для высокосимметричных (соответствующих истинной симметрии катионного положения в кристалле без каких-либо искажений) центров Sm^{3+}.

Европий (Eu^{2+}, Eu^{3+}). Европий в природных минералах встречается в двух валентных состояниях — Eu^{2+} и Eu^{3+}. Люминесцентные свойства Eu^{2+} наиболее изучены в природных флюоритах [52, 195, 261], в которых он обусловливает характерное свечение голубого цвета. Х. Хаберланд [372] объяснил голубую люминесценцию некоторых полевых шпатов центрами Eu^{2+} и впоследствии подтвердил это при синтезе аналогичных силикатов, активированных европием. Путем сравнения с синтетическими аналогами доказана также связь с ионами Eu^{2+} полосы с $\lambda_{max} = 460$ нм в спектрах фотолюминесценции природных апатитов [71, 192].

Несмотря на очень широкое распространение ионов Eu^{3+} как активаторов люминесценции кристаллов, стекол, растворов и других соединений, для минералов известны лишь отрывочные сведения о их люминесценции. Отдельные линии излучения центров Eu^{3+} были установлены в спектрах люминесценции флюорита, ангидрита и шеелита [74, 155, 243, 248].

Таблица 23. *Линии в спектрах люминесценции* Sm^{3+} (нм)

Минерал	Пространственная группа	Симметрия положения катиона	КЧ	Среднее расстояние TR—L, Å
Флюорит	$O_h^6 - Fm3m$	C_3	8	2,36
Кальцит	$D_{3h}^6 - R\bar{3}c$	C_3	6	2,37
Арагонит	$D_{2h}^{16} - Pmch$	C_2	9	2,49
Ангидрит	$D_{2h}^{17} - Cmcm$	C_{2v}	8	2,46
Апатит	$C_{6h}^2 - P6_3/m$	C_3	9	2,61
Шеелит	$C_{4h}^6 - I41/a$	S_4	8	2,46
Лейкофанит	$D_2^4 - P2_12_12_1$	C_{2v}	8	~2,50(?)
Эденит	$C_{2h}^3 - C2/m$	C_{2v}	8	~250

Двухвалентный европий. Электронная конфигурация — $4f^7$, основное состояние — $^8S_{7/2}$. Всесторонние и систематические исследования спектроскопических свойств двухвалентного европия в кристаллах были выполнены П. П. Феофиловым [268], впервые показавшим, что в поглощении и люминесценции осуществляются электронные переходы между основным состоянием $^8S_{7/2}$ и термами смешанной $4f^65d$-конфигурации, разрешенные правилом Лаппорта ($\Delta l = -1$, четность состояний различна), в связи с чем люминесценция Eu^{2+} в природных минералах наблюдается даже при очень низких концентрациях его.

В спектрах фотолюминесценции минералов излучение Eu^{2+} представлено одной интенсивной полосой с полушириной около 40—50 нм, положение максимума которой зависит от кристаллохимических особенностей соединения. Наиболее коротковолновым является излучение в ангидрите и баритоцелестине ($\lambda_{max} =$ $= 385$ нм), наиболее длинноволновым — в апатите ($\lambda_{max} = 460$ нм) (рис. 49). В случае флюорита при понижении температуры наблюдаются резкие изменения в спектре излучения: при 77 К появляется интенсивная узкая линия 413 нм, а широкая полоса раздваивается на две $\lambda_{max} = 422$ нм и $\lambda_{max} = 427$ нм.

Значительное смещение максимума полосы Eu^{2+} в спектрах различных минералов связано с сильным влиянием кристаллического поля на энергетические уровни, участвующие в излучательных переходах. Так как основное состояние $^8S_{7/2}$ слабо взаимодействует с кристаллическим полем, различие в положении полос излучения объясняется значительным влиянием поля на $5d$-состояния, для которых величина кристаллического расщепления существенно превышает спин-орбитальное ($\sim 1{,}2$—$1{,}6 \cdot 10^3$ см$^{-1}$) [268],

и некоторые структурные параметры минералов

Переход		
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$
553, 571	606, 609, 617, 620	651, 662, 670
541, 548, 555	590, 595	—
—	604	640, 660
563, 565	600, 602, 603	640, 641, 646, 653
557, 559, 560, 563	592, 593, 595, 597, 599, 601, 603, 605, 606	637, 639, 641, 644, 646, 647, 649, 650, 651, 655
552, 554	588, 596, 599, 605, 608	643, 647, 649, 651, 656
553, 557	600, 601, 603, 606	637, 641, 645, 646
553, 557	600, 601, 603, 609	640, 642, 647

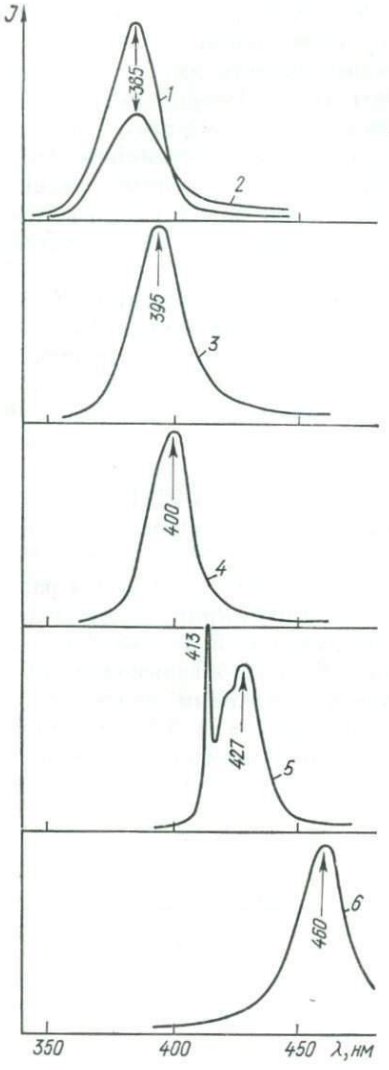


Рис. 49. Спектры фотолюминесценции ионов Eu^{2+}:
1 — ангидрит, *2* — баритоцелестин, *3* — лейкофанит, *4* — олигоклаз, *5* — флюорит, *6* — апатит.

вследствие чего с увеличением среднего расстояния (r) Eu^{2+}— L происходит уменьшение энергии излучательного возбужденного состояния $4f5d$-конфигурации (рис. 50) и, следовательно, смещение полосы люминесценции в длинноволновую область спектра [133].

Зависимость максимума полосы излучения от величины r можно проследить на примере минералов, в которых центры Eu^{2+} координированы разным количеством однотипных лигандных ионов (табл. 24).

Среди ионов, люминесценция которых вызвана электронными переходами между уровнями $4f5d$- и $4f$-конфигураций, по характеру взаимодействия возбужденных состояний с кристаллическим полем и температурной зависимости полос излучения Eu^{2+} занимает промежуточное положение между Ce^{3+} и Sm^{2+}. Полное тушение люминесценции Eu^{2+} наступает в области $T = 200—220°$ С. При охлаждении образца до комнатной температуры интенсивность полосы восстанавливается до первоначального состояния. После прокалки образцов в открытом тигле до температуры 800—900° С люминесценция Eu^{2+} полностью гасится, что свидетельствует об изменении его валентного состояния.

Наиболее интенсивные полосы возбуждения люминесценции двухвалентного европия расположены в области 300—400 нм (рис. 50).

Трехвалентный европий. Хотя после прокалки минералов, содержащих Eu^{2+}, и происходит переход $Eu^{2+} — \bar{e} \rightarrow Eu^{3+}$, люминесценцию ионов Eu^{3+} в природных образцах обнаружить чрезвычайно трудно, что связано с очень низкими его концентрациями. Отдельные линии излучения Eu^{3+} установлены в спектрах природного флюорита, апатита, шеелита и эденита (рис. 51, 52).

Электронная конфигурация Eu^{3+}—$4f^6$, основное состояние—$^7F_0$, т. е. Eu^{3+} изоэлектронен с Sm^{2+} и имеет аналогичную систему $4f$-уровней. Для Eu^{3+} характерно более глубокое положение уровней основного септетного терма. Линии, обусловленные излучательными электронными переходами на уровни ^7F_j-мультиплета, отчетливо наблюдаются в спектрах флюоресценции как для кристаллов чистых солей европия [90], так и для многочисленных активированных кристаллов, стекол и растворов [2, 66, 281, 289, 410]. Детальные исследования тонкой структуры полос по-

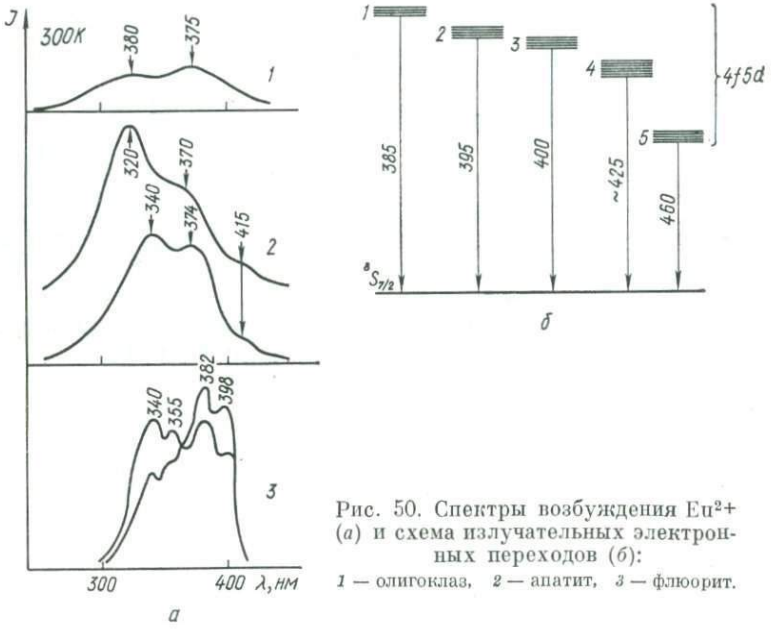


Рис. 50. Спектры возбуждения Eu^{2+} (*а*) и схема излучательных электронных переходов (*б*):
1 — олигоклаз, *2* — апатит, *3* — флюорит.

глощения показали, что самыми низшими возбужденными уровнями являются уровни $^5D_0$, $^5D_1$ и $^5D_2$ мультиплета ^5D_j . Методы анализа спектров люминесценции трехзарядного иона европия в различных матрицах с помощью теории кристаллического поля рассмотрены в работе [66].

Таблица 24. *Зависимость максимума полосы излучения* Eu^{2+} *от структурных параметров*

Минерал	$r_{ср}$, Å	КЧ	Симметрия положения	λ_{max}, нм
Ангидрит	2,46	8	C_{2v}	385
Лейкофанит	~2,50	8	C_{2v}	395
Арагонит	2,49	9	C_2	400
Апатит	2,61	9	C_3	460

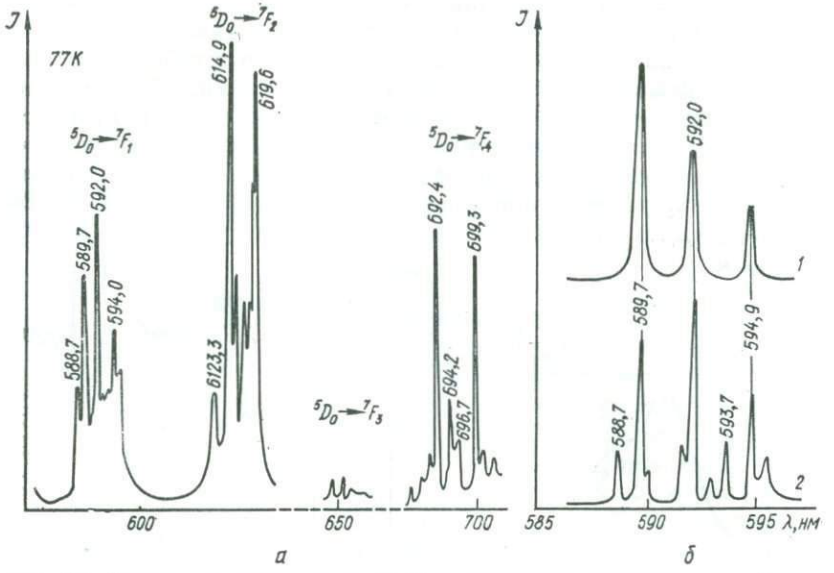


Рис. 51. Спектр люминесценции Eu^{3+} в природном ангидрите (*а*) и фрагмент спектра (*б*) $CaSO_4$-Eu (*1*) и $CaSO_4$-Eu, Na (*2*).

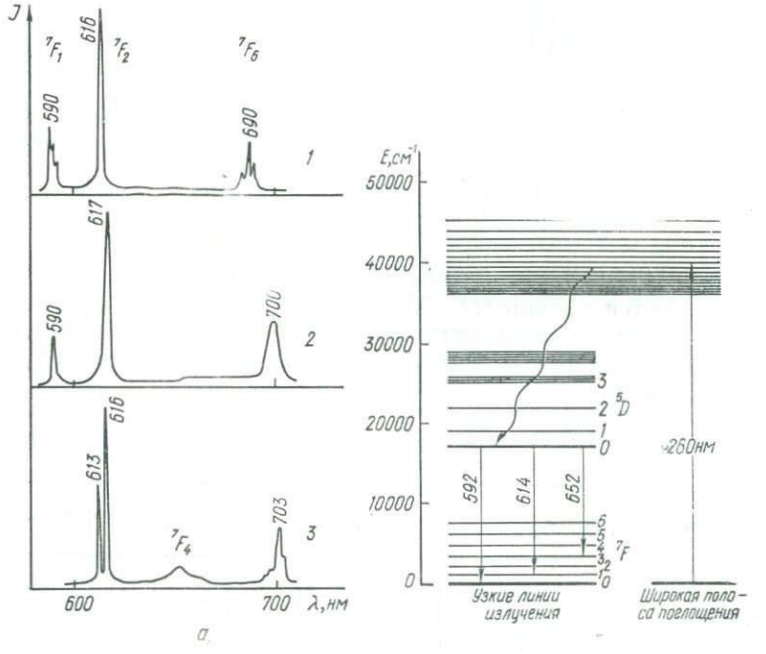


Рис. 52. Спектры люминесценции Eu^{3+} (*а*) в апатите (*1*), флюорите (*2*) и шеелите (*3*) и схема электронных переходов (*б*).

Как и в случае Sm^{2+}, спектр люминесценции Eu^{3+} довольно просто интерпретируется на основании схемы уровней свободного иона с учетом правил отбора для данной локальной симметрии комплекса.

В спектрах излучения Eu^{3+} в ангидрите (см. рис. 51) наблюдаются линии, обусловленные переходами с уровня $^5D_0$ на пять нижних уровней ^7F_j-состояния ($^7F_0$, $^7F_1$, $^7F_3$ и $^7F_5$) (табл. 25), причем самые интенсивные связаны с электрическими дипольными перехо-

Таблица 25. *Энергии ^7F_j- и $^5D_0$-уровней $4f^6$-конфигурации Eu^{3+} в свободном состоянии* [66] *и в кристаллическом поле ангидрита; частоты электронных переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$*

Уровень	ν, $см^{-1}$		Положение линий	Переход
	Свободный ион	Eu^{3+} в ангидрите		
$^7F_0$	0	0	17216	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$
$^7F_1$	374	326	16986; **16980**; 16920: 16982: **16860**; 16844: **16810**; 16780	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
$^7F_2$	1036	1015	16332: 16263; 16236; 16228; 16200; 16186; **16139**	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
$^7F_3$	1888	1832	15370; 15305; 15205	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
$^7F_4$	2866	2848	14507; 14458; 14443; 14405; 14353; 14300; 14271; 14188	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
$^5D_0$	17374	17216	—	—

Примечание. Полужирным шрифтом выделены сильные линии.

дами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Запрещенные переходы $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. Eu^{3+} в отличие от переходов в Sm^{2+} проявляются очень слабо.

Поскольку число компонент штарковского расщепления для каждого перехода, кроме запрещенных, значительно больше, чем следует ожидать для данной точечной симметрии, можно сделать вывод, что в кристаллической решетке природного ангидрита образуется несколько типов центров. С целью выяснения этого обстоятельства были проведены исследования спектров люминесценции активированных методом термодиффузии в твердой фазе поликристаллических образцов $CaSO_4$-Eu^{3+} и $CaSO_4$-Eu^{3+}, M (где M — различные соактиваторные примеси — Na^+, Mg^{2+}, TR^{3+} и др.). Было установлено, что только спектр $CaSO_4$-Eu^{3+},Na^{3+} полностью воспроизводит спектр природного образца, за исключением нескольких слабых линий, отсутствие которых в спектрах природных образцов возможно связано с меньшей концентрацией активатора. Наличие в спектре $CaSO_4$-Eu^{3+} (см. рис. 51) трех компонент

перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и двух интенсивных компонент перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ свидетельствует о ромбической симметрии внутрикристаллического поля Eu^{3+}, что соответствует истинной симметрии неискаженного CaO_8-полиэдра. Усложнение спектра излучения двуактивированных кристаллов можно объяснить образованием двух типов центров Eu^{3+}_{Ca} и Eu^{3+}_{Ca}—Na^{+}_{Ca}, причем при малых концентрациях в образце Na спектр центра Eu^{3+}_{Ca} доминирует.

Гадолиний (Gd^{3+}). Люминесценция ионов трехвалентного гадолиния в минералах изучена недостаточно полно, так как вслед-

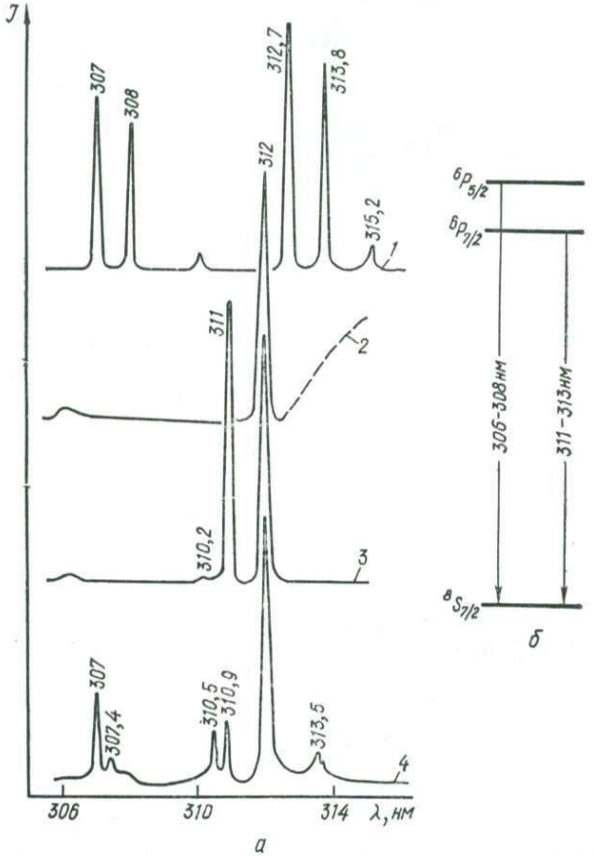


Рис. 53. Спектры люминесценции (*а*) и схема уровней Gd^{3+} (*б*);
1 — шеелит, *2* — ангидрит, *3* — флюорит, *4* — апатит.

ствие запрета на *f-f*-переходы и обычно малых концентраций в природных образцах линии Gd^{3+} в их спектрах люминесценции фиксируются крайне редко. В качестве центра ультрафиолетовой люминесценции Gd^{3+} установлен в цирконе [256], флюорите, апатите, ангидрите, шеелите, лейкофаните и эдените. В спектрах люминесценции перечисленных минералов линии излучения Gd^{3+}

чаще всего расположены на коротковолновом крыле полосы излучения Ce^{3+} с $\lambda_{max} = 320$ нм (апатит, ангидрит, эденит и др.) или полосы излучения V_k-центров ($\sim$ 280 нм) в случае флюорита. Обычно наблюдается одна интенсивная линия $\sim$312 нм и несколько более слабых линий, незначительно сдвинутых в область коротких длин волн (рис. 53). Так как основное состояние ионов $Gd^{3+}(^8S_{7/2})$ является орбитально невырожденным, его расщепление в кристаллическом поле очень слабое. Поэтому наблюдаемые в спектрах линии излучения приписываются электронным переходам с различных близко расположенных уровней возбужденного состояния ^6P_j на уровень основного состояния $^8S_{7/2}$ [343]. Линия 312 нм обусловлена чисто электронным переходом $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, а линии в более коротковолновой области 300 — 310 нм обусловлены электронными переходами $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. В спектрах рентгенолюминесценции некоторых образцов природных флюоритов наблюдаются линии излучения нескольких центров Gd^{3+}.

Тербий (Tb^{3+}). Электронная конфигурация $Tb^{3+} - 4f^8$. Подобно Eu^{3+} в качестве основного мультиплета Tb^{3+} имеет терм ^7F_j, но этот терм является обращенным, вследствие чего уровень основного состояния характеризуется максимальным значением J ($^7F_6$). Спектр люминесценции ионов Tb^{3+} в кристаллах и стеклах—один из наиболее сложных и распространяется на всю видимую и близкую ультрафиолетовую области [29, 90, 229, 414, 267, 384]. В спектрах излучения природных минералов (флюорита, кальцита, апатита, ангидрита, шеелита) обычно наблюдается четыре, реже пять групп малоинтенсивных линий в области 386, 416, 440, 545 нм (иногда $\sim$ 570 нм), которые обусловлены переходами электронов с возбужденных уровней $^5D_3$ и $^5D_4$ на спин-орбитальные уровни основного мультиплета ^7F_j (рис. 54). В природных минералах излучение Tb^{3+} обычно маскируется более интенсивными полосами люминесценции двухвалентного европия в области 380 — 460 нм или трехвалентных редких земель (Sm^{3+}, Dy^{3+}) в более длинноволновой области. Поэтому наиболее интенсивно линии Tb^{3+} проявляются в спектрах люминесценции при рентгеновском возбуждении (или термолюминесценции), которое в общем-то слабо возбуждает ионы TR^{2+}. В природных ангидритах и флюоритах фотолюминесценция ионов тербия наблюдается только при возбуждении в области $\sim$300 нм.

Диспрозий (Dy^{3+}) наряду с самарием занимает ведущее место в люминесценции минералов (табл. 15). Люминесцентные свойства Dy^{3+} хорошо изучены во многих соединениях [55, 56, 71, 226, 229, 467]. Подобно самарию в качестве основного терма он имеет мультиплетный терм ^6H_j, причем этот терм обращен, вследствие чего основным уровнем является уровень $^6H_{15/2}$. В природных минералах люминесценция диспрозия, хорошо возбуждаемая как светом, так и рентгеновскими лучами, установлена во флюоритах, кальцитах, апатитах, ангидритах, шеелитах, цирконах и некоторых образцах лейкофанита и эденита. Спектры излучения у всех

этих минералов подобны и мало чем отличаются от спектров синтетических кристаллов, активированных Dy^{3+}. Наблюдаемые три основные группы линий соответствуют электронным переходам с возбужденного уровня $^4F_{9/2}$ на расщепленные кристаллическим полем штарковские компоненты мультиплетных уровней основного состояния (рис. 55,*а*):

$$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2} \sim 490 \text{ нм},$$
$$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2} \sim 575 \text{ нм},$$
$$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2} \sim 660 \text{ нм}.$$

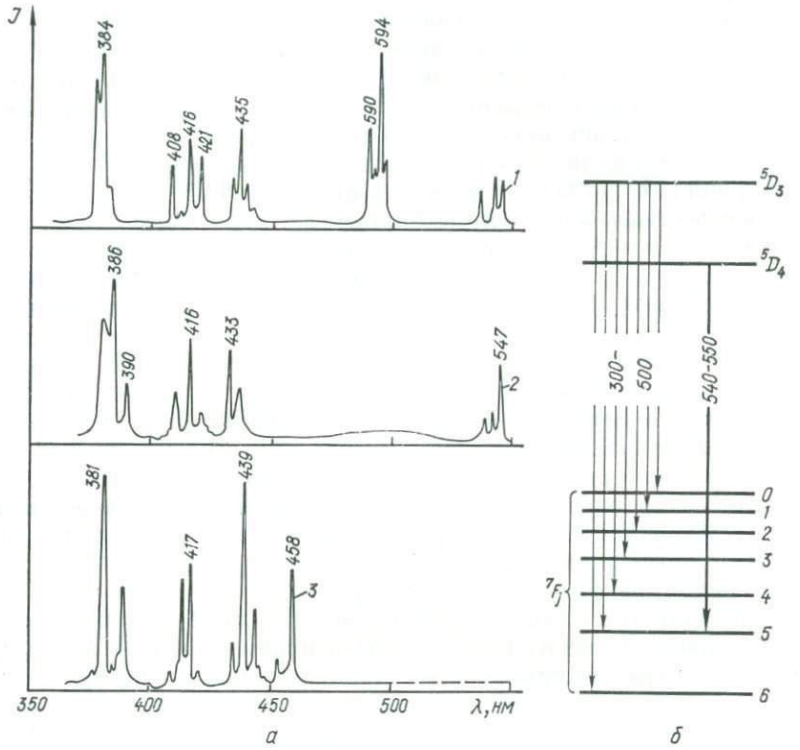


Рис. 54. Спектры люминесценции Tb^{3+} (*а*) и схема электронных переходов (*б*):
1 — ангидрит, *2* — флюорит, *3* — апатит.

Свечение диспрозия эффективно возбуждается в области 250 — 350 нм, что соответствует возбуждению высоколежащих уровней Dy^{3+}. Далее происходит безызлучательная релаксация возбуждения до уровня $^4F_{9/2}$, с которого и наблюдается излучение. Спектры возбуждения показаны на рис. 55,*б*. Между ионами Dy^{3+} и Sm^{3+} существует эффективная передача энергии возбуждения, о чем свидетельствует появление в спектрах возбуждения Sm^{3+} полос

Dy^{3+} и в спектрах Dy^{3+}— узких полос в области 350—400 нм, в частности, такой процесс передачи характерен для кристаллов природного апатита с повышенным содержанием редкоземельных элементов.

При рентгеновском возбуждении флюоритов в спектрах люминесценции наблюдаются линии излучения Dy^{3+}, соответствующие электронным переходам на высшие уровни основного ^6H_j-мультиплета: $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ в области 670 нм и $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ в области 750 нм (рис 56). Эти две группы линий значительно интенсивнее всех

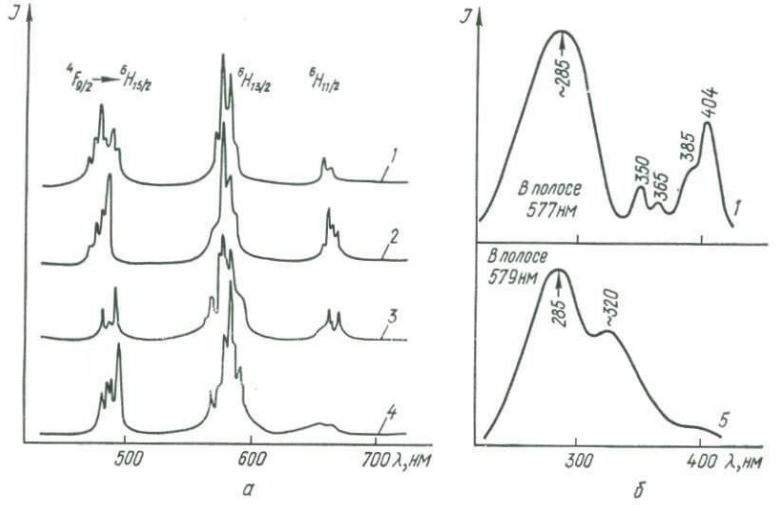


Рис. 55. Спектры фотолюминесценции (*а*) и возбуждения (*б*) ионов Dy^{3+}:
1 — апатит, *2* — ангидрит, *3* — лейкофанит, *4* — эденит, *5* — циркон.

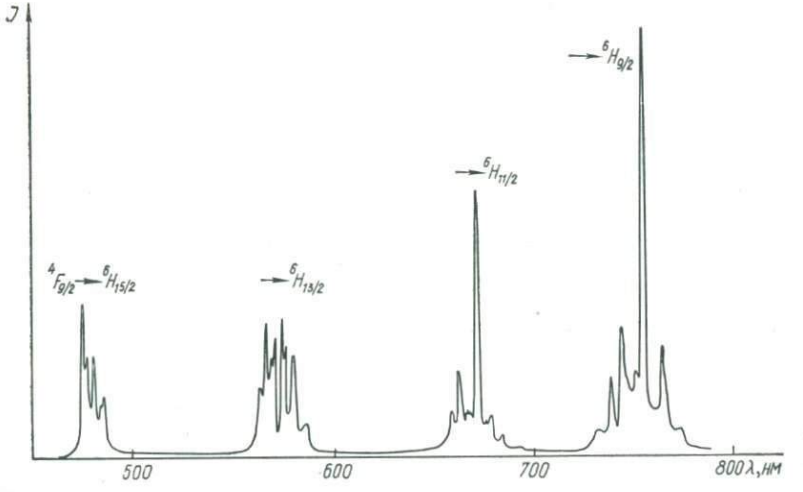


Рис. 56. Спектр рентгенолюминесценции Dy^{3+} ($T = 300$ K) в природном флюорите.

остальных линий излучения Dy^{3+} во флюорите и наблюдаются в спектрах рентгенолюминесценции преобладающего большинства природных образцов.

Следует также заметить, что сложная структура спектров излучения флюорита и, особенно, циркона (рис. 57) свидетельствует о многотипности центров Dy^{3+} в этих минералах.

Гольмий (Ho^{3+}). Люминесценция ионов Ho^{3+} в минералах в настоящее время изучена недостаточно. Излучение Ho^{3+} установлено лишь в спектрах рентгено- и термолюминесценции некоторых

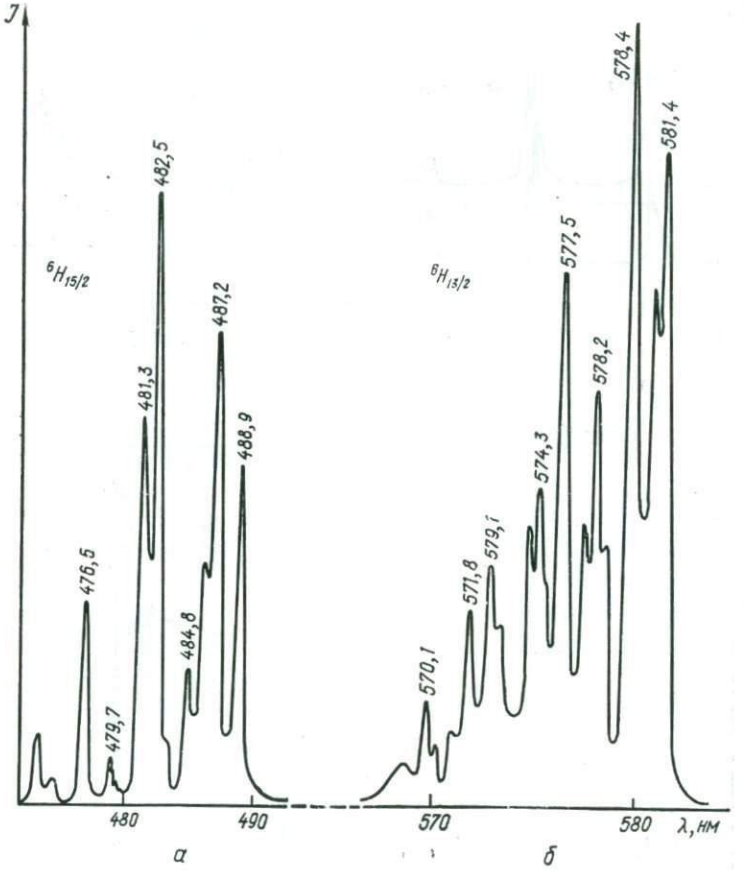


Рис. 57. Структура мультиплетов $^4F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ (*а*) и $^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$ (*б*) в спектре фотолюминесценции циркона ($T = 77$ К).

природных флюоритов. Серия узких линий в области 550 нм соответствует переходу с уровня $^5S_2$ на штарковские компоненты уровня $^5I_8$.

Эрбий (Er^{3+}). Линии излучения Er^{3+} в области 540 — 560 нм (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) обнаружены в спектрах лю-

минесценции флюорита, шеелита и кальцита [75, 221, 241]. Исследования некоторых природных образцов флюорита с повышенным содержанием примесей TR [218] показали, что в его решетке образуются парные ромбические центры типа $Er^{3+}_{Ca} - Na^{+}_{Ca}$ (рис. 58, *I*). Эти центры обладают высокой термической стабильностью; прокалка образцов ($T = 700°C$) в открытом тигле или в атмосфере аргона в течение 1 ч практически не меняет структуры спектра. При этом помимо линий ромбических центров в спектре появляются линии центров Er^{3+}_{Ca} с фторовой компенсацией (рис. 58, *II*).

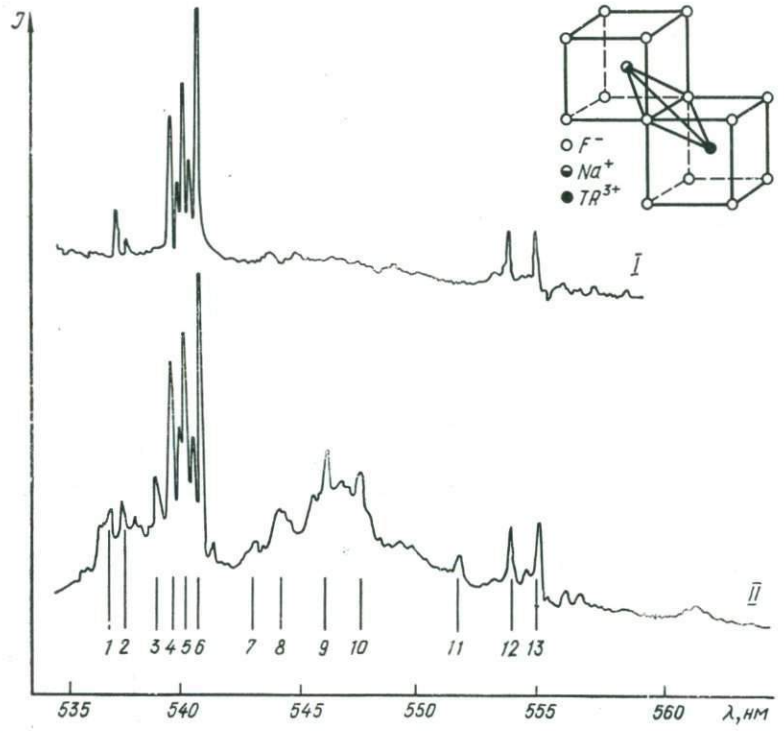


Рис. 58. Спектры фотолюминесценции ромбических центров $Er^{3+}_{Ca} - Na^{+}_{Ca}$ в кристаллах зеленого флюорита:

I — природном, *II* — прокаленном при $T = 1200°$ С [218]; *пики (нм)*: *1* — 537,35, *2* — 537,80, *3* — 539,40, *4* — 539,70, *5* — 540,00 *6* — 540,50, *7* — 543,10, *8* — 544,00, 9 — 546,00, *10* — 547,40, *11* — 551,40, *12* — 553,40, *13* — 554,40.

Ионы Eu^{2+}_{Ca} значительно усиливают люминесценцию центров $Eu^{3+}_{Ca} - Na^{+}_{Ca}$ за счет процессов реабсорбции этими центрами света интенсивной синей фотолюминесценции европия. Излучение Er^{3+} в области переходов $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ установлено также в спектрах некоторых природных кальцитов [237].

Иттербий (Yb^{2+} и Yb^{3+}). В качестве центров люминесценции ионы двух- и трехвалентного иттербия установлены лишь в природных флюоритах [52, 54, 195, 261]. С ионами Yb^{2+} связана интенсивная широкая полоса с $\lambda_{max} = 570$ нм, наблюдаемая в спектрах большей части природных образцов при температуре жидкого азота (рис. 59). Как показали детальные исследования П. П. Феофилова [268], эта полоса соответствует разрешенному электронному переходу между уровнями $4f5d$- и $4f$-конфигураций. Относительно большое время затухания ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ с) позволило пред-

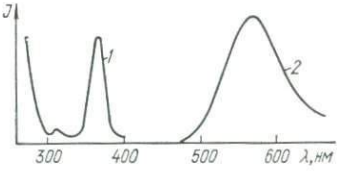


Рис. 59. Спектры возбуждения (*1*) и люминесценции (*2*) Yb^{2+} во флюорите ($T = 77$ К).

положить, что возбужденный уровень, с которого происходит излучательный переход, является метастабильным. По сравнению с полосами излучения ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} полоса Yb^{2+} имеет следующие отличительные особенности:

1) значительно большую величину стоксовского смещения. Полосы возбуждения Yb^{2+} во флюорите расположены в ультрафиолетовой области (рис. 59, *1*), так что стоксовское смещение составляет около 10000 $см^{-1}$;

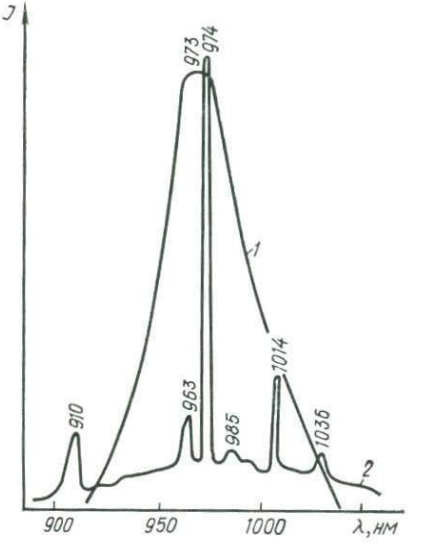


Рис. 60. Спектр излучения Yb^{3+} в природном флюорите (*1*) и CaF_2-Yb^{3+} (*2*) [67].

2) аномально большую ширину (от 450 до 720 нм). Часто маскирующее действие этой полосы не позволяет при низких температурах наблюдать излучение ионов TR^{3+}, связанное с более слабыми f-f-переходами.

В инфракрасной области спектра при фото- или рентгеновозбуждении флюорита наблюдается излучение центров Yb^{3+} ($\lambda_{max} \approx$ $\approx$ 970 нм) (рис. 60), соответствующее электронному переходу $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Низкая интенсивность люминесценции Yb^{3+} в природных образцах не позволяет наблюдать структуру полосы (регистрируется только с помощью светосильных монохроматоров при широких щелях), характерную для спектров типа I в активированных кристаллах CaF_2-Yb^{3+} (рис. 60, *2*) [229, 267]. После высокотемпературной прокалки образцов интенсивность полосы

970 нм значительно возрастает, что является результатом увеличения концентрации центров излучения в процессе перехода $Yb^{2+} - e^- \rightarrow Yb^{3+}$.

§ 4. Люминесценция примесного урана

Из всех актинидов, выступающих в качестве центров излучения синтетических кристаллов, пока только уран известен как активатор люминесценции природных минералов. При этом спектроскопические свойства урана существенным образом зависят от формы вхождения его в кристаллическую решетку: входит уран в виде изоморфных примесных ионов U^{3+}, U^{4+} и U^{6+} либо образует молекулярные комплексы UO_2^{2+}, являющиеся структурными единицами в решетке минерала (минералы уранила) [191], или входящие в минерал в качестве адсорбированных акво-ионов UO_2^{2+} [48, 75]. Спектроскопические особенности молекулярных ионов UO_2^{2+} будут рассмотрены в специальном разделе.

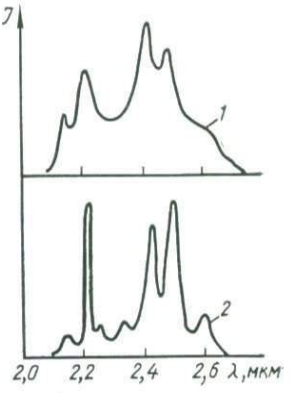


Рис. 61. Спектры люминесценции кристаллов CaF_2-U^{3+} при температуре 20° С (*1*) и 150° С (*2*) [267].

Для примесных ионов урана, не образующих комплексов в структуре минерала, наблюдается полная аналогия их спектров со спектрами ионов редких земель: спектры поглощения и излучения состоят из достаточно узких полос и линий, обусловленных электронными переходами между уровнями незаполненной $5f$-оболочки, которая экранирована от влияния поля решетки заполненными $6s^2$- и $6p^6$-оболочками.

В зависимости от электронной структуры различные ионы урана обладают характерным, только им присущим, спектром люминесценции. Ионы U^{3+} и U^{4+} обусловливают люминесценцию в инфракрасной области спектра, U^{6+} — в видимой (яркое свечение зеленого цвета).

Активированные ионами U^{3+} кристаллы CaF_2 обнаруживают сильную люминесценцию в области 2,0 — 2,6 мкм. Спектры люминесценции показаны на рис. 61 [267]. Отдельные узкие полосы приписываются электронным переходам между штарковскими компонентами уровней ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. После прокалки кристаллов CaF_2-U^{3+} на воздухе при температуре выше 900°С появляется яркая зеленая люминесценция, спектр которой при $T = 77$ К имеет характерную структуру и приписывается центрам U^{6+}.

Подобный процесс окисления ионов урана происходит и в природных флюоритах. В спектрах люминесценции флюорита наличие

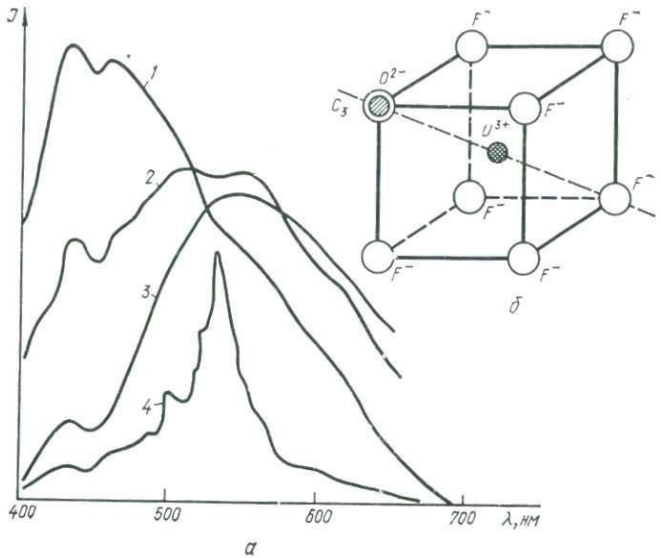


Рис. 62. Изменение спектра фотолюминесценции природного урансодержащего флюорита при повышении температуры прокалки (*а*) и модель центра $U^{3+} - O_F^2$ (*б*):

1 — непрокаленный; *прокаленные: 2* — до 300, *3* — до 500 и *4* — до 700° С.

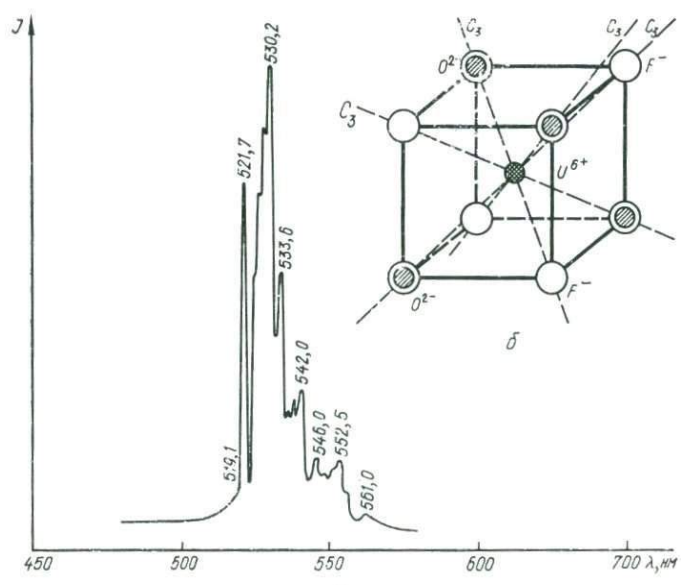


Рис. 63. Спектр фотолюминесценции (*а*) и модель центра излучения U^{6+} (*б*) в прокаленном при $T = 900°$ С урансодержащем флюорите.

урана обычно можно установить лишь после высокотемпературной прокалки образцов [52]. В природных образцах, люминесцирующих беловато-голубым цветом, наблюдается широкая полоса со слабой структурой и максимумом в синей области (рис. 62), обусловленная молекулярными центрами органического происхождения (см. гл. 5). Повышение температуры прокалки значительно ослабляет интенсивность этой полосы; максимум ее смещается в длинноволновую область. После прокалки при 600 — 700°С в спектрах на фоне сильно ослабленной полосы наблюдается серия довольно узких линий, которые после 900 °С резко увеличивают интенсивность и остаются единственными в спектре излучения (рис. 63, *а*). Этот спектр соответствует спектру люминесценции CaF_2-U^{6+} [104, 449]. Согласно предложенной П. П. Феофиловым модели [263], ионы U^{6+} занимают структурное положение Ca^{2+}, а компенсация избыточных зарядов осуществляется локально по схеме $4O^{2-} \rightarrow 4F^-$, где кислород тетраэдрически координирует ион шестивалентного урана (рис. 63,*б*). Такое изменение спектра люминесценции может свидетельствовать в пользу предположения, что в природных флюоритах уран находится в трехвалентном состоянии. При этом из двух наиболее возможных схем компенсации заряда (ион F^- — в центре соседнего пустого куба; $O^2 \rightarrow F^-$ — в ближайшей координационной сфере U^{3+}) следует отдать предпочтение второй, в пользу которой свидетельствует характерный цвет урансодержащих образцов и появление интенсивной красной люминесценции центров $O^{2-}_{F\rightarrow}$—F^- (*M*-центры) после рентгеновского облучения.

Глава 5

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В МИНЕРАЛАХ

Особую группу центров люминесценции, обладающих характерными и ярко выраженными «дискретными» свойствами, представляют молекулярные ионы, среди которых наиболее распространены в природных минералах уранил-ион UO_2^{2+}, двухатомные ион-радикалы O_2^- и S_2^- и органические молекулы, характеризующиеся синглет-синглетными (поглощение) и триплет-синглетными (излучение) электронными переходами. По своей природе их свечение достаточно близко к свечению примесных центров, что позволяет рассматривать люминесцирующий центр как молекулярную модель, в которой кристаллическое поле учитывается лишь косвенно как один из факторов, влияющих на симметрию излучающего комплекса [32]. Встройка в кристалл существенно не изменяет основные электронные состояния, внутренние колебания и другие индивидуальные свойства молекул. Структура электронных уровней в большинстве случаев достаточно сложна. Характерной особенностью спектров люминесценции молекулярных ионов в минералах, как и в синтетических активированных кристаллах, является квазилинейчатая колебательная структура полос люминесценции, обусловленная локальными колебаниями излучающего центра, приводящими к многократному повторению основного контура излучательного электронного перехода. Роль локальных колебаний играют модифицированные кристаллическим окружением высокочастотные внутримолекулярные колебания, частота которых (порядка 10^3 см$^{-1}$) в несколько раз превышает частоту фононов матрицы. Взаимодействие чисто электронного перехода (при котором колебательное состояние молекулы не изменяется) с одним (S_2^-, O_2^-) или несколькими (UO_2^{2+} и др.) локальными колебаниями приводит к появлению серии копий электронно-колебательного спектра, каждая из которых отражает взаимодействие системы с кристаллическими колебаниями. При наличии в системе N локальных колебаний с частотами $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_N$ спектр представляет собой сумму полос основного контура $I_x(\omega, T)$ и его копий, сдвинутых на расстояния $\lambda_1\nu_1 + \lambda_2\nu_2 + \ldots + \lambda_N\nu_N$, где $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_N$ — целые

числа $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ (знак плюс относится к поглощению, знак минус — к излучению). Общий бесструктурный фон в спектрах излучения возникает в результате взаимного перекрывания колебательных крыльев основного контура; при повышении температуры кристалла интенсивность его возрастает благодаря росту вероятностей многофононных переходов. Кроме того, при достаточно высоких температурах появляются также копии $I_x(\omega, T)$, сдвинутые в антистоксову область частот. Появление четкой структуры полосы в значительной мере зависит также от наличия в кристалле нескольких типов структурно-неэквивалентных центров излучения, от возможности дополнительного расщепления электронных уровней и т. д., что значительно усложняет интерпретацию наблюдаемого спектра. В последнее время значение молекулярных центров сильно возросло, ведутся интенсивные теоретические и экспериментальные их исследования [199 — 201, 347, 401, 402, 439, 443, 474, 483].

§ 1. Люминесценция молекулярных ионов O_2^- и S_2^-

Молекулярные орбитали изоэлектронных ионов O_2^- и S_2^- образуются из шести p_z-, p_x- и p_y-атомных орбит (ось z — линия связи) соответствующих пар атомов кислорода и серы (рис. 64). δ-, π- и $\bar{\pi}$-связывающие; σ^*-, π^*-, $\bar{\pi}^*$-разрыхляющие, причем σ и σ^*— невырождены, а π и $\bar{\pi}(\pi^*, \bar{\pi}^*)$— дважды вырождены. На разрыхляющих орбиталях находятся три электрона: два — на $\pi^*_{p_y}$-орбитали, один — на $\pi^*_{p_z}$-орбитали, обусловливая парамагнетизм ионов и порядок связи O — O(S — S), равный $1^1/_2$. Электронной конфигурации основного состояния $\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^3$ соответствует дублетный терм $^2\Pi_g$. Как показывают данные ЭПР [443], в поле кристалла указанный терм расщепляется, причем это расщепление (Δ) значительно превышает расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием (λ). Для молекулярного иона S_2^- в KCl, например, отношение Δ/λ равно 4,35. Свободные молекулярные ионы S_2^- и O_2^- могут иметь следующие возбужденные электронные состояния $^2\Pi_u$ (электронная конфигурация $\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^2$), $^2\Sigma_g(\sigma_g\pi_u^4\pi_g^4)$, $^2\Sigma_u$ $(\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^2\sigma_u)$ и др. Наличие внутримолекулярной примесной люминесценции ионов S_2^- и O_2^- (излучательный электронный переход $^2\Pi_u(\sigma_g^2\pi_u^3\pi_g^4 \rightarrow {}^2\Pi_g(\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^3))$ показывает, что в кристаллическом поле стабилизируются по крайней мере нижайшие возбужденные состояния, неустойчивые для свободных молекул. Полосы в спектрах излучения молекулярных ионов O_2^- и S_2^- в минералах характеризуются квазилинейчатой структурой, обусловленной локальным внутримолекулярным колебанием. Частота внутримолекулярных колебаний зависит от типа иона, от межъядерных расстояний (O — O или S — S) и от особенностей положе-

ния иона в структуре минерала. В свободных двухатомных молекулах увеличение степени связи приводит к росту колебательной частоты ($\Delta\nu$) и уменьшению межъядерного расстояния r_e. Были сделаны многочисленные попытки установить количественные соотношения между этими величинами. Для различных электронных состояний одной и той же молекулы хорошо соблюдается эмпирическое соотношение Бреджа — Мекка [68]

$$r_e^2 \Delta\nu = \text{const}. \qquad (31)$$

Приближенные значения r_e и $\nu\Delta$ электронных состояний различных молекул можно также получить из следующей формулы Кларка [68]:

$$r_e^3 \Delta\nu \sqrt{n} = C, \qquad (32)$$

где n — число электронов, находящихся вне замкнутых оболочек; C — константа, имеющая одно и то же значение для одинаковых замкнутых оболочек (для K-оболочки $C = 9550$, для L-оболочки $C = 12850$, если $\Delta\nu$ выражается в $см^{-1}$, а r_e — в Å).

Приведенные соотношения позволяют использовать спектроскопические параметры молекулярных ионов для получения информации об их структурных положениях в решетках минералов.

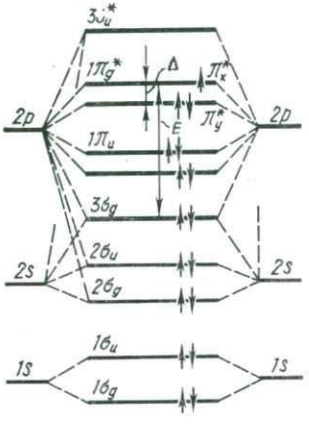


Рис. 64. Схема молекулярных орбиталей иона O_2^-.

Молекулярный ион O_2^- установлен в природных ангидритах, пироморфитах и скаполитах [246]. Люминесценция O_2^- в этих минералах наиболее интенсивно возбуждается в области 250 — 270 нм (электронный переход $3\sigma_g \rightarrow 1\pi_g^*$) (рис. 65,*а*). Спектры излучения представляют собой широкие малоинтенсивные полосы в зелено-голубой области. При охлаждении образцов до $T = 77$ К наблюдается тонкая структура полос, состоящая из серии узких эквидистантных полосок шириной 15—20 нм (рис. 65,*б*), число которых для разных образцов колеблется от пяти до семи. Значительное смещение максимумов полос излучения от ангидрита (450 нм) к пироморфиту (580 нм) сопровождается уменьшением средней колебательной частоты (табл. 26), что, вероятнее всего, связано с особенностями структурного окружения O_2^- в решетке минерала.

В щелочногалоидных кристаллах примесные молекулярные ионы образуют центры люминесценции, встраиваясь в анионные узлы решетки. Симметрия этих центров определяется наряду с симметрией матрицы и молекулы ориентацией последней по определенным кристаллографическим направлениям. Центр O_2^- в KCl, например, ориентирован по оси [110] и имеет симметрию D_{2h} [157],

причем дипольный момент электронного перехода параллелен молекулярной оси.

Расчеты средних значений r_e, выполненные по формуле (32), показывают (табл. 24, рис. 65), что из двух возможных структурных положений иона O_2^- в ангидрите (I — в положении одного иона кислорода, II — в междуузельном), установленных методом ЭПР [37], для излучающего центра следует выбрать междуузель-

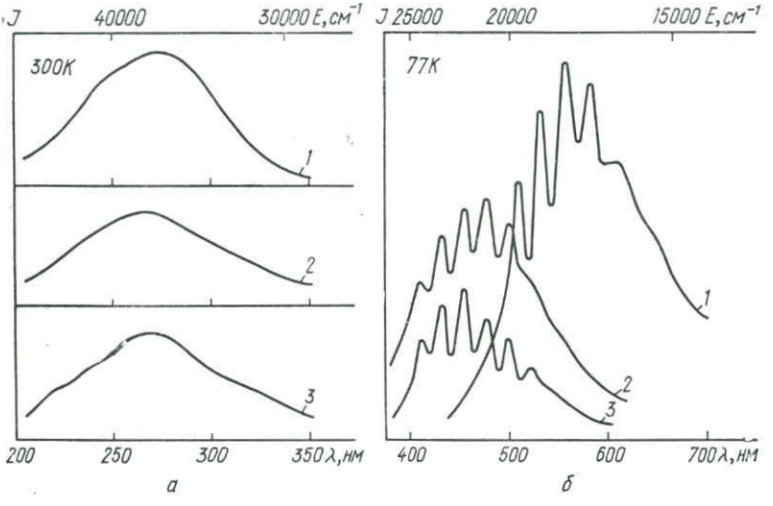


Рис. 65. Спектры возбуждения (*а*) и люминесценции (*б*) молекулярных ионов O_2^- в природных минералах:

1 — пироморфит, *2* — скаполит, *3* — ангидрит.

ное, так как, судя по спектроскопическим параметрам, ион O_2^- в ангидрите по сравнению с другими минералами испытывает наименьшее влияние со стороны кристаллического поля (значение $\Delta\nu = 1125$ см$^{-1}$ близко к значению $\Delta\nu = 1250$ см$^{-1}$ для свободного иона). С другой стороны, меньшие значения $\Delta\nu$ (и большие r_e) для O_2^- в пироморфите свидетельствуют о довольно сильном взаимодействии его с окружением, что может быть объяснено, как и в случае щелочногалоидных кристаллов [200], его вхождением в регулярные узлы решетки, вероятнее всего, в структурное положение фтора. Ионы Pb способствуют более сильной стабилизации O_2^- в пироморфите, чем в ангидрите, в котором он устойчив до $T = 250$°C. В скаполите молекулярные ионы O_2^- занимают структурное положение ионов Cl^-, располагающихся в крупных полостях в окружении атомов Na (расстояние Na — Cl = 3,02 Å), поэтому по значению средней колебательной частоты в спектрах люминесценции скаполит занимает промежуточное место между ангидритом и пироморфитом.

Молекулярный ион S_2^- наблюдается обычно только в серусодержащих минералах: в некоторых сульфатах и многих каркасных алюмосиликатах с добавочными анионами, где сера различных степеней окисления (сульфидная и сульфатная) занимает наряду с другими анионами (Cl, F, O, OH, CO_3 и др.) наиболее крупные пустоты в каркасе и координируется катионами Na и Ca. Спектры люминесценции молекулярных ионов S_2^-, так же как и O_2^-, характеризуются четко выраженной колебательной структурой (рис. 66, 67), но по сравнению с последними максимум полосы их излучения сдви-

Таблица 26. *Характеристика спектров люминесценции ионов* O_2^- *в минералах*

Ангидрит			Скаполит			Пироморфит		
λ_{max}, нм	ν_{max}, $см^{-1}$	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	λ_{max}, нм	ν_{max}, $см^{-1}$	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	λ_{max}, нм	ν_{max}, $см^{-1}$	$\Delta\nu$, $см^{-1}$
405	24720		413	24130		508	19610	
		1170			1030			810
423	23550		431	23100		530	1880	
		1150			1100			800
445	22400		453	22000		554	18000	
		1150			1040			820
469	21250		475	20960		580	17180	
		1250			1010			800
500	20000		499	19950		609	16380	
		1130			980			810
528	18870		525	18970		642	15570	
					1020			
			555	17850				
$\Delta\nu_{ср} = 1170\ см^{-1}$			$\Delta\nu_{ср} = 1030\ см^{-1}$			$\Delta\nu_{ср} = 808\ см^{-1}$		
$r_e = 1{,}301$ Å			$r_e = 1{,}358$ Å			$r_e = 1{,}472$ Å		

нут в более длинноволновую область, что обусловливает желто-оранжевый цвет свечения. Иненсивность люминесценции и тонкая структура спектра в значительной степени зависят от концентрации излучающих центров S_2^- в образце. В спектрах минералов, в структуру которых сера входит преимущественно в виде сульфат-иона (содалит, вишневит, ангидрит, барит), колебательная структура выражена менее четко даже при $T = 77$ К, в то время как в спектрах зеленого лазурита, гакманита и скаполита она проявляется уже при комнатной температуре. В соответствии с этим колеблется и число эквидистантных полосок от 5 — 6 (вишневит) до 12 (лазурит, скаполит). Значительный рост интенсивности свечения образцов после высокотемпературной прокалки свидетельствует об увеличении концентрации центров свечения в результате диссоциации сложных сульфидных и сульфатных комплексов или сероорганических соединений [184] и последующей диффу-

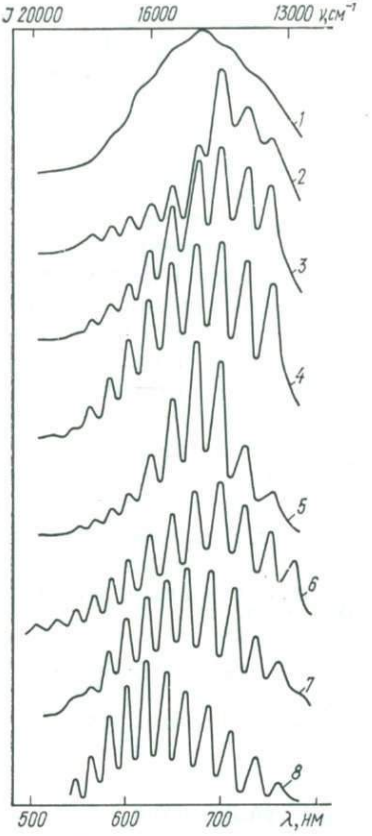


Рис. 66. Спектры фотолюминесценции молекулярных ионов S_2^- в каркасных алюмосиликатах с добавочными анионами ($T = 77$ К):

1 — вишневит, *2* — содалит, *3* — гакманит, *4* — бериллсодалит, *5* — гаюин, *6* — афганит, *7* — лазурит, *8* — скаполит.

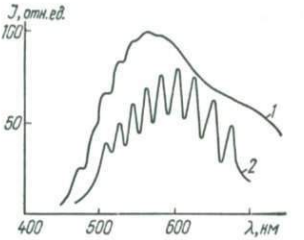


Рис. 67. Спектры люминесценции молекулярных ионов S_2^- в природных сульфатах ($T = 77$ К):

1 — барит, *2* — ангидрит.

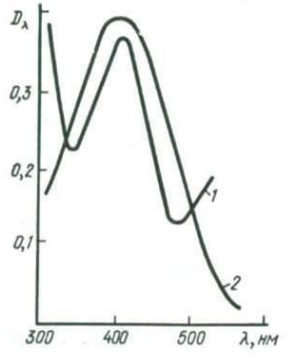


Рис. 68. Спектры поглощения (*1*) и возбуждения люминесценции (*2*) молекулярного иона S_2^- в лазуриге.

зии ионов S в наиболее деформированные или структурно неупорядоченные участки кристаллической решетки (вакантные узлы) с образованием молекулярных ионов S_2^- или S_3^-. Близость спектроскопических и структурных параметров S_2^- в каркасных алюмосиликатах (табл. 27) указывает на одинаковое структурное положение излучающих центров, незначительное изменение параметров локального окружения ионов S_2^- приводит лишь к небольшим изменениям величины $\Delta\nu$ и смещению максимумов электронных полос порядка 40 нм.

Молекулярные ионы S_2^- играют важную роль и в окраске некоторых каркасных алюмосиликатов. Именно с центром S_2^- связана

Таблица 27. *Спектроскопические и структурные характеристики молекулярных ионов* S_2^- *в минералах*

Минерал	λ_{max}, нм	ν_{max}, $см^{-1}$	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	r_e, Å
Содалит	702	14245	575	1,820
Гакманит	690	11493	570	1,826
Бериллсодалит	690	14493	568	1,828
Вишневит	673	14860	557	1,840
Гаюин	670	14925	548	1,851
Лазурит	666	15015	511	1,894
Скаполит	620	16130	562	1,835
Афганит	720	13890	581	1,813
Ангидрит	600	16667	600	1,796
Барит	570	17544	620	1,776
KCl *	600	16660	587	1,808
KBr *	633	15788	574	1,822
Na_2SO_4 *	622	16077	568	1,826

* Данные из работы [483].

интенсивная полоса поглощения ~ 400 нм (полоса максимального возбуждения люминесценции) гакманита и лазурита (рис. 68). Розовая выцветающая окраска гакманита (как и фотохромных синтетических содалитов) обусловлена двумя полосами в спектре поглощения: 400 нм (S_2^-) и 530 нм (*F*-центр — электрон, захваченный вакансией хлора). Освещение видимым светом или нагревание приводят к разрушению *F*-центра (электрон захватывается центром S_2^-), что сопровождается обесцвечиванием. Различные вариации в цвете природных лазуритов связаны с относительной концентрацией центров S_2^- и S_3^- [184, 188]:

Окраска	Полосы поглощения	Центры окраски
Зеленовато-желтая	400	S_2^-
Сине-зеленая	400 и 600	$S_2^- + S_3^-$
Синяя	600	S_3^-

§ 2. Люминесценция уранил-иона

Спектроскопические свойства минералов и синтетических соединений, содержащих в качестве структурных элементов или примеси уранил-ион (UO_2^{2+}), определяются в первую очередь его кристаллохимическими особенностями и спецификой электронной структуры [191, 508]. Высокая устойчивость уранила, позволяющая ему сохраняться в виде молекулярного иона при разнообразных химических реакциях, а также в разных кристаллических телах и растворах, является причиной того, что общий характер спектров поглощения и люминесценции уранила в различных соединениях сохраняется постоянным, и лишь особенности тонкой структуры спектров определяются структурой и свойствами локального окружения [65, 213]. Это позволяет рассматривать центры, обусловливающие поглощение и излучение, как сложные комплексы, главной структурной единицей которых является уранильная группировка.

Уранил представляет собой линейную и симметричную по расположению двух ионов кислорода молекулу O — U — O. Как и для любой другой линейной трехатомной молекулы для уранил-

иона в свободном состоянии и в кристаллической матрице характерны три рода внутримолекулярных колебаний [7, 87, 196]. Первое из них рассматривается как симметричное колебание атомов кислорода по отношению к атому урана, находящемуся в состоянии покоя (полносимметричное колебание, $\nu_s = \sim 830$ см$^{-1}$)

$$\underset{\rightarrow}{\mathrm{O}} - \mathrm{U} - \underset{\leftarrow}{\mathrm{O}}.$$

Второе — антисимметричное колебание атомов кислорода в направлении, противоположном колебанию урана ($\nu_{as} = \sim 920$ см$^{-1}$)

$$\underset{\rightarrow}{\mathrm{O}} - \mathrm{U} - \underset{\leftarrow}{\mathrm{O}}.$$

Третье колебание — деформационное, при котором происходит изменение углов между связями U — O($\nu_\delta = \sim 230$ см$^{-1}$)

$$\overset{\uparrow}{\mathrm{O}} - \underset{\downarrow}{\mathrm{U}} - \overset{\uparrow}{\mathrm{O}}.$$

Налсжение этих колебаний на электронные переходы при поглощении и излучении приводит к появлению характерных и чрезвычайных сложных электронно-колебательных спектров молекулярного иона UO_2^{2+}. Впервые схема молекулярных орбиталей UO_2 была построена С. Мак Глином и Дж. Смитом [87], которые исходили из возможности участия в связях всех 5*f*-, 6*d*-, 7*s*-орбит центрального атома и всех 2*p*-орбит атомов кислорода. Атомные орбитали урана (*s*-орбитали преобразуются как σ_g, пять *d*-орбиталей — как σ_g, две π_g и две σ_g; семь *f*-орбиталей — как σ_u, π_g, π_u, две δ и две Φ_u) и групповые орбитали двух атомов кислорода (σ_g, σ_u, π_g, π_u) преобразуются по одному типу симметрии и составляют связывающие и антисвязывающие молекулярные орбитали (рис. 69) [87]. На молекулярные орбитали UO_2^{2+} переходят 12 валентных электронов: шесть внешних электронов U ($5f^36d^17s^2$) и по четыре электрона от каждого атома O ($2p^4$) (два из общего числа электронов уходят в соответствии с результирующим зарядом иона UO_2^{2+}).

Эти электроны в основном состоянии уранила располагаются на четырех связывающих молекулярных орбиталях следующим образом:

$$(1\sigma_u^+)^2\,(1\sigma_g^+)^2\,(1\pi_u)^4\,(1\pi_g)^4.$$

При симметрии свободного от внешних воздействий уранил-иона $D_{\infty h}$ такая электронная конфигурация отвечает полносимметричному синглетному состоянию $^1\Sigma_g^+$. Возбужденные конфигурации UO_2^{2+} получаются при переносе электрона с самой верхней занятой молекулярной орбитали $(^1\pi_g)^4$ на первые свободные — δ_u и Φ_u (рис. 69). Молекулярные орбитали уранила в кристалле значительно усложняются вследствие участия в их образовании орбиталей

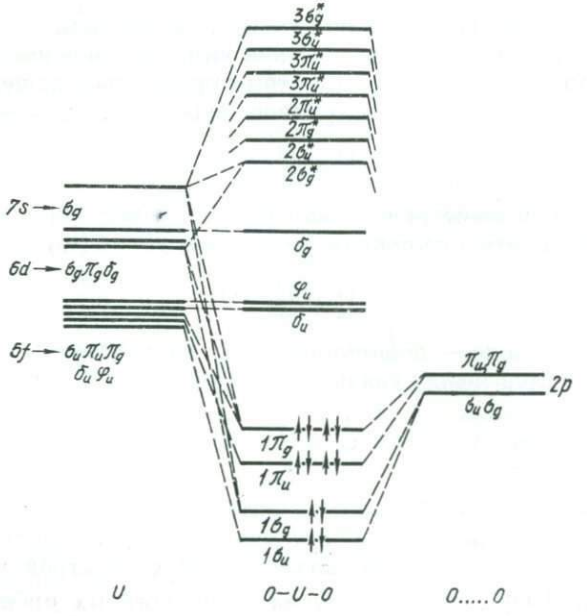


Рис. 69. Схема молекулярных орбиталей уранила [157].

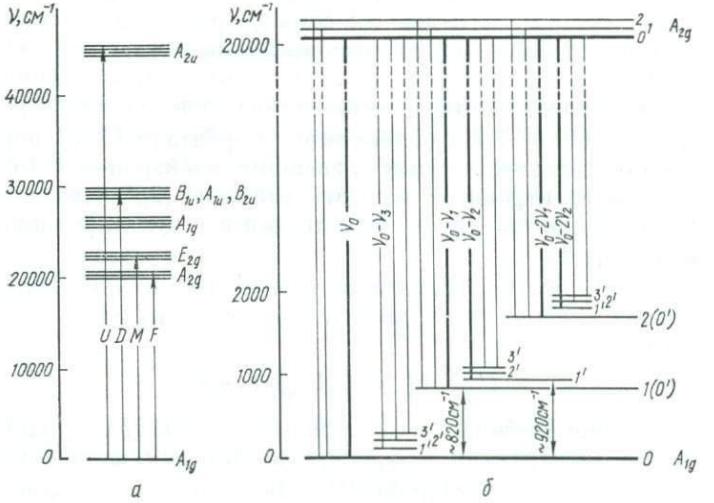


Рис. 70. Схема энергетических уровней (*а*) и излучательных электронно-колебательных переходов в ионах уранила (*б*).

лигандных атомов, координированных в экваториальной плоскости молекулы [87]. Основное состояние UO_2^{2+} в кристалле относится к представлению A_{1g}, возбужденные (в порядке возрастания энергии)— к представлениям A_{2g}, E_{2g}, A_{1g}, $B_{1u} + A_{1u} + B_{2u}$, A_{2u} и т. д. С электронными переходами на эти возбужденные состояния связано появление четырех серий электронно-колебательных полос в спектрах поглощения уранила: ультрафиолетовой ($\sim$ 50000 $см^{-1}$, переход $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$), диффузной (26000—29000 $см^{-1}$, переход $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$, A_{1u}, B_{2u}), магнитной (22000 — 26000 $см^{-1}$, переход $A_{1g} \rightarrow E_{2g}$) и флюоресцентной (20000 — 22000 $см^{-1}$, переход $A_{1g} - A_{2g}$) (рис. 70,*а*). Каждая серия имеет более или менее выраженную колебательную структуру со средними частотными интервалами 600 — 700 $см^{-1}$.

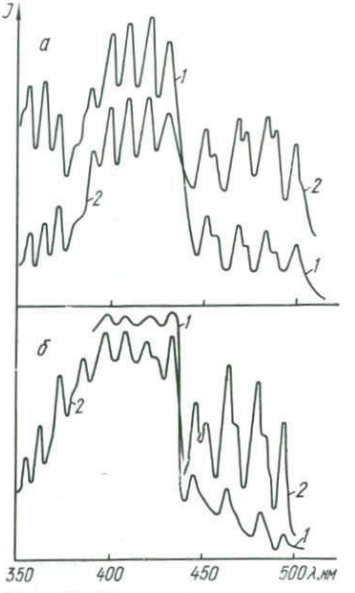


Рис. 71. Спектры поглощения (*1*) и возбуждения люминесценции (*2*) метаотенита (*а*) и ураноцирцита (*б*).

Люминесценция минералов уранила. Характерная люминесценция в голубовато-зеленых, зеленовато-желтых и желтоватых тонах, свойственная многим вторичным урановым минералам, в структуру которых U^{6+} входит в виде молекулярного иона UO_2^{2+}, в течение длительного времени эффективно используется при их диагностике и поисках урановых месторождений [48, 86, 115, 159, 221]. Результаты наблюдений показали, что наряду с ярко люминесцирующими минералами (фосфаты, арсенаты, карбонаты, сульфат-карбонаты, сульфаты) много слабо люминесцирующих (ванадаты, силикаты, молибдаты) и еще больше не люминесцирующих (гидроокислы, медьсодержащие минералы и др.). Причина яркого свечения одних и отсутствия люминесценции у других, как и причина различного цвета свечения, стала понятной лишь при выполненных в последнее время детальных спектроскопических исследованиях [72, 245]. Эти исследования включают регистрацию спектров поглощения и люминесценции при $T = 77$ и 300 К и их интерпретацию на основе имеющихся данных по электронной структуре UO_2^{2+}, расшифровку спектров синтетических соединений уранила [97, 109, 166, 226, 285] с учетом особенностей реальной структуры каждого люминесцирующего минерала.

В спектрах возбуждения люминесценции минералов уранила, для которых характерны те же серии электронно-колебательных полос, что и для спектров поглощения, наблюдается значительный

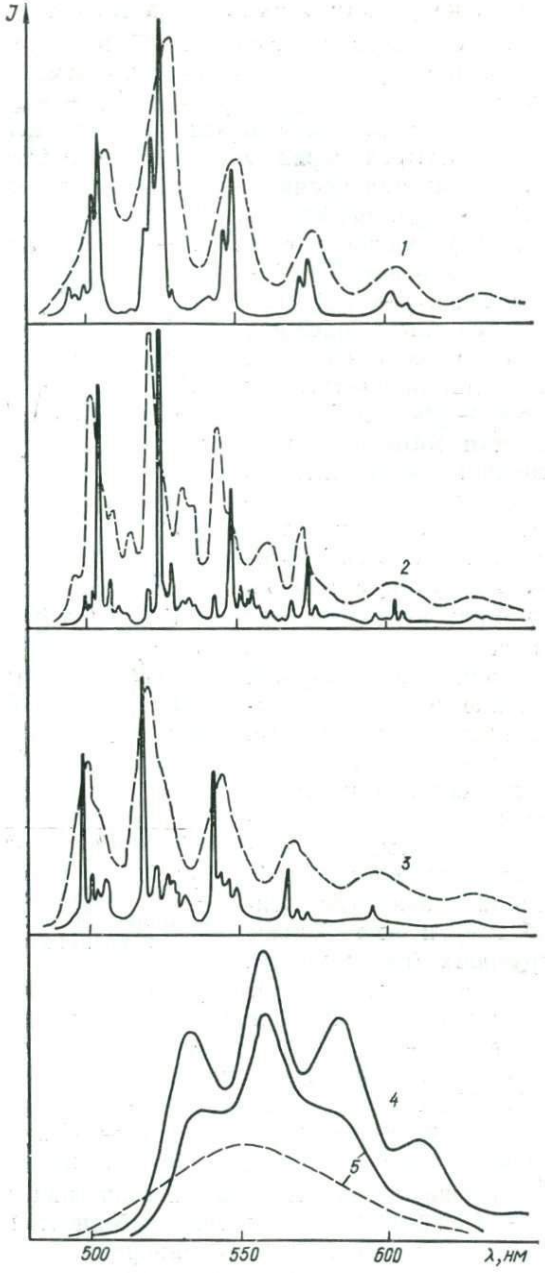


Рис. 72. Спектры фотолюминесценции фосфатов уранила при температурах 77 К (сплошная линия) и 300 К (штриховая):

1 — зеленый метаотенит, *2* — ураноцирцит, *3* — салеит, *4* — ренардит, *5* — фосфуранилит и парсонсит.

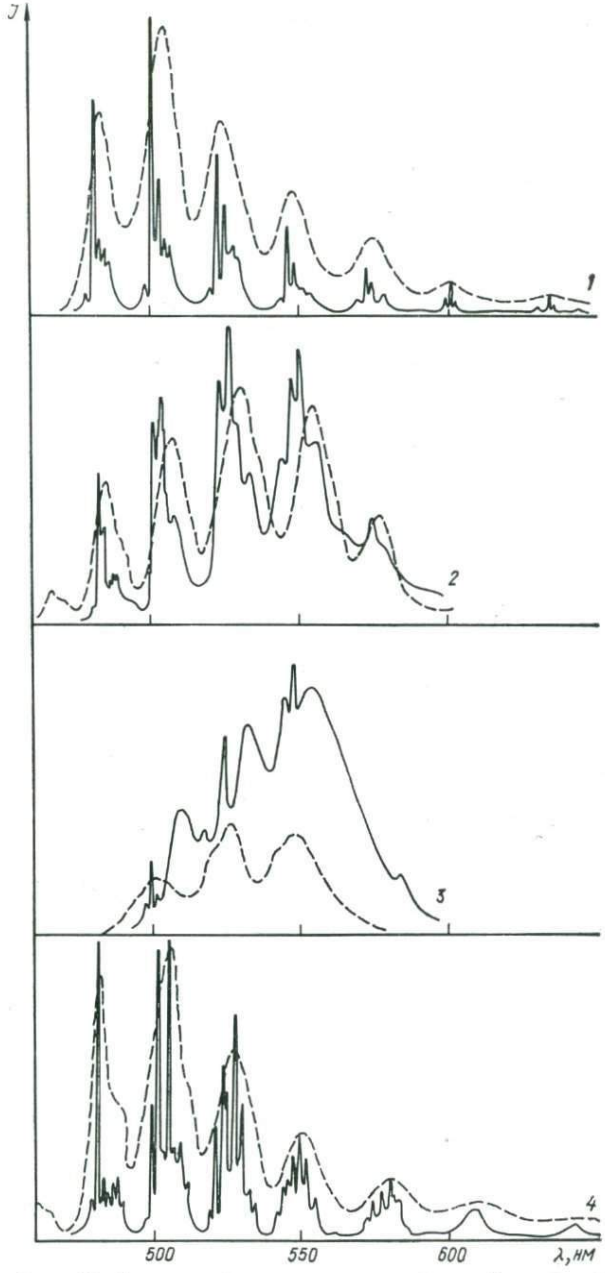


Рис. 73. Спектры фотолюминесценции карбонатов уранила при температурах 77 К (сплошная линия) и 300 К (штриховая):

1 — андерсонит, *2* — бейлиит, *3* — Резерфордин, *4* — шрекингерит.

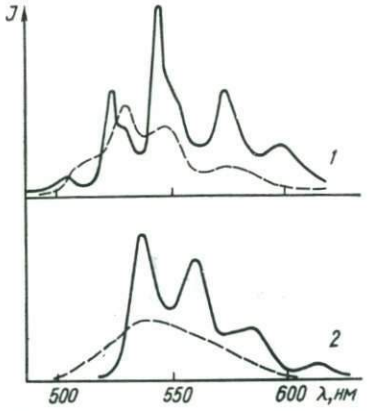


Рис. 74. Спектры фотолюминесценции метаураноспинита (*1*) и цейнерита [72] (*2*) при температурах 77 К (сплошная линия) и 300 К (штриховая).

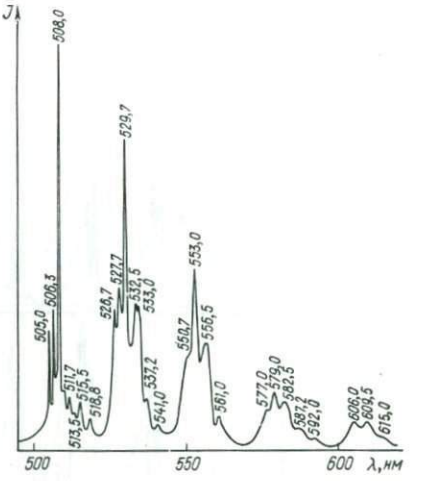


Рис. 75. Спектр люминесценции ураноспинита ($T = 77$ К).

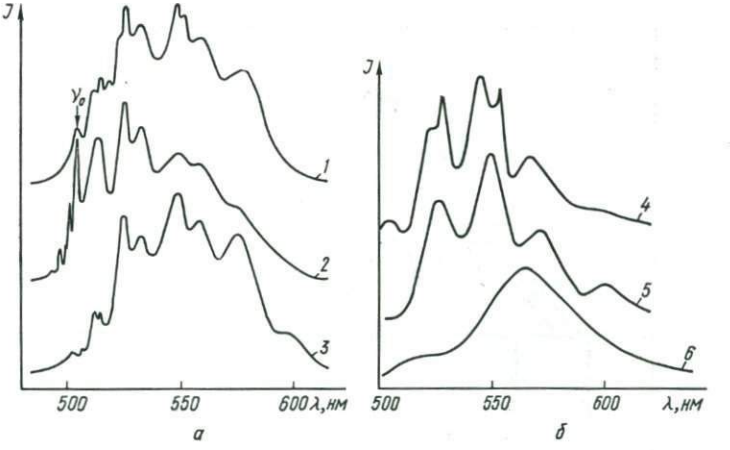


Рис. 76. Спектры фотолюминесценции ($T = 77$ К) ванадатов (*а*), гидроокислов и молибдатов (*б*) уранила:

1 — карнотит, *2* — тюямунит, *3* — вануралит, *4* — иригинит, *5* — умохоит и калькурмолит, *6* — ванденбрандеит.

рост интенсивности полос флюоресцентной серии. При температуре жидкого азота полосы разрешаются на группы линий с частотными интервалами между гомологичными линиями ~ 700 см$^{-1}$ (рис. 71).

Спектры люминесценции минералов уранила, приведенные на рис. 72—77, при температуре 77 К в большинстве случаев пред-

ставляют собой структурные группы полос (линии тонкой структуры полос — ТС — характерны для фосфатов, арсенатов, карбонатов и других минералов), начинающиеся обычно с частоты чисто электронного перехода. Частота полносимметричных валентных колебаний ν_s иона уранила проявляется несколькими квантами. Внутримолекулярные колебания сложных катионов, лигандов, а также колебания кристаллической решетки проявляются в спектрах в комбинации с полносимметричными колебаниями ν_s. Различное число групп и линий ТС в группах для разных минералов (у отенита шесть групп линий и по четыре линии ТС в группе, у шрекингерита восемь групп и по восемь линий ТС в группе и т. д.) и различное соотношение интенсивностей линий определяют индивидуальность спектра каждого минерала. Спектры некоторых минералов (многие отениты, резерфордин, ванадаты) значительно усложнены вследствие наложения двух (или нескольких) электронно-колебательных серий, что указывает на существование в их решетках нескольких структурно-неэквивалентных центров излучения. Так, Б. С. Горобец [72] установил для отенита три типа спектров люминесценции (соответствующих трем типам центров), отличающихся как количеством и спектральным положением полос, так и температурной зависимостью их интенсивностей. Следует также отметить, что общее смещение полос в спектрах излучения в сторону коротких или длинных волн обусловливает различия в цвете люминесценции (в спектрах андерсонита, бейлиита, шрекингерита наиболее интенсивные линии смещены в область < 500 нм — голубовато-зеленое свечение, в спектрах ванадатов, силикатов и др.— в область 550 нм — желтое свечение) (рис. 72 — 77).

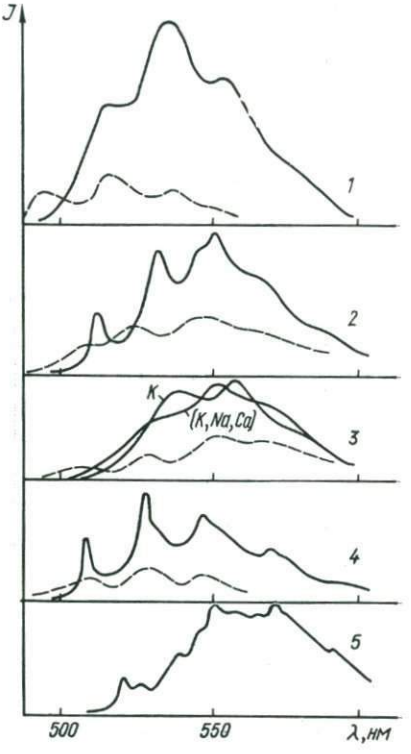


Рис. 77. Спектры люминесценции силикатов уранила при температурах 77 К (сплошная линия) и 300 К (штриховая);

1 — уранофан, *2* — β-уранотил, *3* — калиевый и калий-натрий-кальциевый болтвудиты, *4* — натриевый болтвудит, *5* — соддиит [72].

В отличие от фосфатов, арсенатов и карбонатов, спектры люминесценции сульфатов и силикатов уранила (рис. 74, 77) являются полосчатыми (линейчатая структура не проявляется даже

при низких температурах), а спектры ванадатов и молибдатов (рис. 76) относятся к промежуточному типу: спектры люминесценции этих минералов усложнены, что связано с наличием в их решетках по крайней мере двух уранильных центров различной природы. Обращает на себя внимание очень низкое значение частот полносимметричных колебаний ν_s иона уранила в силикатах и некоторых сульфатах (например, циппеите).

Приведенные экспериментальные данные (табл. 28), хорошо согласующиеся со схемой электронно-колебательных переходов, изображенной на рис. 70, показывают, что излучательным в молекулярном комплексе уранила является одно возбужденное состоя-

Таблица 28. *Спектроскопические характеристики*

Минерал, формула	Симметрия	Цвет окраски	Цвет люминесценции 300 К	Цвет люминесценции 77 К
Отенит, $Ca[UO_2\|PO_4]_2 \cdot nH_2O$	P_4h	Зеленовато-желтый	Очень яркий желтовато-зеленый	
Ураноцирцит, $Ba[UO_2\|PO_4]_2 \cdot 10H_2O$	D_4	То же	То же	
Салеит, $Mg[UO_2\|PO_4]_2 \cdot 10H_2O$	C_{4v}	Лимонно-желтый	Яркий желтовато-зеленый	
Сабугалит, $AlH[UO_2\|PO_4]_2 \cdot 16H_2O$	D_4h	Ярко-желтый	То же	
Торбернит, $Cu[UO_2\|PO_4]_2 \cdot 8H_2O$	D_4h	Зеленый	Нет	Очень слабый
Парсонсит, $Pb_2[UO_2\|(PO_4)_2] \cdot 2H_2O$	C_1	Слабо-желтый	Очень слабый	Средний желто-зеленый
Ураноспинит, $Ca[UO_2\|AsO_4]_2 \cdot 10H_2O$	D_4h	Лимонно-желтый	Яркий зеленовато-желтый	
Метановачекит, $Mg[UO_2AsO_4]_2 \ 4H_2O$	C_4h	То же	То же	
Трегерит, $(H_3O)_2[UO_2\|AsO_4]_2 \ 8H_2O$	D_4h	» »	Нет	Зеленовато-желтый
Вальпургин, $[(BiO)_4\|UO_2\|(AsO_4)_2] \cdot 3H_2O$	C_1	Желтый	Нет	Средний оранжевый
Бергенит, $Ba[(UO_2)_4\|(OH)_4\|(PO_4)_2] \cdot 8H_2O$	D_2h	»	Слабый	Средний желто-зеленый
Фосфуранилит, $Ca[(UO_2)_4\|(OH)_4\|(PO_4)_2] \ 8H_2O$	D_2h	Лимонно-желтый	»	То же
Ренардит, $Pb[(UO_2)_4\|(OH)_4\|(PO_4)_2] \ 8H_2O$	D_2h	Желтый	»	» »
Шрекингерит, $NaCa_3[UO_2\|F\|SO_4\|(CO_3)_3] \ 10H_2O$	D_2h	Зеленовато-желтый	Яркий голубовато-зеленый	
Андерсонит, $Na_2Ca[UO_2\|(CO_3)_3] \ 6H_2O$	C_{3i}	Зеленовато-желтый	Яркий голубовато-зеленый	
Бейлиит, $Mg_2[UO_2\|(CO_3)_3] \ 18H_2O$	C_2h	Желтый	То же	
Резерфордин, $[UO_2\|CO_3]$	D_2h	»	Яркий зеленовато-желтый	

ние A_{2g}, причем наиболее интенсивная высокочастотная линия ν_0 в спектре люминесценции соответствует чисто электронному переходу с нулевого бесколебательного уровня этого состояния (О) в основное состояние A_{1g} (О), т. е. переходу, при котором колебательное состояние решетки и излучающего центра не изменяется.

То, что люминесценция происходит только с одного возбужденного состояния, дает возможность определить частоты колебаний молекулы в нормальном состоянии как разности частот линий, соответствующих О — О-переходу, и частот линий ν_i, появляющихся в результате наложения на чисто электронный переход внутри-

некоторых минералов уранила

$\nu_s(A_{1g})$	$\nu_s(A_{2g})$	$\nu_s(E_{2g})$	$\nu_s(A_{1u})$	ν_{00} $(A_{1g}\rightarrow A_{2g})$	ν_{00} $(A_{1g}\rightarrow E_{2g})$	ν_{00} $(A_{1g}\rightarrow A_{1u})$
830	690	700	670	20020	22830	27000
840	650	700	690	19900	22850	26890
830	700	660	670	20280	23800	27420
820	600	690	—	—	23100	27160
—	680	670	—	19920	22570	—
740	—	610	600	—	22510	27150
803	—	—	—	—	—	—
820	—	—	—	—	—	—
830	—	—	—	—	—	—
790	—	—	—	—	—	—
720	660	—	—	20100	22060	—
750	630	—	—	19850	21870	—
740	—	—	—	—	—	—
840	633	720	650	21090	23100	27420
820	630	690	650	20790	22820	—
830	640	650	—	21100	24210	27520
810	—	—	—	—	—	—

молекулярных колебаний уранила и кристаллических колебаний решетки. Наиболее интенсивными в спектрах люминесценции (рис. 72—77) являются линии полносимметричных колебаний, частоты которых можно приближенно рассчитать из соотношения:

$$\nu_i = \nu_0 - (n-1)\,\nu_s, \qquad (33)$$

где $n = 1, 2, 3, \ldots$, ν_s — частота полносимметричного колебания UO_2^{2+}. Более детальный анализ экспериментальных результатов показывает, что в электронно-колебательных спектрах люминесцен-

Таблица 29. *Частоты линий и их интерпретация в спектрах люминесценции фосфатов уранила, см$^{-1}$*

Отенит	Метаотенит	Уранофан-цирцит	Салеит	Сабугалит	Интерпретация
—	—179	—151	—	—	Переходы с внешних колебательных подуровней состояния A_{2g}
—92	—103	—111	—	—	
	—55	—59	—	—	
19940	19865	19873	20137	19960	ν_0 — чисто электронный переход
352	300	334	221	270	$\nu_\partial\,(UO_2^{2+})$
—	380	—	320	380	
470	450	448	430	460	$\nu_2\,(PO_4^{3-})$
—	642	658	—	—	ν — внутр. либрационное H_2O
860	829	818	832	820	$\nu_s\,(UO_2^{2+})$
910	926	919	906	910	$\nu_{as}\,(UO_2^{2+})$
1150	1173	1143	1083	1134	$\nu_s\,(UO_2^{2+}) + \nu_g\,(UO_2^{2+})$
1635	1657	1628	1681	1645	$2\nu_s\,(UO_2^{2+})$

ции минералов уранила проявляются колебания всех составных частей комплекса: уранильной (ν_s, ν_{as} и ν_∂) и анионных (фосфатных, карбонатных и др.) групп, а также молекул воды (табл. 29, 30). При этом наряду с положительными значениями колебательных частот имеются частоты (рис. 72, табл. 29) с отрицательными значениями, смысл которых становится понятным, если учесть, что в процессах люминесценции принимают участие колебания решетки, усложняющие систему уровней излучательного возбужденного состояния A_{2g}. При температурах, значительно превышающих температуру абсолютного нуля, возникают излучательные электронные переходы с колебательных уровней энергии кристаллической решетки в верхнем энергетическом состоянии (антистоксовские переходы $A_{2g}\,(1,2) \rightarrow A_{1g}\,(0,1(0^1),\ 2(0^1)$ и т. д., см.

рис. 70,*б*), приводящие к появлению линий в спектрах с частотами, значительно превышающими частоту чисто электронного перехода. Так как населенность указанных уровней зависит от температуры, то последняя определяет интенсивность и предельные значения частот колебаний. Наблюдаемые в спектрах люминесценции шрекингерита, ураноталлита, циппеита, уранофана и других минералов при комнатной температуре линии или полосы антистоксовских переходов ν_{01}, ν_{02}, ν_{11}, ν_{12} и т. д. полностью «вымораживаются» при температуре жидкого азота.

Таблица 30. *Частоты линий в спектрах люминесценции карбонатов уранила. см*$^{-1}$

Андерсонит	Шрекингерит	Бейлиит	Интерпретация
20795	20729	20700	ν_0 — чисто электронный переход
—	102	120	$\nu\,(UO_2^{2+} - OCO_2^-)$
176	178	220	$\nu_\partial\,(UO_2^{2+})$
252	258	310	
—	325	—	
—	689	—	ν — внутр. либрационное H_2O
742	753	730	$\nu_3\,(OCO_2^-)$
830	830	830	$\nu_s\,(UO_2^{2+})$
910	912	925	$\nu_{as}\,(UO_2^{2+})$
—	1489	—	$\nu_4\,(OCO_2^-)$

В общем следует отметить, что степень сложности спектра люминесценции определяется различными правилами отбора для большого числа нормальных колебаний, и эти правила вытекают главным образом из свойств симметрии молекулы уранилового комплекса.

Одна из характерных особенностей уранильной группы состоит в том, что, несмотря на большую ее устойчивость, межатомные расстояния и другие свойства связей O — U — O (в частности, частоты внутримолекулярных колебаний) непостоянны в разных соединениях уранила и зависят от остальных атомов и групп, входящих в координационную сферу U^{6+}. Изменение структурных параметров UO_2^{2+} отражается на его симметрии, и, следовательно, на спектроскопических свойствах (интенсивности и положении полос излучения и поглощения, характере колебательной структуры полос и т. д.). Экспериментально было показано [61, 186], что наиболее чувствительными к изменению симметрии оказываются полосы в спектрах люминесценции и флюоресцентной серии поглощения. Следует несколько подробнее остановиться на характере этой зависимости.

Симметрия $D_{\infty h}$, соответствующая линейной структуре молекулы UO_2 в свободном состоянии, понижается с появлением лигандов в экваториальной плоскости, т. е. при вхождении уранилиона в кристаллическую решетку. Во всех структурно изученных соединениях уранила [87, 508], в том числе и природных минералах [191], координационным полиэдром U^{6+} является бипирамида, наиболее высокосимметричная из которых гексабипирамида (D_{6h}). В соответствии с этим гамильтониан, описывающий электронное состояние комплекса с учетом возмущения, характеризующего степень отклонения симметрии координационной сферы от D_{6h} в сторону D_3 (и далее до C_3, C_2 и т. д.), и «динамического» возмущения, описывающего электронно-колебательное взаимодействие, можно представить в виде [47]:

$$H = H_{D_{6h}} + \varepsilon H_{D_3} + H^1, \qquad (34)$$

где ε — малый параметр, зависящий от типа соединения. Значение ε характеризует отношение величины отклонения атомов от симметрии D_{6h} к величине соответствующих связей (~0,02 и меньше). При симметрии D_{6h} компоненты операторов электрического и магнитного моментов преобразуются как A_{2u} и A_{2g} (нижайшее возбужденное состояние). Следовательно, электронный переход $A_{2u} \rightleftarrows A_{1g}$ разрешен как магнитный дипольный и строго запрещен как электрический дипольный. Это обстоятельство позволяет в значительной мере объяснить малые значения коэффициента полос поглощения флюоресцентной серии и интенсивности люминесценции многих уранилсодержащих минералов [188].

Понижение симметрии до D_3 приводит к смешиванию электронных состояний различной четности (g и u) и, следовательно, к изменению правил отбора. Переход $A_{2g} \rightleftarrows A_{1g}$ становится частично разрешенным как электрический диполь, заимствуя интенсивность от разрешенных электрических дипольных переходов. Кроме того, понижение симметрии уранильного комплекса до C_3 и ниже приводит к появлению в спектрах излучения интенсивных антисимметричных и «деформационных» колебаний. В работе [30] в качестве количественного критерия, характеризующего степень проявления различных молекулярных и кристаллических колебаний в электронно-колебательных спектрах ураниловых соединений, предложено использовать величину $\frac{I(\nu)}{I(\nu_s)}$ ($\nu = \nu_{as}$ или ν_δ), которая отражает степень понижения симметрии уранильного комплекса.

Существенно различное проявление колебаний ν_{as} и ν_δ в спектрах разных кристаллов обусловлено различием в правилах отбора для этих колебаний при понижении симметрии. Так, если появление колебаний ν_{as} вызвано смешиванием волновых функций разрешенного возбужденного состояния A_{2u} и нижайшего возбужденного состояния A_{2g}, связанным с увеличением «неравноплечности» UO_2-комплекса, то определяющую роль в механизме

проявления колебаний ν_∂ играет понижение симметрии в экваториальной плоскости уранила, причем интенсивность переходов с участием ν_∂ определяется степенью смешивания состояний A_{2g} и E_{2g} (см. рис. 70). Результаты многочисленных исследований люминесценции синтетических соединений уранила показывают [30, 87, 109, 285], что значительное влияние на структуру их электронно-колебательных спектров оказывают размер и вид катионов, а также тип, число лигандов и характер их расположения в экваториальной плоскости.

Таблица 31. *Типы координации и межатомные расстояния* UO_2O_n *в некоторых минералах уранила*

Минерал	Тип координации урана	Сингония и пространственная группа минерала	Межатомные расстояния, Å		
			U—O_1	U—O_2	U—O_h
Метаотенит	U—O_2O_4	Тетрагональная, $D_{4h}^7 - P4/nmm$	1,99	1,79	2,34(4)
Метацейнерит	U—O_2O_4	Тетрагональная, $C_{4h} - P4/n$	1,94	1,78	2,18(4)
Метаторбернит	U—O_2O_4	Тетрагональная, $C_{4h}^3 - P4/n$	1,82	1,77	2,33(4)
Абернатиит	U—O_2O_4	Тетрагональная, $D_{4h}^8 - P4/ncc$	1,81	1,70	2,35(4)
Уранофан	U—O_2O_5	Моноклинная, $C_2^2 - P2_1$	1,91	1,91	2,30(2) 2,50(2) 2,10(1)
Яхимовит	U—O_2O_5	Триклинная, $C_i^1 - P\bar{1}$	1,88	1,88	2,40(2) 2,30(2) 2,60(1)
Склодовскит	U—O_2O_5	Моноклинная, $C_{2h}^3 - 1/2m$	1,75	1,67	2,22(2) 2,04(2) 2,15(1)
Казолит	U—O_2O_5	Моноклинная, $C_{2h}^5 - P2_{1/c}$	1,80	1,80	2,40(5)
Разерфордин	U—O_2O_6	Ромбическая, $D_{2h}^{13} - P_{mmn}$	1,67	1,67	2,43(2) 2,52(4)
Андерсонит	U—O_2O_6	Тригональная, $C_{3i}^2 - R\bar{3}$	1,84	1,80	2,45(6)

Рассматривая на основании изложенных представлений особенности спектров люминесценции минералов уранила, мы будем исходить из предположения, что способностью к излучению обладают только те из них, в решетках которых имеется достаточное количество низкосимметричных центров UO_2^{2+}. Причина понижения симметрии уранильных групп, как и всей локальной симметрии уранкислородного полиэдра, заключается в особенностях крис-

таллохимии рассматриваемых минералов: в перераспределении в них связей, изменении их относительной прочности и длины, что определяется как количеством (координационное число), так и качеством (валентность, электроотрицательность и т. д.) лигандов (табл. 31).

С увеличением числа лигандов в экваториальной плоскости и, соответственно, уменьшением расстояния O — U — O в уранильной группе индивидуальные особенности и связанные с ними спектроскопические свойства уранила выражены значительно слабее. Тот же эффект наблюдается при повышении кратности и степени ковалентности связей внутри основных структурных радикалов RO_4 и RO_3.

Зависимость интенсивности люминесценции от количества лигандных атомов в экваториальной плоскости уранил-иона можно проследить на примере фосфатов и ванадатов. В фосфатах (а также арсенатах) в экваториальной плоскости уранильного комплекса располагаются четыре атома кислорода, в ванадатах — пять, в соответствии с чем в последних (карнотите, тюямуните, ванураните) по сравнению с фосфатами (парсонситом, ренардитом, фосфуранилитом) уменьшается интенсивность люминесценции.

С другой стороны, даже в случае изоструктурных урансодержащих минералов наблюдается существенное различие в структуре и интенсивности спектров люминесценции, что свидетельствует о влиянии на электронное состояние иона UO_2 атомов и групп второй координационной сферы, с которыми связаны кислородные атомы уранила (Na, K, Mo, Ca, Cu, Pb и др.). В качестве примеров, подтверждающих изложенное, можно привести отенит и торбернит. Отенит обладает яркой люминесценцией с характерным линейчатым спектром (при $T = 77$ K); в торбернite свечение отсутствует даже при низкой температуре. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах поглощения этих минералов, где в случае торбернита полосы поглощения флюоресцентной серии практически не фиксируются [188]. Особенности спектроскопических характеристик этих минералов легко уяснить, учитывая структурные параметры уранильных комплексов в их решетках. Для сопоставления можно, вероятно, использовать структурные данные по метаотениту и метаторберниту [155], характеризующиеся следующими значениями длин связей в уранильных комплексах:

Метаотенит $U - O_2O_4 = 1{,}79;\ 1{,}99;\ 2{,}32$ (4).
Метаторбернит $U - O_2O_4 = 1{,}77;\ 1{,}82;\ 2{,}33$ (4).

В обоих случаях координационным полиэдром урана является тетрагональная бипирамида. Однако, если симметрия полиэдра в метаторбернite приближается к тетрагональной (значения длин полярных связей U — O близки), то в метаотените симметрия уранильного комплекса не выше ромбической, так как существенно отличаются длины связей O — U — O, что приводит к значительному увеличению вероятности перехода $A_{2g} \rightarrow A_{1g}$.

На первый взгляд кажется, что наблюдаемая зависимость интенсивности свечения уранил-иона от симметрии его окружения носит случайный характер и не может объяснить всех экспериментальных фактов, в частности, отсутствия люминесценции у значительной части уранилсодержащих минералов, обладающих довольно низкой симметрией группировки UO_2^{2+}, как кюрит, скупит, моктецумит и др. Такое кажущееся несоответствие общей закономерности легко объясняется. Известно, что присутствие урана в любом веществе может быть обнаружено по флюоресценции вплоть до молекулярной концентрации 10^{-7}%, в то время как выход люминесценции достигает оптимальных значений при сравнительно низких концентрациях (10^{-2}— 10^{-1}%, иногда до 1%) и падает до нуля при более высоких концентрациях урана [196]. Это обстоятельство позволяет предположить, что даже в интенсивно люминесцирующих уранилсодержащих минералах только незначительная часть ионов UO_2^{2+} обладает способностью к излучению, т. е. только те из них, которые имеют пониженную по сравнению с основной решеткой локальную симметрию. В таком случае по мере увеличения концентрации излучающих центров будет наблюдаться рост интенсивности свечения. Пропорциональность между яркостью свечения кристалла и количеством находящихся в нем центров (при отсутствии посторонних тушащих примесей) соблюдается лишь в узких концентрационных пределах. При повышении содержания излучающих центров выше определенного предела нарастание яркости свечения замедляется до полного прекращения. Дальнейшее увеличение концентрации низкосимметричных комплексов UO_2^{2+} приводит к тушению люминесценции. В общем случае это явление слагается из нескольких эффектов: экранирования, реабсорбции и концентрационного тушения.

Экранирование. С увеличением концентрации люминесцирующих центров в кристалле возрастает соответственно и поглощение ими возбуждающего света, что приводит к ослаблению излучения внутренних слоев образца.

Реабсорбция. Кроме ослабления возбуждающего потока становится заметным вторичное поглощение кристаллом свечения излучающих центров. Оно проявляется тем сильнее, чем больше перекрывание спектров поглощения и излучения. К этому следует добавить, что значительное тушение люминесценции медьсодержащих минералов уранила обусловлено поглощением излучения UO_2^{2+} ионами Cu^{2+}, имеющими в этой области спектра интенсивные полосы поглощения. На рис. 78 для сравнения приведены спектры поглощения отенита, не имеющего полос поглощения в области полос люминесценции, торбернита и цейнерита с довольно интенсивной полосой в области 600 — 650 нм.

Концентрационное тушение. Основная причина концентрационного тушения — уменьшение среднего расстояния

между излучающими центрами, что приводит к значительному возрастанию обменного взаимодействия. Каждый уранил-ион окружен достаточно тесно другими идентичными уранил-ионами и, следовательно, должен наступать резонанс между колебаниями ближайших соседей, рассеивающих безызлучательно энергию возбуждения.

В уранилсодержащих минералах понижение симметрии иона UO_2^{2+} чаще всего происходит при вхождении в уранильный комплекс гидроксильных ОН-групп или молекул воды [72, 86, 166, 213]. При этом можно рассматривать два крайних случая.

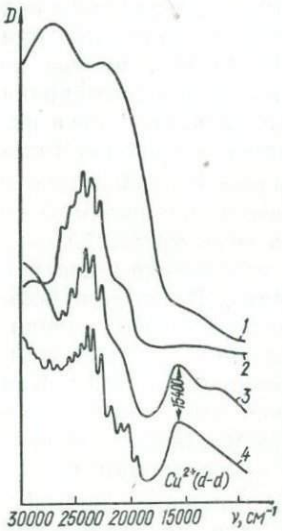


Рис. 78. Спектры оптического поглощения некоторых минералов уранила:

1 — кюрит, *2* — отенит, *3* — торбернит, *4* — цейнерит.

1. ОН-группы входят в минерал как структурные единицы комплекса. Вследствие больших концентраций низкосимметричных центров наступает концентрационное тушение, и минералы не способны люминесцировать (или люминесцируют очень слабо даже при температуре жидкого азота). К таким минералам относятся, в первую очередь, гидроокислы урана, в структуре которых основным связующим звеном в цементации слоев гидроокислов урана являются кислород-водородные молекулы в различных формах проявления, некоторые силикаты, молибдаты, сульфаты и др. В тушении люминесценции этих минералов важную роль играют также процессы реабсорбции, так как в результате увеличения концентрации низкосимметричных комплексов UO_2^{2+} резко возрастает интенсивность полос поглощения флюоресцентной серии, происходит их сильное уширение и смещение в длинноволновую область, что приводит к значительному перекрыванию спектров поглощения и излучения (рис. 78).

2. Яркая люминесценция является результатом понижения локальной симметрии лишь отдельных, слабо взаимодействующих друг с другом уранильных комплексов. Вполне очевидно, что форма электронно-колебательных спектров излучения несет при этом значительную информацию о локальном окружении UO_2^{2+} и структуре минерала в целом. Так, по характеру спектра можно судить о наличии в решетке минерала одного или нескольких структурно-неэквивалентных центров излучения. По мере увеличения количества типов центров свечения линейчатая структура постепенно исчезает и спектры становятся узкополосчатыми, подобно спектрам излучения ионов UO_2^{2+} в растворах. По-видимому,

такая аналогия позволяет сделать определенные выводы о важной роли в люминесценции уранилсодержащих минералов молекул воды, которые, понижая симметрию полиэдров уранильных комплексов, создают множество неэквивалентных центров свечения. Наиболее детальное изучение роли воды в формировании центров излучения было проведено Б. С. Горобцом [72], установившим, что в природных и синтетических кристаллах отенита в результате неоднородности связей уранила с различными формами воды образуются центры I, II, и III. Параллельное исследование влияния дегидратации минералов при нагревании на характер изменения спектров люминесценции и кривых потери веса (DTG) показало, что в состав основного центра люминесценции в фосфатах и арсенатах уранила наряду с UO_2^{2+} входит $4H_2O$, т. е. этот центр является аквакомплексным. Центр I наиболее устойчив, свечение полностью исчезает лишь после прогрева при 250°С. Для центра II, разрушающегося при температуре 50°С и теряющего две молекулы слабосвязанной с катионом воды, характерны необратимость разрушения и люминесценция только при низких температурах. Установлено, что центра II нет в синтетических отенитах, где строго соблюдается стехиометрия. Однако предположение о том, что в состав его входит наряду с уранилом термически малоустойчивый оксоний H_3O^+, не получило подтверждения при исследовании отенитов методом ЯМР. Центр III, спектр люминесценции которого подобен спектру уранила в растворах, представляет собой по существу совокупность многих центров, образуемых уранильными комплексами, в структуру которых входят разупорядоченные молекулы воды.

Явно выраженная зависимость электронно-колебательных спектров люминесценции минералов уранила от структурно-химических особенностей последних позволяет в некоторых случаях делать определенные выводы о состоянии иона UO_2^{2+} в кристаллической решетке. Например, уменьшение частот полносимметричных колебаний ν_s до 740 $см^{-1}$ (см. рис. 77, табл. 28) в силикатах свидетельствует о значительном растяжении уранил-иона в их структуре. Если исходить из теории донорно-акцепторного взаимодействия между ионом уранила и окружающими его лигандами, то уменьшение частот валентных колебаний происходит вследствие усиления донорных свойств лигандов. Возникновение донорно-акцепторных связей с лигандами в экваториальной плоскости вызывает частичное смещение их отрицательного заряда к урану, что, естественно, должно препятствовать смещению к нему электронов уранильных кислородов. Такое взаимодействие приводит к ослаблению связей $U — O_1$, их удлинению и соответственно к понижению частот валентных колебаний [87]. Интересно проследить, какое влияние на характер связей $U — O_1$ оказывают размер и вид катионов второй координационной сферы. В соединениях с одинаковым координационным числом уранила и различным

типом катионов характер изменения структуры электронно-колебательного спектра зависит от степени искажения координационного полиэдра урана, которое обусловлено увеличением неравноплечности или понижением симметрии в экваториальной плоскости уранила. В качестве количественной оценки этих искажений можно использовать отношения интенсивностей полос валентных колебаний UO_2^{2+}. Расчет значений $\frac{I(\nu)}{I(\nu_s)}$ для частот антисимметричных и деформационных колебаний (ν_{as} и ν_δ) в спектрах фосфатов уранила показывает (рис. 72), что неравноплечность уранила увеличивается в ряду ураноцирцит, отенит, салеит, сабугалит (т. е. повышается с уменьшением ионного радиуса катиона), в то время как параметры экваториального окружения практически не изменяются (отношение интенсивностей $\frac{I(\nu_a)}{I(\nu_s)}$ сохраняется постоянным в спектрах всех рассматриваемых фосфатов). Значительное увеличение неравноплечности уранила сопровождается уменьшением длин связей U — O, что отражается на величине средних частот полносимметричных колебаний: значения ν_s увеличиваются в ряду катионов Al < Mg ≈ Ca < Ba (рис. 79).

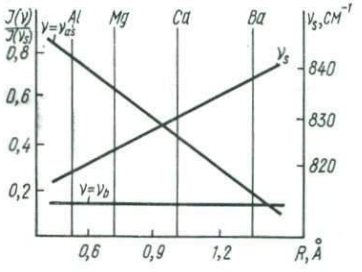


Рис. 79. Зависимость относительной интенсивности полос и значений частот валентных колебаний UO_2^{2+} в фосфатах от ионного радиуса катиона.

Таким образом, анализ низкотемпературных электронно-колебательных спектров люминесценции, которые, как показано выше, отражают структурные параметры уранильных комплексов, может быть успешно применен при исследованиях кристаллохимических особенностей минералов уранила и, следовательно, значительно расширяет диагностические возможности люминесцентного метода.

Люминесценция адсорбированных ионов уранила. Уран в различной степени окисления является широко распространенным примесным элементом в минералах и горных породах. Его присутствие в их составе обычно устанавливается с помощью различных радиометрических и химико-спектральных методов, которые, однако, не несут никакой информации о структурном положении и валентном состоянии иона (входит уран в решетку минерала как изоморфная примесь или адсорбирован в виде уранильных комплексов и микровключений самостоятельных урановых минералов). В некоторых случаях о присутствии урана в природных соединениях судят по появлению характерного зеленоватого свечения при фотовозбуждении минерала со специфическим для уранила спектром излучения. Люминесцирующие урансодержащие образцы агата, кремня, опала, аллофана и халцедона встречаются в осадочных формациях [221], гиалита — в зонах окисления

гидротермальных урановых месторождений, где они развиваются преимущественно в самой приповерхностной части. Характерно, что между зонами урансодержащих гиалитов и обычными гиалитами иногда наблюдается зона люминесцирующих урансодержащих супергенных карбонатов. Б. С. Горобец [75] показал, что спектры излучения и возбуждения урансодержащих кремней, халцедонов, аллофанов и опалов тождественны (рис. 80) и по своим спектроскопическим характеристикам (табл. 32) аналогичны спектрам излучения гидратированных ионов $(UO_2 \cdot nH_2O)^{2+}$, сорбиро-

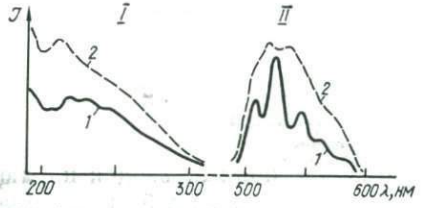


Рис. 80. Спектры возбуждения (*I*) и люминесценции (*II*) халцедона (T = = 77 К):

1 — природный образец, *2* — прокаленный в течение 30 мин при 900° С [75].

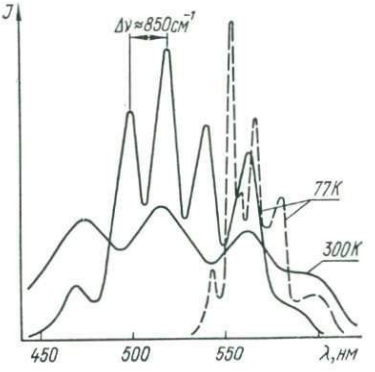


Рис. 81. Спектры люминесценции урансодержащего кальцита: природного (сплошная линия) и прокаленного при $T = 800°$ С (штриховая).

ванных из водных растворов силикагелем и алюмосиликагелем. Положение полос в спектрах люминесценции при 77 К и частоты полносимметричных колебаний ν_s существенно отличаются от соответствующих значений для UO_2^{2+} во вторичных минералах урана. Это позволило заключить, что уран в минералах кремнезема находится не в форме микровключений собственных урановых минералов, а адсорбирован в виде ионов уранила, координированных водой. Аналогичная картина наблюдается и для урансодержащих кальцитов, спектры люминесценции которых представлены серией эквидистантных полос со средним интервалом между

Таблица 32. *Средние значения частот электронно-колебательных переходов в спектрах люминесценции сорбированных ионов уранила, см*$^{-1}$

Минерал	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_S (ср.)
Кальцит	21080	20200	19330	18520	17700	16830	850
Кремень, халцедон, кварц, опал, аллофан [75]	20090	19270	18480	17750	—	—	820
Силикагель, алюмосиликагель [75]	20160	19340	18500	(17750)	—	—	830

максимумами 850 $см^{-1}$ (рис. 81, табл. 32). Интересно отметить, что люминесценция акво-ионов уранила наблюдалась только в арагонитоподобных шестоватых образцах кальцита, обладающих значительно большей сорбционной способностью, чем совершенные кристаллы. Обезвоживание урансодержащих кремней, халцедонов, опалов и кальцитов путем прокаливания приводит к дегидратации центров свечения. В спектрах прокаленных кальцитов наблюдаются характерные для U^{6+} линии излучения (рис. 81). В спектрах минералов кремнезема отмечаются обратимые изменения: постепенно исчезающая в процессе прокалки структура спектра вновь проявляется после обработки минералов водой [75].

§ 3. Люминесценция примесных молекул с триплетными состояниями

При внимательном изучении наиболее полных сводок по люминесценции минералов [21, 190, 350] обращает на себя внимание, что многие минералы различных классов имеют при фотовозбуждении свечение одного и того же цвета (голубого или голубовато-белого), сопровождающееся обычно длительным зеленым послесвечением. При этом оказывается, что для большинства из люминесцирующих минералов такой цвет свечения исключительно редок, а для некоторых (халцедона, опала, многих карбонатов, боратов, сульфатов и др.) — чрезвычайно распространен.

Исследование спектров возбуждения и излучения этих минералов позволило выявить некоторые характерные черты их люминесценции.

1. Широкие полосы в спектрах излучения минералов с голубым цветом свечения имеют максимум в области 430 — 470 нм. При температуре жидкого азота наблюдается слабо выраженная структура полос, причем положение полосок тонкой структуры приблизительно одинаковое для всех образцов (с точностью до ± 5 нм), что обусловливает большое сходство спектров минералов различных классов (карбонатов, сульфатов, силикатов, боратов и др.) (рис. 82, 84, 85).

2. После прекращения фотовозбуждения для всех минералов со спектрами излучения такого типа характерно зеленое послесвечение, длительность которого имеет явно выраженную температурную зависимость: при 77 К зеленое послесвечение, спектр которого приведен на рис. 82 (штриховая кривая), длится несколько десятков секунд.

3. При появлении в спектрах излучения более длинноволновых полос (например, полосы 560 нм, рис. 82) цвет свечения изменяется и становится белым. При этом интенсивность послесвечения заметно ослабевает. В случае желто-зеленого цвета излучения в спектрах отмечается только одна широкая полоса в области 500 — 600 нм с одним (~560 нм) или, реже, двумя (~530

и 560 нм) максимумами. В таких образцах (в основном в кальцитах) послесвечение не наблюдается.

4. Голубая ($\lambda_{max} = 470$ нм) и желто-зеленая (~560 нм) люминесценции характеризуются различными спектрами возбуждения (рис. 83). В первом случае излучение возбуждается в одной полосе с $\lambda_{max} = 390$ нм, во втором — в двух с $\lambda_{max} = 350$ и 490 нм.

5. Характер электронно-колебательного спектра показывает, что центры излучения имеют молекулярную природу и не являются активаторными в прямом смысле этого слова.

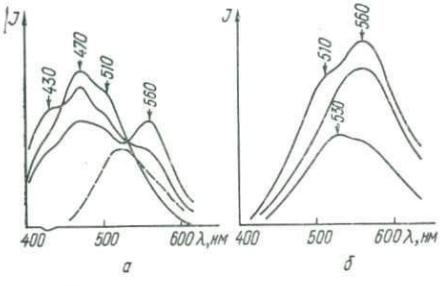


Рис. 82. Спектры излучения природных кальцитов с голубой (*а*) и желто-зеленой (*б*) фотолюминесценцией. Штриховой линией показан спектр послесвечения.

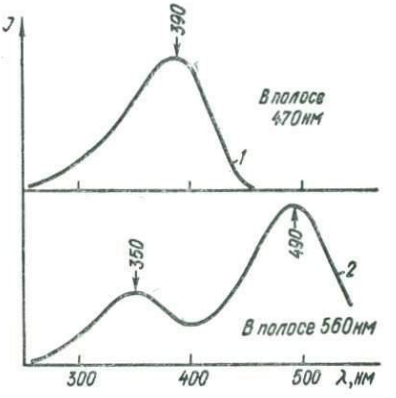


Рис. 83. Спектры возбуждения голубой (*1*) и зеленой (*2*) люминесценции кальцитов.

6. Голубая и желто-зеленая люминесценция этого типа не возбуждается рентгеновскими лучами.

Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что центры, обусловливающие рассматриваемое свечение природных минералов,— автономные образования, слабо взаимодействующие с кристаллической решеткой. Такими образованиями в твердых телах, как известно, могут быть примесные органические молекулы [57, 136, 137, 465, 466], молекулярные ионы типа MO_m^n (PO_2^-, NO_2^- и др.) [3, 31, 35], молекулы воды [84, 158] и т. д., обладающие специфическими люминесцентными свойствами.

Характерной особенностью этих молекулярных центров по сравнению с рассмотренными является то, что люминесценция их возбуждается при сильном синглет-синглетном переходе, а свечение возникает при переходе из долгоживущего триплетного состояния в основное синглетное. То, что многие органические соединения в твердых телах при возбуждении ультрафиолетовым излучением обнаруживают яркое послесвечение (или фосфоресценцию), которое всегда лежит в более длинноволновой области спектра, чем флюоресценция того же вещества, известно с 1888 г. [148]. В начале 30-х годов XX в. было высказано предположение, подтвердившееся в дальнейшем многочисленными эксперимента-

ми, что в процессе такой фосфоресценции участвуют по меньшей мере три молекулярных состояния: два синглетных (основное и возбужденное) и триплетное (метастабильное состояние) [258]. Между синглетными состояниями S_0 и S_1 (рис. 85, *б*) разрешены электрические дипольные переходы, что обусловливает значительные интенсивности полос поглощения и флюоресценции (рис. 82, 84, 86) даже при очень малых концентрациях излучающих комплексов в минералах. Большая длительность затухания люминесценции, обусловленная явлениями электронно-колебательной релаксации в триплетном состоянии, указывает на запрещенный триплет-синглетный характер свечения. Электронный переход между триплетным (T) и основным синглетным (S_0) состояниями представляет собой запрещенный по спину электрический дипольный переход (рис. 85, штриховая линия; волнистыми линиями показаны безызлучательные переходы в молекулярных центрах и колебательная релаксация). Приведенная схема уровней и электронных переходов хорошо объясняет наличие двух полос в спектрах голубой люминесценции (470 нм — переход $S_1 - S_0$; 520 нм — переход $T \rightarrow S_0$) (послесвечение) и одной полосы в спектрах возбуждения (390 нм — переход $S_0 \rightarrow S_1$). Во многих минералах молекулярными центрами, имеющими активные излучательные триплетные состояния, являются органические радикальные группировки [465, 466] или молекулы воды, жестко связанные в кристаллической решетке. Как известно [159, 271], большое количество разнообразных органических соединений, в основном веществ битумного ряда (масла, смолы, асфальтены), отчетливо люминесцируют в ультрафиолетовых лучах. На этом основаны методы битуминологического люминесцентного анализа, широко используемые при поисках месторождений нефти. Обычно каждая группа органических веществ характеризуется определенным цветом свечения, причем с увеличением плотности или уменьшением среднего значения отношения H : C цвет люминесценции изменяется от фиолетового, сине-голубого, голубого (масла) через желтый или оранжевый (смолы) до темно-коричневого (асфальтены). Так как природные битуминозные вещества обычно представляют собой смеси этих компонентов, изменения в цвете их свечения определяются главным образом количественными соотношениями входящих в их состав компонентов, что позволяет уже по цвету люминесценции

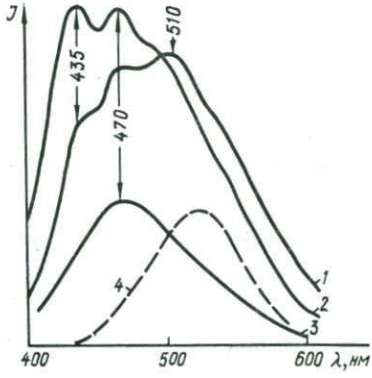


Рис. 84. Спектры фотолюминесценции ($T \simeq 77$ К):
1 — целестин, *2* — мирабилит, *3* — барит, *4* — барит (спектр послесвечения).

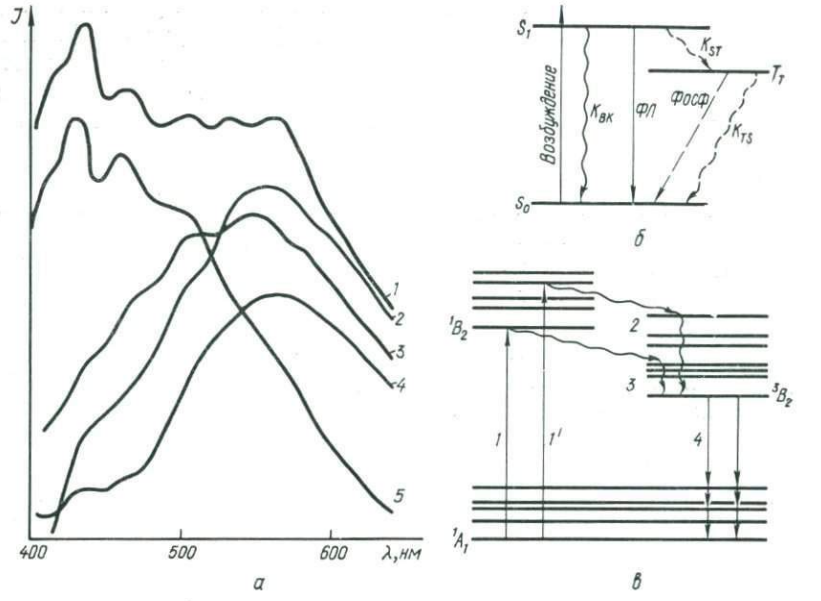


Рис. 85. Спектры фотолюминесценции природных карбонатов ($T = 77$ К) (*а*) и схемы электронных переходов для объяснения длительного послесвечения в органических (*б*) и фосфорно-кислородных (*в*) комплексах:
1 — смитсонит, *2* — церуссит, *3* — альстонит, *4* — витерит, *5* — магнезит.

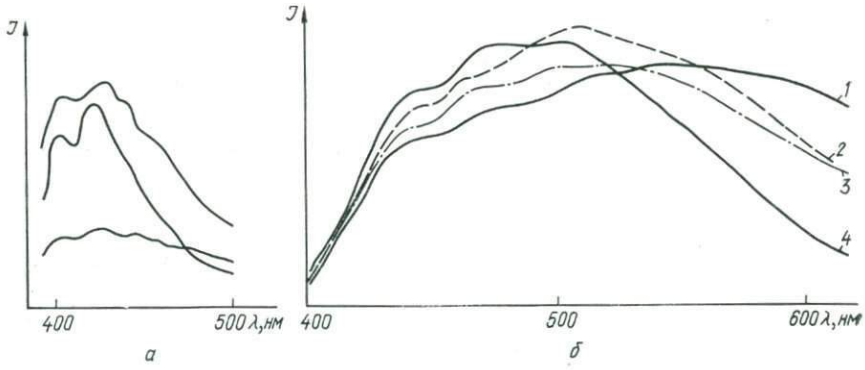


Рис. 86. Спектры излучения ($T = 77$ К) воды, адсорбированной цеолитами, (*а*) и молекулярных центров в минералах (*б*):
1 — гидроборацит, *2* — халцедон, *3* — калиборит, *4* — улексит.

минерала судить в общих чертах о химическом составе находящегося в нем битума.

С другой стороны, исследования люминесценции цеолитной воды [158] показали, что для свечения нелюминесцирующих в обычном состоянии молекул воды необходима жесткая фиксация их.

Эти условия реализуются для молекул адсорбированной воды в минералах (цеолитах, силикагелях и др.) [191] (рис. 86,*а*) и молекул воды в структуре льда, свечению которого соответствует в основном коротковолновая область спектра (рис. 86,*б*). Кроме того, в природных минералах обнаружена также триплет-синглетная люминесценция фосфорно-кислородных радикалов. В частности, параллельные исследования спектров ЭПР и люминесценции показали, что в некоторых природных кальцитах центрами желто-зеленого свечения являются радикалы PO_2^- (полоса излучения с $\lambda_{max} = 560$ нм, см. рис. 82,*б*), известные так же как активаторы люминесценции щелочногалоидных фосфоров [3, 35]. Наибольшая интенсивность такой люминесценции характерна для кальцитов из карбонатитов Тувы, гидротермальных жил Кольского полуострова и некоторых низкотемпературных свинцово-цинковых месторождений Забайкалья.

Вполне очевидно, что имеющихся в настоящее время экспериментальных данных еще недостаточно для установления в каждом конкретном случае химической природы центров излучения. Рассматривая их как сорбированные кристаллом молекулярные комплексы (за исключением фосфорных радикалов, изоморфно входящих в решетку кальцита), следует все минералы, обладающие такого типа люминесценцией, отнести, по классификации А. С. Поваренных [190], к ксенолюминесцирующим.

Ниже приведен список минералов, голубой, зеленый и белый цвет люминесценции которых обусловлен молекулярными центрами, имеющими активные в излучении триплет-синглетные переходы:

агат, адамин, аллофан, алунит, альстонит, амазонит, амблигонит, анальцим, ангидрит, англезит, апофиллит, арагонит, барилит, барит, баритокальцит, брусит, бура, вавелит, вантгоффит, витерит, волластонит, галит, галлуазит, геарксутит, гидраргилит, гидроборацит, гидромагнезит, гидроцинкит, гипс, главколит, глауберит, говлит, доломит, индерборит, иньоит, каламин, кальцит, каолинит, колеманит, кридит, ксонотлит, левигит, ледгиллит, лейцит, леонгардит, магнезит, мезолит, мейонит, мирабилит, натролит, олигоклаз, ортоклаз, опал, пандермит, пироморфит, пирофиллит, повеллит, поллуцит, скаполит, сколецит, смитсонит, стронцианит, содалит, тальк, тенардит, тремолит, томсонит, улексит, флюорит, ханксит, хиолит, целестин, церуссит, эпсомит.

Следует подчеркнуть, что большие значения сил осцилляторов электронных переходов при поглощении и излучении обусловливают довольно высокий выход фотолюминесценции примесных молекулярных центров даже при очень низких концентрациях их в минералах. При этом на интенсивность люминесценции оказывает существенное влияние примесный состав минералов. Значительное уменьшение интенсивности излучения с увеличением концентрации примесных ионов (обычно ионов группы железа или редких земель) следует объяснять в первую очередь процессами передачи энергии от возбужденной молекулы к примесному иону путем индуктивного резонанса, так как большинство из указанных ионов

имеет самые интенсивные полосы поглощения в области излучательных переходов $S_1 \rightarrow S_0$ и $T \rightarrow S_0$. В кальцитах, например, с увеличением концентрации марганца в образцах, содержащих молекулярные центры, свечение постепенно приобретает розоватый оттенок и при 0,5 — 0,7% Mn^{2+} становится оранжево-красным.

При нагревании минералов на воздухе происходит необратимое уменьшение интенсивности голубых полос (вплоть до полного их исчезновения в спектрах прогретых до 300—400°С образцов), что, вероятно, обусловлено процессами термической диссоциации молекулярных центров (например, разрыв связей С — Н, Н — О, Р — О и т. д.).

Такая зависимость люминесцентных свойств молекулярных центров от геохимических и термодинамических условий образования минералов в значительной мере объясняет то, что подавляющее большинство образцов с таким характерным цветом свечения относится к гипергенным образованиям — седиментационным осадкам водных бассейнов, отложениям горячих источников, перекристаллизованным жилам в осадочных породах и т. д.

Глава 6

СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ КАК ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МИНЕРАЛАХ

Образование центров люминесценции на собственных дефектах решетки было рассмотрено выше на примере сульфидных минералов. В настоящее время широко известна люминесценция собственных дефектов в самых различных в химическом и структурном отношении кристаллах (щелочногалоидных, фторидах, окислах, фосфатах, вольфраматах, молибдатах и др.— это F-центры и F-агрегатные центры, V_k-центры, тетраэдрические анионные комплексы различного состава и т. д.) [17, 176, 260, 318, 377, 445, 484, 497]. В общем случае следует считать, что любой собственный дефект структуры, обладающий достаточно изолированной системой энергетических уровней, может стать центром излучения. В чисто ионных кристаллах для этого имеются более благоприятные условия, поскольку такие кристаллы обладают довольно широкой запрещенной зоной. Вторым условием, необходимым для того, чтобы «дефектный» центр стал центром излучения, является его зарядовое состояние, т. е. дефект должен быть электронным или дырочным центром. И, наконец, необходимо, чтобы этот дефект был локально нескомпенсированным, ибо в противном случае поглощенная энергия с большой вероятностью может передаваться близлежащему примесному центру или рассеиваться в виде тепловых фононов.

§ 1. Центры окраски

Хорошо известно, что многие собственные дефекты реальных кристаллов становятся при захвате соответствующих зарядов электронными или дырочными центрами, обусловливая различную их окраску.

К числу наиболее обстоятельно изученных оптически активных центров, обусловленных собственными дефектами, относится прежде всего F-центр в щелочногалоидных кристаллах. В настоящее время модель F-центра (захваченный анионной вакансией электрон, одинаково взаимодействующий с шестью ближайшими окружающими его катионами) подтверждается различными методами [260, 312].

F-центры дают наиболее интенсивную полосу поглощения *F*, обусловливающую окраску щелочногалоидных кристаллов и имеющую характерную колоколообразную форму с четко выраженной температурной зависимостью полуширины: при комнатной температуре полуширина полосы порядка 0,30 — 0,35 эВ, при 4,2 К 0,15 — 0,20 эВ. Так как *F*-центр представляет собой простейший центр окраски, в котором единственный электрон захвачен положительным зарядом, возникающим на месте анионной вакансии, он обладает аналогичной атому водорода системой энергетических уровней: 1*s* (основное состояние), 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p* и т. д. (возбужденные состояния), электронные переходы между которыми подчиняются обычным правилам отбора. Первый наиболее интенсивный переход — $1s \rightarrow 2p$. Положение энергетических уровней *F*-центра зависит от химического состава кристалла, в связи с чем полоса окраски, связанная с переходом $1s \rightarrow 2p$, смещается по спектру. Установлено, что смещение полосы в сторону длинных волн происходит в ряду: для катионов Li — Na — K — Pb — Cs, для анионов F — Cl — Br — I, т. е. при увеличении ионного радиуса. Если уровень возбужденного состояния расположен достаточно далеко от дна зоны проводимости (т. е. вероятность термического заброса электрона с возбужденного уровня в зону проводимости пренебрежимо мала), наблюдается люминесценция *F*-центров.

В щелочногалоидных кристаллах полосы излучения расположены в ИК-области спектра, т. е. для них характерен большой стоксовский сдвиг [131, 176]. *F*-центры наблюдаются не только в щелочногалоидных кристаллах, но и в других бинарных соединениях, в которых могут образовываться вакансии аниона, захватывающие электрон: во фторидах щелочных металлов со структурой флюорита (CaF_2, SrF_2, BaF_2— полосы поглощения 400, 425, 610 нм соответственно) [17, 305, 315, 342], окислах, сульфидах, селенидах и др. [62, 334].

В радикальных соединениях электрон, захваченный анионной вакансией, распределяется по молекулярным орбиталям всего радикала, поэтому такие радикальные центры не обладают свойствами *F*-центров.

В природных минералах *F*-центры в чистом виде встречаются довольно редко. Чаще образуются *F*-агрегатные центры, представляющие собой самостоятельные центры, состоящие из агрегатов двух, трех и более находящихся рядом *F*-центров,— это $F_2(M)$, $F_3(R_1$ и $R_2)$, $F_1(N)$ [157]. Обычно в кристаллах между центрами *F* и *F*-агрегатными наблюдается сложное взаимодействие, заключающееся в переносе между ними локализованных зарядов.

F-агрегатные центры имеют более сложный спектр поглощения; наблюдаемые полосы обычно смещены в длинноволновую область по отношению к *F*-полосам поглощения.

***M*-центры (флюорит).** Во многих образцах природного флюорита после предварительного рентгеновского облучения наблюдается интенсивная фотолюминесценция темно-красного цвета,

спектр которой состоит из одной довольно узкой полосы. При этом выделяются две группы образцов, отличающиеся положением максимума полосы излучения: $\lambda_1 = 690$ нм и $\lambda_2 = 750$ нм (рис. 87). Этой люминесценции соответствует двухполосчатый спектр возбуждения ($\lambda_{max} = 380$ и 610 — 630 нм), аналогичный спектру поглощения Мольво [442]. Наблюдаемая люминесценция оптически и термически неустойчива: полосы излучения 690 и 750 нм исчезают при облучении образцов коротким ультрафиолетовым светом ($\lambda < 300$ нм) или при нагревании их до температуры несколько

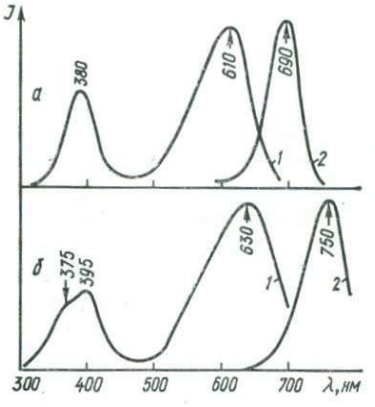


Рис. 87. Спектры возбуждения (*1*) и люминесценции (*2*) центров $V_F^- - O_F^-$ (*а*) и $2V_F^- - Na_{Ca}^+$ (*б*) во флюорите ($T = 77$ К).

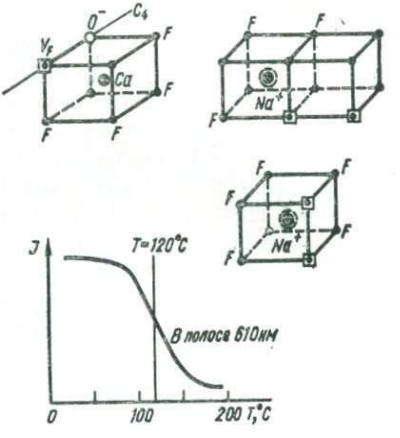


Рис. 88. Кривая термообесцвечивания и структурные модели F- и F_2-центров во флюорите.

выше 100° С. Запись кривых термообесцвечивания в полосе 610 нм показывает (рис. 88), что максимум обесцвечивания находится около 120° С. Обычно появление красной люминесценции наблюдается в образцах, приобретающих в результате облучения интенсивную синюю или пурпурную окраску. После термической обработки природных флюоритов на воздухе при температуре 900° С интенсивность окраски и соответственно люминесценции облученных рентгеновскими лучами образцов возрастает. При этом многие не окрашивающиеся в природном состоянии образцы приобретают такую способность после прокалки. Корреляция между интенсивностями окраски и люминесценции существует до определенного предела, после наступления которого выход люминесценции начинает падать (концентрационное тушение), в то время как интенсивность окраски увеличивается. При высоких дозах рентгеновского облучения, когда образцы приобретают темно-синюю (до черной) окраску, люминесценция не наблюдается.

Появление подобной окраски и люминесценции после γ-облучения бесцветных или слабоокрашенных природных флюоритов

отмечалось уже в работах К. Пшибрама [195]. Более детально люминесценция была изучена П. П. Феофиловым [260], обнаружившим в кристаллах CaF_2 с пурпурной окраской люминесценцию в области 690 нм с полосами возбуждения 560 и 375 нм и поляризацией, соответствующей центрам, ориентированным вдоль оси симметрии четвертого порядка. Им же была предложена модель центра излучения — совокупность двух F-центров, расположенных вдоль направления ⟨100⟩, — так называемый M-центр.

Экспериментальные исследования показали, что для существования стабильных F- и M-центров в структуре флюорита требуются специфические условия, так как в неактивированных кристаллах анионные вакансии чаще всего ассоциируют с междуузельными ионами фтора, в результате чего при комнатной температуре не способны локализовать электроны. Следовательно, для образования заметных количеств M-центров необходимо выполнение условия [217]:

$$C_{F^-} \gg C_{F_i},$$

где C_{F^-} — и C_{F_i} — концентрации анионных вакансий и междуузельных ионов фтора соответственно.

Обычно это условие выполняется при введении в CaF_2 достаточного количества определенных примесей, приводящих к увеличению концентрации анионных вакансий.

Так, многие исследователи отмечают, что полосы поглощения 560 и 375 нм и излучения 690 нм обнаруживаются только в кристаллах с примесями кислорода [44, 198]. При этом в качестве центра излучения рассматривается возмущенный F-центр, т. е. совокупность F-центра и иона кислорода, замещающего фтор. Ориентация этого центра вдоль оси четвертого порядка ⟨100⟩ обеспечивает наблюдаемую поляризацию (рис. 88). Внедрение примеси O^{2-} на место F^- в решетку флюорита в процессе высокотемпературной прокалки кристаллов обусловливает дополнительное количество анионных вакансий, локально компенсирующих избыточный отрицательный заряд. Облучение таких кристаллов приводит к появлению M-центров, вызывающих пурпурную окраску и интенсивную люминесценцию с $\lambda_{max} = 690$ нм.

С другой стороны, появление синей окраски в кристаллах CaF_2 и полосы излучения 750 нм в их спектрах различными авторами объясняется наличием дефектов $Na^+_{Ca^{2+}}$, также стабилизирующих M-центры. Такая модель (рис. 88) была предложена на основании экспериментов по изучению активированных натрием кристаллов CaF_2 [484] и большого числа природных образцов флюорита, приобретающих после облучения синюю окраску [217]. При этом в последнем случае было показано, что M-центры образуются в природных кристаллах в присутствии $Na^+_{Ca^{2+}}$ только в том случае, если выполняется условие:

$$C_{Na} \gg C_{TR}.$$

Наличие примесных TR-центров приводит к взаимной локальной компенсации избыточных зарядов путем образования парных центров TR^{3+}— Na^{+}.

Такая же зависимость от концентрации примесных редкоземельных ионов характерна и для центров O_F^{2-}— V_F^-. Однако в этом случае концентрацию M-центров можно повысить при высокотемпературной прокалке кристаллов, при которой наблюдается заметное изоморфное замещение $O^{2-} \rightarrow F^-$. Таким образом, в зависимости от способа зарядовой компенсации в природных флюоритах наблюдается два типа M-центров, близких по своей природе: $2V_F^-$ — Na_{Ca}^+ и $2V_F^-$— O_F^{2-}. Возмущение электронных состояний F_2-центра ионами примеси не вызывает дополнительного расщепления энергетических уровней, а лишь смещает его уровни, что проявляется в различном смещении полос излучения в зависимости от типа компенсатора.

***F*-центры (эльбаит).** Люминесценция F-центров наблюдалась также на некоторых образцах розовых эльбаитов, имеющих термически неустойчивую окраску [34].

Эльбаит кристаллизуется в тригональной сингонии, вид симметрии $L^3 3P$, пространственная группа $C_{3v}^5 - R_{3m}$ [191]. Основными структурными единицами являются полярные шестичленные кольца (Si_6O_{18}) и сочетающиеся с ними по оси c слои из Na-, Al- и Li-октаэдров. Своими свободными вершинами тетраэдров кольца опираются на вершины Li-октаэдров, собранных в тройки (рис. 89). Эти тройки октаэдров внешними ребрами соединяются с Al-октаэдрами (по два на каждый Li-октаэдр), между которыми на месте пустых октаэдров размещаются атомы бора в тройной координации.

При комнатной температуре наблюдается заметная фотолюминесценция природных эльбаитов; спектр свечения состоит из трех полос с λ_{max} = 430, 470 и 570 нм. Две первые полосы характерны для многих силикатных минералов и не связаны с рассматриваемыми здесь центрами. Интенсивность полосы 570 нм при понижении температуры значительно возрастает, а ее максимум распадается на два (рис. 90). После прокалки образцов полоса 570 нм пропадает, облучение их рентгеновскими лучами снова приводит к появлению ее в спектрах фотолюминесценции. Аналогично ведут себя полосы оптического поглощения с λ_{max} = 517 нм (более интенсивная) и 460 нм (рис. 90). Исчезновение этих полос приводит к обесцвечиванию образцов. Был сделан вывод, что эти полосы поглощения и полоса люминесценции принадлежат одному центру— F-центру [34].

Идентификация и построение модели центра проводились с привлечением данных ЭПР. В этих же образцах эльбаита наблюдался спектр ЭПР, представляющий собой широкую (17,61 Гс) линию с накладывающейся на нее сверхтонкой структурой (СТС) (см. рис. 89). Наблюдаемый аксиальный центр состоит из одиннадцати ком-

понент с биноминальным распределением интенсивностей, связанных с взаимодействием парамагнитного центра и магнитных моментов ядер двух ионов ^{27}Al ($I = 5/2$). Широкая изотропная линия вызывается взаимодействием электрона и магнитных моментов ядер ионов, расположенных во второй и последующих координационных сферах:

$$g_{\parallel} = 2{,}00190, \quad A = 9{,}7 \text{ Гс} \pm 0{,}5,$$
$$g_{\perp} = 2{,}0216, \quad B = 8{,}5 \text{ Гс} \pm 0{,}5.$$

Интенсивность линий спектра ЭПР уменьшается при нагревании кристаллов, параллельно с этим уменьшается интенсивность люминесценции. В полностью обесцвеченном (нагретом до $T = 500°$ С) образце спектр ЭПР не наблюдается. При γ- и рентгенооблу-

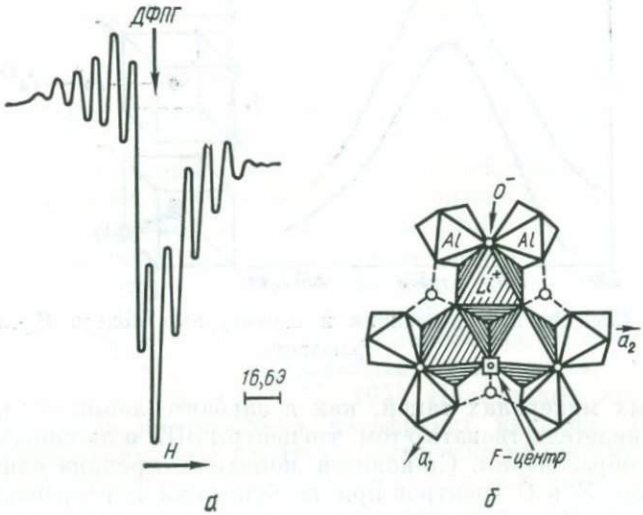


Рис. 89. Спектр ЭПР центра Al—O⁻—Al (*а*) и структурная модель *F*-центра в эльбаите (*б*).

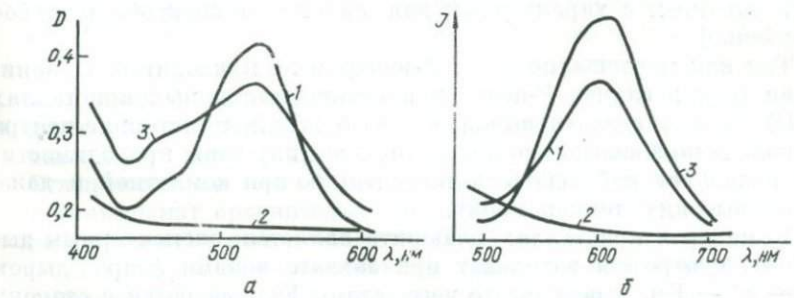


Рис. 90. Спектры поглощения (*а*) и излучения (*б*) *F*-центров в эльбаите: *1* — природный образец *2* — прокаленный при $T = 650°$ С, *3* — облученный рентгеновскими лучами.

чении кристалла восстанавливается окраска и появляются характерные спектры ЭПР и люминесценции. Одинаковая зависимость этих спектров от радиационно-термических воздействий еще не доказывает одинаковую природу центров, вызывающих их. Так, центр, обусловливающий сигнал ЭПР, является дырочным и идентифицирован как центр O^- [37].

Этот центр установлен во многих силикатных минералах, однако он не вызывает окрашивания их в розовый цвет. С другой стороны, центр O^- не вызывает также появления в различных си-

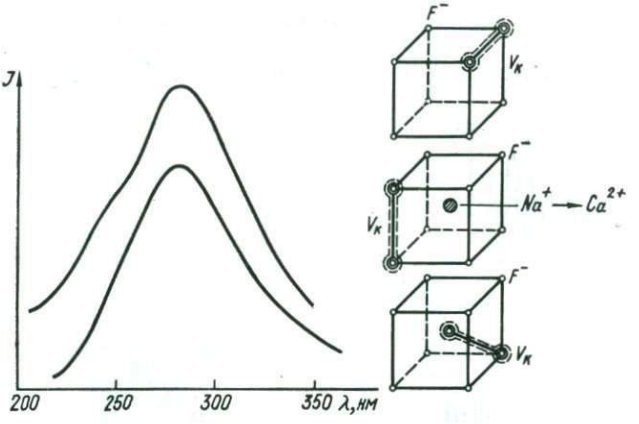


Рис. 91. Спектры люминесценции и структурные модели V_k-центров во флюорите.

ликатных минералах такой, как в эльбаите люминесценции. Это может свидетельствовать о том, что центры ЭПР и люминесценции — разные образования. Становится понятной причина одинакового поведения F- и O^--центров при возбуждении и нагревании кристалла: оторванный от O^{2-} электрон локализуется на анионной вакансии. Нагревание кристалла приводит к обратному эффекту, причем рекомбинация электрона и дырки сопровождается термовысвечиванием с характерным для силикатов спектром (голубое излучение).

Так как поглощение света F-центром не приводит к его ионизации (как в случае F-центров в щелочногалоидных кристаллах [131]), можно сделать вывод, что возбужденное состояние центра расположено значительно ниже (по энергии) зоны проводимости, что позволяет наблюдать люминесценцию при комнатной и даже более высоких температурах.

V_k-центр в кристаллах флюорита является элементарным дырочным центром и возникает при захвате ионами фтора дырок ($F^- — e^- — F^0$), в результате чего атомы F^0 смещаются в сторону соседнего иона F^-, пока не образуется симметричный молекулярный ион F_2^- (автолокализованная дырка). F_2^--центры ориен-

тированы вдоль осей четвертого порядка [17, 312, 378]. Образование автолокализованных состояний стимулируется присутствием в кристалле электронно-акцепторных центров, связывающих свободные электроны и препятствующих их рекомбинации с квазимолекулами F_2^-. В зависимости от условий стабилизации обычно наблюдается несколько типов V_k-центров. Модели некоторых из них приведены на рис. 91. В неактивированных кристаллах флюорита распад F_2^--центров происходит уже при 138° К. Центры типа $F_2^- — Na_{Ca}^+$ устойчивы даже при комнатной температуре.

С V_k-центрами связываются широкие полосы излучения в ультрафиолетовой области спектра [101]. В спектрах природных образцов при рентгеновском возбуждении V_k-полоса ($\lambda_{max} \approx 290$ нм) наблюдается при комнатной температуре (рис. 91), причем ее интенсивность в значительно меньшей мере зависит от концентрации примесей редких земель, чем интенсивность полосы излучения M-центров.

§ 2. Тетраэдрические анионные комплексы

Существует целая группа кислородсодержащих минералов сложного состава, свечение которых не связано с какими-либо примесями. К типичным представителям этой группы относятся вольфраматы, молибдаты, ванадаты и хроматы, т. е. соединения типа ABO_4, в которых в качестве катионов чаще всего выступают щелочноземельные элементы или свинец. Синтетические соединения этого типа образуют класс люминофоров, которые подобно ураниловым и платиносинеродистым соединениям светятся в чистом виде [79, 131, 137, 154, 165]. Наибольшее практическое применение из них получил вольфрамат кальция. Поскольку спектр излучения вольфраматов практически не зависит от природы катиона, изменяясь лишь в зависимости от симметрии решетки, то считается, что центрами свечения являются анионы WO_4^{2-}.

Однако в последние годы представления о люминесценции шеелита и его аналогов подвергаются существенному пересмотру. Так, многочисленные экспериментальные данные [80, 81, 118,119] показывают, что в качестве центров люминесценции выступают не все группы WO_4^{2-}, а только ассоциирующие с дефектами. Об этом свидетельствуют чувствительность энергетического выхода люминесценции $CaWO_4$ к условиям приготовления фосфора, значительные миграционные потери и возможность подавления возбуждаемого рентгеновскими лучами синего свечения при введении в вольфрамат сравнительно небольших количеств $CaMoO_4$, дающего зеленую люминесценцию [74, 79].

Значительная часть дефектов, так или иначе влияющих на люминесценцию шеелита, связана со сложными комплексами (образующимися в результате ассоциации с катионными V_{Ca} или анионными V_0 вакансиями), изоморфными замещениями Mo,

Si→ W, F → O, вакансиями целых анионных групп WO_4^{2-}, структурными неоднородностями, возникающими в процессе кристаллизации или термообработки.

В облученных кристаллах структурные дефекты выступают в основном в роли центров захвата электронов или дырок и определяют процессы длительной люминесценции, термовысвечивания и радиационного окрашивания [80, 81]. В большинстве случаев как электронные, так и дырочные центры образуются на комплексе WO_4^{2-} — это парамагнитные комплексы типа WO_4^{-}, WO_4^{3-}, WO_3 и др., ассоциированные с анионными и катионными вакансиями (WO_4^{-} — — V_{Ca} — WO_3; WO_4^{-} — V_{Ca} — WO_4^{-}; WO_4^{-} — V_{Ca} и др.) [118, 119]. В любом случае присутствие вблизи тетраэдрического комплекса WO_4^{2-} дефекта понижает его локальную симметрию, в связи с чем по своим электронным параметрам он становится отличимым от остальных «недефектных» комплексов. Это приводит к тому, что резонансно мигрирующая по однотипным анионным комплексам энергия возбуждения может с большой вероятностью высвечиваться на «дефектном» центре WO_4^{2-}. При этом увеличение концентрации структурных дефектов в кристалле приводит, с одной стороны, к увеличению концентрации центров излучения, с другой — к росту вероятности безызлучательных переходов (увеличение концентрации центров тушения). Так как реальный кристалл обычно содержит большое число разнотипных дефектов, в нем образуются центры свечения с несколько различными, но довольно близкими энергетическими параметрами, что сказывается в основном на уширении полосы излучения и изменении ее формы в зависимости от их относительной концентрации.

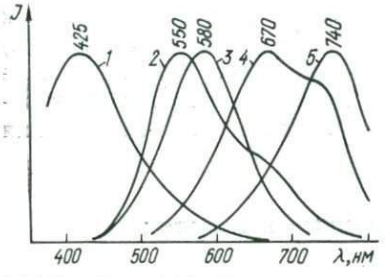


Рис. 92. Спектры фотолюминесценции ($T = 77$ К):
1 — шеелит, *2* — вульфенит, *3* — повеллит, *4* — ванадинит, *5* — крокоит.

Среди минералов состава ABO_4 как люминесцирующие были известны лишь вольфрамат (шеелит) и молибдат (повеллит) кальция. Голубое свечение шеелита при возбуждении коротковолновым ультрафиолетовым светом или рентгеновскими лучами используется в основном как его диагностический и поисковый признак [112]. Нами установлено, что аналогичное по своей природе свечение имеют также некоторые хроматы (крокоит), ванадаты (ванадинит) и молибдаты (вульфенит); отличительной чертой люминесценции этих минералов является то, что она наблюдается только при низких температурах. Спектры излучения всех названных минералов обычно состоят из одной широкой полосы (рис. 92), максимум которой характерен для каждого минерала. Наиболее коротковолновая полоса излучения у шеелита (425 нм), наиболее длин-

новолновая — у крокоита (740 нм). Относительная интенсивность этих полос варьирует для разных образцов. Наибольшей интенсивностью люминесценции обладают образцы, не содержащие примесей, особенно тех, которые могут замещать катион в группе MO_4.

Значительные успехи, достигнутые за последние годы в области изучения комплексных соединений [32, 88], позволили в настоящее время сделать первые шаги в интерпретации люминесцентных свойств этих соединений. Основными элементами, определяющими спектроскопические свойства минералов ABO_4, являются тетраэдрические комплексы переходных элементов V, Cr, Mo и W. Тетраэдры WO_4 и MoO_4 несколько сплющены по вертикальной оси [191] и имеют общие ребра с полиэдрами CaO_8 и PbO_8. При этом межатомные расстояния:

$W - O_4 = 1{,}78$ Å, $Ca - O_8 = 2{,}46$ Å (шеелит);

$Mo - O_4 = 1{,}77$ Å, $Pb - O_8 = 2{,}61\,(4)$ и $2{,}63\,(4)$ Å (вульфенит).

Изоэлектронным с ионами W^{6+}, Mo^{6+} и Cr^{6+} является пятивалентный ванадий, образующий комплексы с большим отрицательным зарядом VO_4^{3-}, в которых V^{5+} находится значительно ближе к O_4, чем Cr^{6+}, W^{6+} и другие металлы и образует более искаженные тетраэдры VO_4:

$$V - O_4 = 1{,}72 \text{ Å}\,(2) \text{ и } 1{,}76 \text{ Å}\,(2) \text{ — ванадинит.}$$

Для интерпретации спектроскопических характеристик тетраэдрических комплексов переходных металлов обычно обращаются к методу теории поля лигандов (метод молекулярных орбиталей), учитывающему вклад лигандов в реальную химическую связь комплексных соединений. По этой теории предполагается, что структурной единицей для записи волновой функции является весь комплексный ион, в котором *s*-, *p*- и *d*-орбитали центрального атома металла в различной степени гибридизированы с 2*p*-орбиталями кислородных лигандов. Схема молекулярных орбиталей комплексов MO_4, построенная на основании теоретических расчетов и экспериментов по изучению рентгеновских спектров [157], представлена на рис. 93,*а*.

В основном состоянии комплекс MO_4 имеет электронную конфигурацию $'A_1$ со следующим расположением 24 электронов по орбиталям:

$$'A_1 : (1e)^4\,(2t_2)^6\,(2a_1)^2\,(3t_2)^6\,(t_1)^6.$$

Верхним заполненным уровнем является трижды вырожденная несвязывающая орбиталь t_1; первыми возбужденными уровнями — дважды вырожденная π-разрыхляющая орбиталь $2e$ и трижды вырожденная σ-разрыхляющая орбиталь $4t_2$. Переходы электронов $t_1 \rightarrow 2e$ и $t_1 \rightarrow 4t_2$ обусловливают две интенсивные полосы поглощения ν_1 и ν_2 рассматриваемых минералов, связанные с переносом

заряда от кислорода на металлический атом. Возбуждение в этих полосах поглощения должно сопровождаться люминесценцией с релаксированного уровня $2e$. В случае шеелита, например, первая полоса поглощения ν_1 находится в области 3600 $см^{-1}$ (~ 2800 Å), поэтому становится понятным, почему люминесценция его возбуждается только коротковолновым ультрафиолетовым светом. Наблюдаемая люминесценция обусловлена электронными переходами с переносом заряда металл $\rightleftarrows$ лиганд (например,

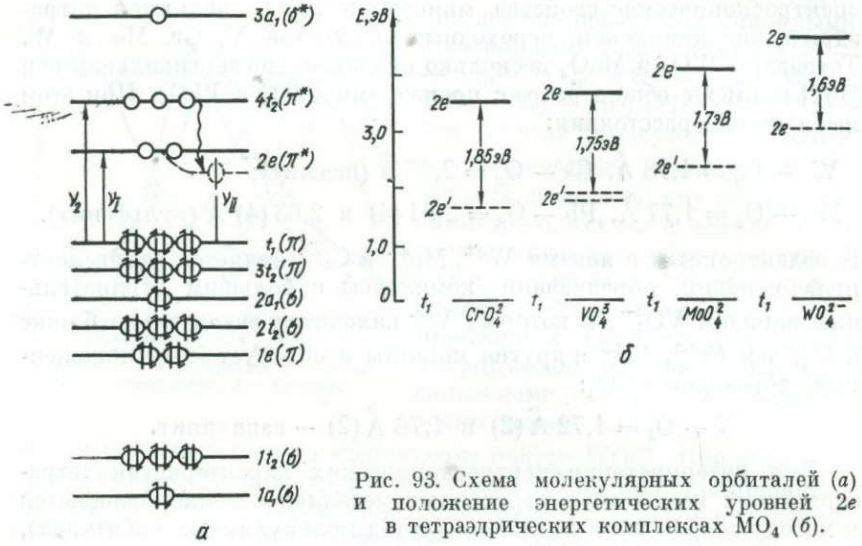


Рис. 93. Схема молекулярных орбиталей (*а*) и положение энергетических уровней $2e$ в тетраэдрических комплексах MO_4 (*б*).

$W^{6+}O_4^{8-} \rightleftarrows W^{5+}O_4^{7-}$ или $V^{5+}O_4^{8-} \rightleftarrows V^{4+}O_4^{7-}$) внутри анионных групп MO_4^{n-} (разрешенный переход $'A_1 \rightleftarrows {}'T_2$), возмущенных структурными дефектами.

Приведенная схема молекулярных орбиталей позволяет объяснить ряд особенностей люминесценции минералов группы ABO_4.

1. Значительное смещение полос поглощения и излучения их в зависимости от типа переходного элемента в тетраэдрическом комплексе MO_4 объясняется смещением уровней энергии, в частности уровней $2e$ и $4t_2$. При этом смещение уровней происходит в сторону высоких энергий в ряду $Cr < V < Mo < W$, что хорошо иллюстрируется схемой, представленной на рис. 93,*б*. На этом же рисунке штрихами нанесено положение релаксированного уровня $2e$ ($2e'$), рассчитанное из спектров люминесценции. Смещение возбужденных состояний в зависимости от типа излучающего тетраэдрического комплекса объясняет также плавное смещение в длинноволновую область спектра максимума излучения вольфраматов при увеличении в них концентрации Mo ($Mo^{6+} \rightarrow W^{6+}$).

Значительно меньшее смещение должно быть при замещении катиона, причем величина данного смещения зависит от поляризующей способности катиона, его заряда и атомного веса [191]. Так, в случае, если катионы имеют сферически симметричную электронную структуру и у них нет низколежащих энергетических уровней, вследствие чего ослабляются процессы диссипации энергии возбуждения, то наблюдается наиболее яркая люминесценция VO_4^{3-} в синтетических фосфорах [124, 276]. Вполне вероятно, что

Таблица 33. *Зависимость люминесцентных характеристик тетраэдрических комплексов от их структурных параметров*

Минерал	Центр излучения	Расстояние M—O_4	Стоксовский сдвиг, эВ	λ_{max}, нм
Шеелит	WO_4^{2-}	1,78	1,60	425
Повеллит	MoO_4^{2-}	—	1,75	580
Вульфенит	MoO_4^{2-}	1,77	1,70	550
Ванадинит	VO_4^{3-}	1,72; 1,76	1,75	670; 730
Крокоит	CrO_4^{2-}	—	1,85	740

наличие двух полос излучения в ванадините обусловлено различием в структурном положении ионов свинца (табл. 33), которые при замене катиона даже в изоструктурных молибдатах (вульфенит — повеллит) сдвигают максимум излучения в сторону коротких волн примерно на 30 нм.

2. Изменение структуры сказывается на положении полосы излучения. В качестве примера можно привести синтетические ортованадаты: в спектрах фосфоров со структурой циркона наблюдается полоса 450 нм, со структурой монацита — 570 нм.

По-видимому, такая зависимость существует и для природных минералов. На положения максимумов излучения сильное влияние оказывают и структурные изменения в пределах самого тетраэдрического комплекса, в частности искажения его локальной симметрии.

3. Большой стоксовский сдвиг во всех изученных минералах свидетельствует о том, что на излучающий комплекс сильное влияние оказывают колебания решетки. При этом значения стоксовского сдвига, рассчитанные экспериментально, для разных соединений близки (1,6 — 1,85 эВ) (рис. 93,*б*), что может свидетельствовать в пользу аналогичных электронных структур излучающих центров. Тесная связь электронных переходов с колебаниями решетки сказывается также и на ширине полос излучения (все полосы излучения намного превышают ширину активаторных полос) и, особенно, на величине температурного тушения люми-

несценции. Так, люминесценция шеелита при температуре 100°С полностью гасится, а люминесценция остальных минералов ABO_4 погашена уже при комнатной температуре и наблюдается только при ее понижении. Такая низкая температурная устойчивость полос излучения становится понятной, если учесть незначительное различие энергий возбужденных состояний «дефектных» (центров излучения) и нормальных тетраэдрических комплексов MO_4^{2-}. Повышение температуры приводит к «выравниванию» их энергий за счет дополнительной энергии тепловых колебаний, и центр свечения становится равноправным партнером с другими группами WO_4^{2-} в процессах безызлучательного переноса энергии к центрам тушения.

Предложенная интерпретация свойств люминесценции тетраэдрических комплексов в природных минералах, связывающая излучение с разрешенными электрическими дипольными переходами возбужденных электронов с орбиталей металла на орбитали кислорода, хотя и объясняет многие ее особенности, все же требует дальнейших экспериментальных исследований.

Следует отметить, что имеются также и другие представления об излучающих центрах в ABO_4. В частности, в работе [81] рассмотрены связь оптически активных центров с собственными дефектами, включающими атомы с частично заполненной *d*-оболочкой, и возможности объяснения с этих позиций некоторых свойств люминофоров, например, сходство спектров излучения $CaWO_4$ и Ca_3WO_6, малая зависимость положения полосы излучения от природы катиона и др.

Силикаты. В работах [138, 139] были приведены аргументы в пользу того, что голубая люминесценция фенакита (характерная для многих силикатов) обусловлена центрами SiO_4^{3-} ($\lambda_{max} = 390$нм). Этот парамагнитный радикал, обусловливающий «центральные» резонансные линии в фенаките, действует как центр люминесценции, а не как ловушка дырок, в связи с чем его свечение должно наблюдаться только при рентгенолюминесценции или термолюминесценции, сопровождающихся процессами ионизации. Действие рентгеновского облучения может быть изображено в виде следующей реакции:

$$SiO_4^{4-} + h\nu \rightarrow SiO_4^{3-} + e^-.$$

Обратные переходы, т. е. рекомбинации ионизованных зарядов (дырок и электронов), могут происходить с излучением:

$$SiO_4^{3-} + e^- \rightarrow (SiO_4^{4-})^* \rightarrow SiO_4^{4-} + h\nu_{390\ нм}.$$

Как известно [37], во многих природных минералах такой центр широко распространен, однако является нестабильным без соответствующей локальной зарядовой компенсации. Это обусловливает то, что его люминесценция наблюдается только в процессе рентге-

новского возбуждения, например полоса рентгенолюминесценции ~ 390 нм в спектрах некоторых плагиоклазов, фенакита, кварца (рис. 94). По спектральному положению эта полоса совпадает с полосой фотолюминесценции Eu^{2+} в полевых шпатах, однако она значительно шире, что характерно для всех центров такого типа.

При изоморфном замещении в силикатном тетраэдре кремния ионами Al^{3+}, Ti^{3+} и других элементов наблюдается сдвиг полос излучения в более длинноволновую область спектра. При этом в алюмосиликатных минералах доминирующей становится полоса

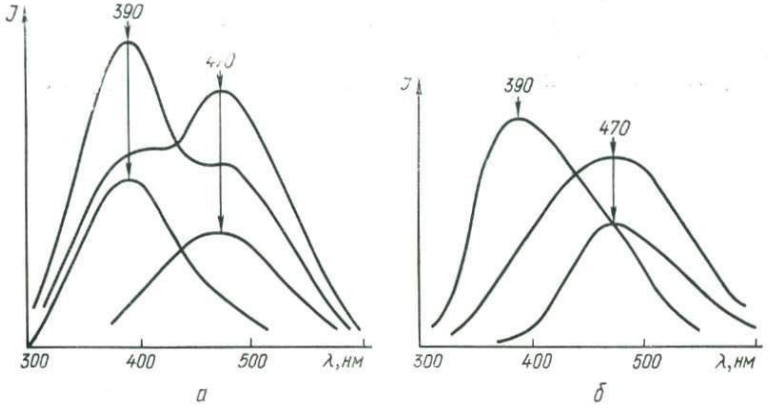


Рис. 94. Спектры излучения тетраэдрических комплексов AlO_4 и SiO_4 в природных кварцах (*а*) и полевых шпатах (*б*) при рентгеновском возбуждении.

излучения центра AlO_4^{4-} с $\lambda_{max} = 460 - 470$ нм. Эта полоса широко распространена в спектрах рентгенолюминесценции кварцев (голубое свечение, рис. 94, *а*), полевых шпатов (в особенности амазонита, рис. 94,*б*) и др. Причем наиболее интенсивно излучение в этой полосе наблюдается в спектрах термовысвечивания, о чем будет идти речь ниже.

По аналогии с рассмотренным центром SiO_4^{3-} можно записать

$$AlO_4^{5-} + h\nu_\gamma \rightarrow AlO_4^{4-} + e^-,$$

тогда процесс рекомбинации

$$AlO_4^{4-} + e^- \rightarrow (AlO_4^{5-})^* \rightarrow AlO_4^5 + h\nu_{470\ нм}$$

сопровождается излучением.

Следовательно, и в случае силикатов мы имеем дело с излучением тетраэдрических комплексов, однако предполагается, что

в процессе возбуждения происходит их ионизация. Следует заметить, что при более стабильном центре AlO_4^{4-} (дырочный центр O^-) возможна также фотолюминесценция, сопровождающаяся излучением в той же полосе 470 нм.

При наличии в кристалле примесей переходных элементов (а в природных минералах они всегда имеются в том или ином количестве), происходит тушение люминесценции в полосах 390 и 470 нм, причем в первой больше, так как она находится в области максимального поглощения таких ионов, как Mn^{2+} и Fe^{3+} (передача энергии путем индуктивного резонанса). Не исключена также, а, возможно, даже играет ведущую роль передача энергии путем обменного взаимодействия, поскольку дырочные центры чаще всего образуются в соседних с примесными центрами тетраэдрах.

Глава 7

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МИНЕРАЛАХ

§ 1. Флюорит

Пожалуй, ни один из природных минералов не обладает столь большим многообразием проявления свойств люминесценции и таким широким набором различных по своей природе центров излучения, как флюориты. К настоящему времени в природных флюоритах при различном возбуждении получены и интерпретированы спектры люминесценции почти всех трехвалентных (за исключением La^{3+}, Pm^{3+}, Tm^{3+} и Lu^{3+}) и некоторых двухвалентных (Sm^{2+}, Eu^{2+} и Yb^{2+}) редкоземельных ионов, Mn^{2+}, урана (U^{3+}, U^{6+}), F_2-центров, V_k-центров и органических примесей [20, 52, 54, 128, 195, 217, 218, 248, 261, 262].

Поскольку в кристаллах флюорита редкоземельные ионы замещают ионы Ca^{2+}, для обеспечения электронейтральности необходимо компенсировать избыточный положительный заряд, что в зависимости от способа компенсации приводит к образованию различных центров люминесценции с характерными спектрами излучения.

Впервые на изменчивость спектров люминесценции редкоземельных ионов в кристаллах флюорита обратили внимание В. И. Степанов и П. П. Фэофилов [229], которые установили, что в зависимости от условий роста и термической обработки кристаллов один и тот же активатор дает два разных спектра излучения. Кристаллы, выращенные в чисто восстановительной атмосфере, имеют спектры типа II (ионы TR^{3+}_{Ca} локально скомпенсированы междуузельными ионами фтора). Присутствие кислорода приводит к компенсации избыточного заряда (ионы F^- замещаются ионами O^{2-}) и к появлению спектров люминесценции типа I.

Позднее во флюоритах, активированных редкими землями, был обнаружен целый ряд разнотипных центров люминесценции [8, 64, 67, 69, 102, 226, 267, 343, 467, 468, 512]. Как показал кристаллохимический анализ системы CaF_2— TR^{3+} [173, 174], наблюдающееся экспериментально изменение оптических спектров обусловлено концентрацией и различными комбинациями точечных дефектов вблизи редкоземельных ионов, что находится в прямой зависимости от химического состава среды и технологии выраще-

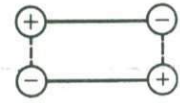
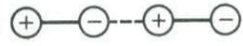
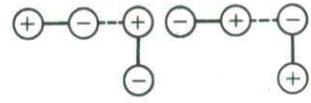
вания. Так, при выращивании кристаллов CaF_2-TR^{3+} в атмосфере фтора образуется более пяти центров люминесценции; при компенсации одним ионом F^-, расположенным по четвертой оси куба C_4, возникает тетрагональный центр C_{4v}; при очень малых концентрациях TR-ионов (0,001%) образуются ромбические центры с компенсацией двумя ионами F^-, расположенными в соседних междуузлиях на осях C_4; с повышением концентрации ионов TR начинают появляться парные центры, образованные двумя ионами TR^{3+}, находящимися в соседних кубах с компенсацией двумя ионами F_i в общих междуузлиях и т. д. Возможные типы оптических центров в активированных редкими землями кристаллах флюорита приведены в табл. 34.

Влияние небольшого понижения кубической симметрии, вызванного компенсацией, сказывается на положении штарковских уровней TR-иона, на интенсивности люминесценции, вероятности излучательных и безызлучательных переходов. Изменение от центра к центру вероятности безызлучательных переходов позволяет выделять линии люминесценции, обусловленные одним и тем же центром, по идентичности затухания их свечения [66]. В настоящее время разработаны экспериментальные методы анализа штарковской структуры спектров поглощения и люминесценции, позволяющие разделять суммарные спектры на спектры определенных типов центров: метод концентрационных серий, основанный на том, что в системах с несколькими типами центров концентрация каждого из них определенным образом зависит от общей концентрации активаторной примеси [64]; метод избирательного возбуждения люминесценции того или иного типа центров; метод выделения штарковских структур отдельных центров, основанный на сопоставлении спектров люминесценции при различных способах возбуждения [8].

При фотовозбуждении природных флюоритов в области $T = 77$ К в спектрах люминесценции преобладают полосы двухвалентных редкоземельных ионов Eu^{2+}, Sm^{2+} и Yb^{2+}. В зависимости от спектральной области возбуждения для одних и тех же образцов наблюдается резкое изменение спектра: при возбуждении в области 365 нм в основном преобладает свечение Eu^{2+} и Yb^{2+}, при возбуждении в области 400 нм — Sm^{2+} (рис. 95).

Как показали многочисленные исследования [52, 54, 127, 194, 261], появление полос этих центров в спектрах генетически различных образцов и соотношение их интенсивностей — в каждом конкретном случае результат сложного взаимодействия многих факторов, главные из которых: температура и окислительно-восстановительная обстановка минералообразования, состав и концентрация в среде редкоземельных ионов, термическая и радиационная история минерала на всем этапе его существования в кристаллическом состоянии.

Для большинства природных флюоритов характерен двухполосчатый спектр люминесценции (полосы Eu^{2+} — 430 нм и Yb^{2+} —

Симметрия	Электрическая модель
Кубическая, O_h	
Кубическая, O_h	
Кубическая, O_h	
Тетрагональная, C_{4v}	
Кубическая, O_h	
Тетрагональная, C_{4v}	
Ромбическая, C_{2v}	
Тетрагональная, C_4	
Моноклинная, C_s	
Тетрагональная, C_4	
Тетрагональная, C_4	
Тригональная, C_{3v}	
Тригональная, C_{3v}	
Ромбическая, D_{2h} Моноклинная, C_s	

570 нм). К ним относятся некоторые акцессорные флюориты, встречающиеся в кварц-молибденовых, кварц-вольфрамитовых, гюбнерит-кварцевых, касситерит-кварцевых и кварц-флюоритовых жилах, а также флюориты из центральных частей пегматитовых тел. Значение отношения интенсивностей полос Eu^{2+} и Yb^{2+} во всех случаях увеличивается от высокотемпературных генераций флюорита к низкотемпературным, что особенно заметно, когда температуры кристаллизации флюорита в последовательном ряду генераций изменяются скачкообразно [128]. В спектрах фото-

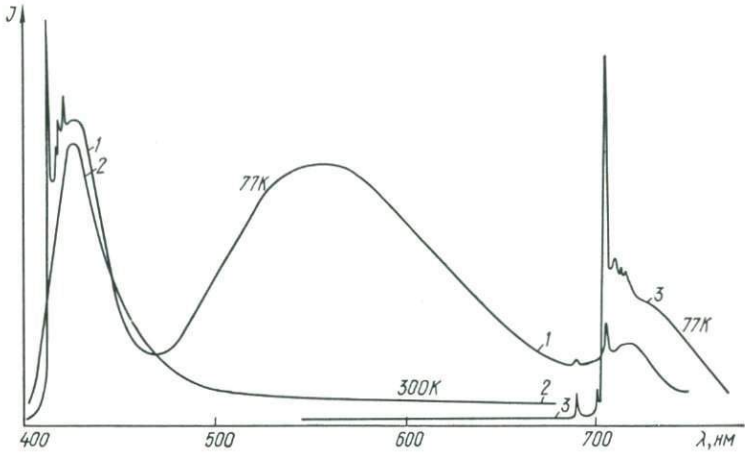


Рис. 95. Спектры люминесценции бирюзово-зеленого флюорита (Памир) при возбуждении в области $\lambda = 365$ нм (*1*, *2*) и 405 нм (*3*).

люминесценции ранних генераций флюоритов из наиболее высокотемпературных месторождений пегматитового, грейзенового и гипотермального типов наблюдаются лишь полосы излучения ионов Yb^{2+}. Спектры, в которых резко преобладает полоса двухвалентного европия, характерны для акцессорного флюорита из альбититов и мариуполитов [127], для флюорита, который встречается в составе наиболее поздних жил и прожилков с кварцем и кальцитом на молибденовых, молибден-вольфрамовых, бериллиевых и других месторождениях [52].

Для фотолюминесценции флюоритов с повышенным содержанием редких земель при комнатной температуре характерно также линейчатое излучение ионов TR^{3+}, которое значительно ослабевает или полностью гасится полосой Yb^{2+} при охлаждении образцов до $T = 77$ К (рис. 96, табл 35).

Еще большую информацию о составе примесных центров в природных флюоритах, их структуре и характере распределения несут спектры рентгенолюминесценции, в которых в отличие от спектров фотолюминесценции как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота фиксируется лишь излучение

TR^{3+} (табл. 35) и центров, представляющих собой собственные дефекты структуры (V_k-центры — полоса 280 нм и F_2-центры — полоса 745 нм), причем характер спектра определяется концентрацией редкоземельных элементов и генетическими особенностями образцов.

Соотношение интенсивностей полос и линий и их сочетание в различных спектрах настолько разнообразны, что систематизация экспериментального материала является сложной задачей. Тем не менее по общему виду спектров можно выделить различные

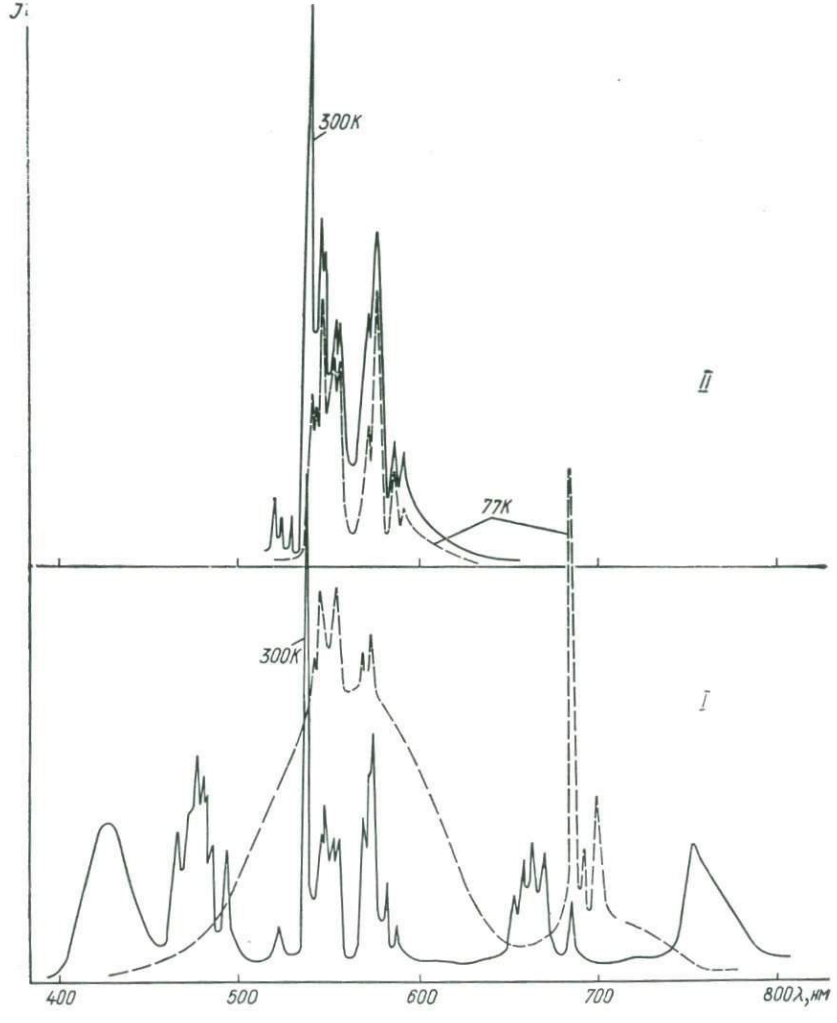


Рис. 96. Спектры фотолюминесценции розового флюорита (Казахстан):
I — природного, *II* — прокаленного при $T = 800°$ С.

Таблица 35. *Электронные переходы в спектрах фото- и рентгенолюминесценции природного флюорита*

Фотолюминесценция				Рентгенолюминесценция		
Линия λ, нм		Активатор	Переход	Линия λ, нм (300 К)	Активатор	Переход
300 К	77 К					
—	413	Eu^{2+}	$4f5d \rightarrow 4f$	296,6	V_k	
—	422			311,0	Gd^{3+}	$^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$
—	427			312,0		
430	430			320,0	Ce^{3+}	$^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$
468,5	—	Dy^{3+}	$^4F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	340,0	Ce^{3+}	$^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
478,9*	—			408,0		
482,0*	—	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_0$	416,0		
484,0*	—			421,0		
486,5*	—	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	434,5	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$
492,5*	—	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow F_0$	436,5		
519,0*	—	Er^{3+}	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	438,5		
522,0*	—			440,0		
528,0*	—			476,0		
539,0	539,0	Tb^{3+}	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	478,0		
543,0	543,0			481,0	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$
544,5	544,5			482,0		
546,0	546,0			484,0		
551,0	551,0	Er^{3+}	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	486,5		
554,0	554,0			490,0		
571,0	571,0	Sm^{3+}	$^4G_{7/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	493,0	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_0$
575,0	575,0	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	494,0		
583,0*	—	Tb^{3+}	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	496,0		
588,0*	—			529,0	Er^{3+}	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
654,0*	—	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	540,0		
658,0*	—			536,0		
663,0*	—			539,0	Tb^{3+}	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
671,0*	—			543,0		
685,0*	—	Dy^{3+}	$^4F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	546,0		
				551,0	Er^{3+}	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				554,0		
				563,0	Sm^{3+}	$^4G_{7/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$
				571,0		
				576,0	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
				580,0		
				585,0	Tb^{3+}	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$
				591,0	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
				606,0		
				609,0	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$
				617,0		
				646,0		
				674,0	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$
				754,0		

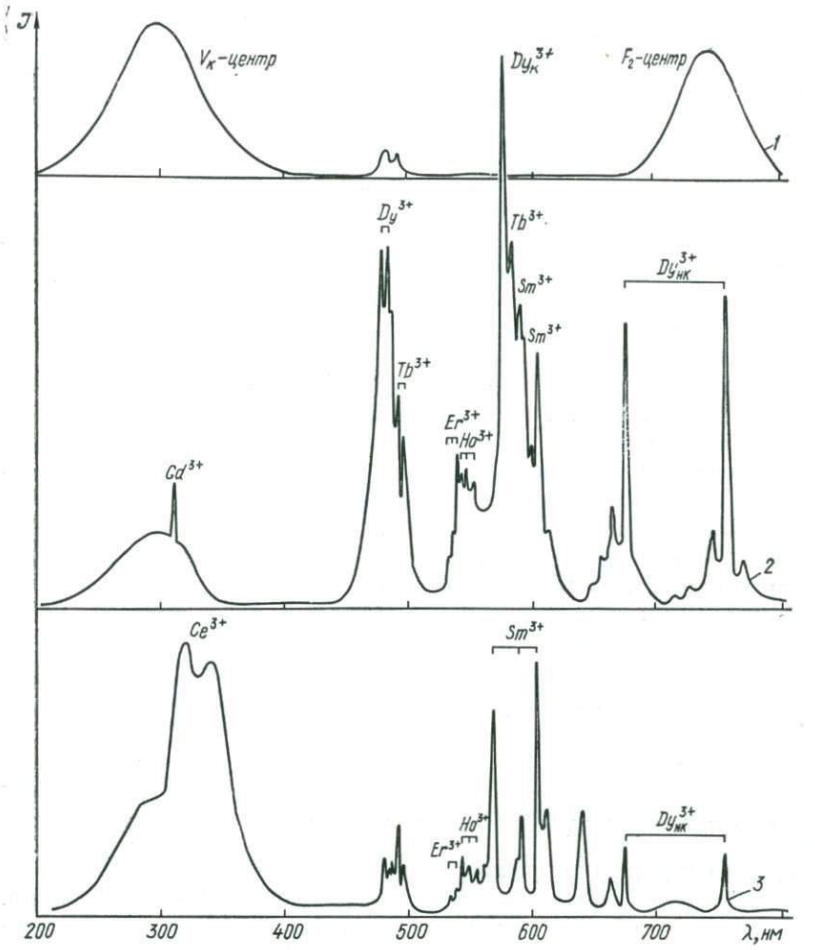


Рис. 97. Наиболее типичные спектры рентгенолюминесценции флюоритов ($T = 300$ К):

1 — бесцветный шестоватый (Забайкалье), *2* — бесцветный (Забайкалье), *3* — бледно-лиловый (Англия).

их типы с такими характерными полосами и группами линий (рис. 97):

1) полосы излучения в УФ-области с максимумом около 280 нм и на границе видимой и ИК-области с максимумом 744 нм (I тип — рис. 97, *1*);

2) группы линий в области 475—487 нм с наиболее интенсивной 482 нм и в области 560—580 нм с наиболее интенсивной 575,8 нм; вместе с ними наблюдаются две другие группы: линии 650—700 нм (главная 674 нм) и 740—780 нм (главная 754 нм) (II тип — рис. 97,*2*). Кроме отмеченных групп линий в спектрах этого типа

зафиксирована интенсивная линия 312 нм на длинноволновом крыле полосы с максимумом 280 нм;

3) две узкие полосы в УФ-области с максимумами 320 и 340 нм. В видимой области в спектрах этого типа наиболее интенсивны следующие группы линий: 560—570 нм (главная 567,5), 580—600 нм (главная 590) и 600—610 нм (главная 605). Характерны интенсивные группы линий в области 650 — 690 нм (главная 674) и 740—760 нм (главная 754) (III тип — рис. 97,3).

В ИК-области фиксируются линии ~ 970 нм. В видимой области зарегистрированы группы более слабых линий ~ 520—530 нм (главная 525,3), 535—550 нм (главная 539), 400—450 нм (главные 434, 438, 492 и др.). Среди отмеченных типов спектров существуют промежуточные. Часто наблюдается в видимой области спектра полоса излучения Mn^{2+} с двойным максимумом 490 нм (главный) и 550 нм (дополнительный). Свечение характеризуется большой длительностью (порядка 0,1 с).

После прокаливания образцов на воздухе до температур порядка 800° С их спектры рентгенолюминесценции существенно изменяются. Широкие полосы излучения в УФ- и ближней ИК-области исчезают и соотношения интенсивностей различных групп линий резко меняются. В результате этого спектры становятся более однообразными; самые интенсивные линии их в области 580—600 нм (главная 590), 650—690 нм (главная 674) и 740—760 нм (главная 754). При сравнении данных о содержании и распределении в изученных кристаллах примесей редкоземельных элементов с наблюдавшимися типами спектров установлены следующие зависимости:

1) у чистых кристаллов, содержащих сотые и тысячные доли процента редкоземельных элементов, наблюдаются спектры I типа;

2) если содержание редкоземельных элементов достигает сотых и десятых долей процента, наблюдаются спектры II и III типов. При этом для образцов с преобладанием редкоземельных элементов цериевой подгруппы характерен III тип, а иттриевой подгруппы — II тип.

Первый тип спектров характерен для кристаллов с низкими содержаниями примесей TR (порядка 0,001%) и наблюдается у флюоритов из пегматитов и гидротермальных месторождений. Второй тип наблюдается у флюоритов, в составе которых преобладают редкоземельные элементы иттриевой подгруппы, что характерно для образцов из месторождений, генетически связанных с гранитами. Третий тип наблюдается у флюоритов, содержащих преимущественно церий и редкоземельные элементы цериевой подгруппы, и отмечен в образцах из месторождений, связанных с ультраосновными изверженными и основными эффузивными породами.

Кроме того, установлено, что увеличение интенсивности и усложнение спектров в результате появления добавочных линий

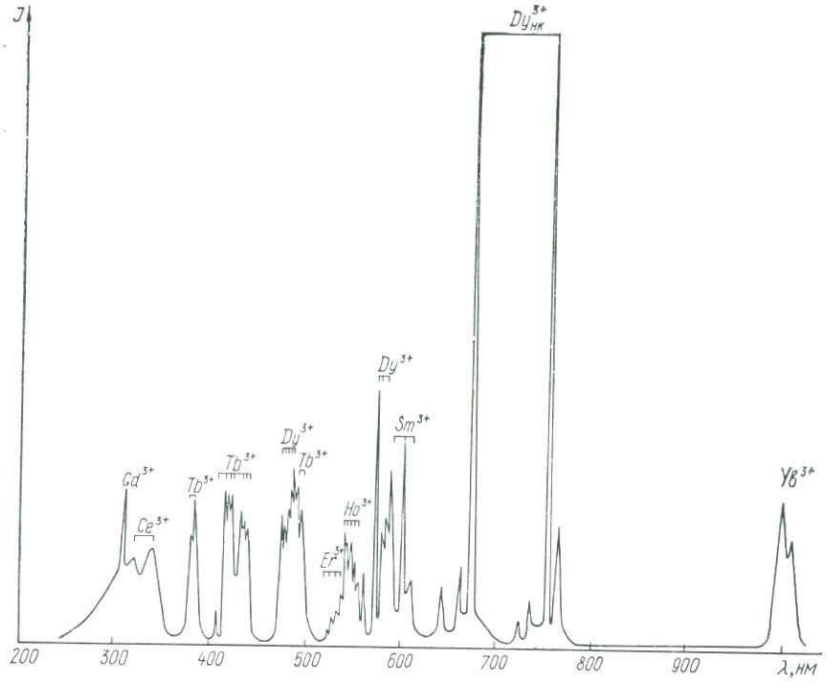


Рис. 98. Спектр рентгенолюминесценции травянисто-зеленого флюорита (Памир).

в каждой из групп наблюдается при переходе от низкотемпературных к высокотемпературным генерациям флюорита. Наиболее сложные спектры, в которых обнаружены одновременно линии излучения почти всех TR, характерны для образцов флюорита из пегматитов Центрального Казахстана и высокотемпературных гидротермальных месторождений (рис. 98).

Изложенное свидетельствует о широких возможностях использования спектров рентгенолюминесценции в качестве типоморфного признака при установлении геохимической спецификации генетической принадлежности флюорита.

§ 2. Апатит

В спектрах люминесценции природных апатитов установлено излучение Ce^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{2+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{2+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Mn^{2+} [26, 27, 192, 233, 250, 252] (табл. 36). Перечисленные ионы встречаются в природных апатитах в самых различных сочетаниях, причем в зависимости от соотношения полос излучения этих центров наблюдаются разнообразные оттенки цвета свечения: фиолетовое свечение связано с Ce^{3+} (край широкой полосы с λ_{max} = = 365 нм), голубое — с Eu^{2+}, желтое — с Mn^{3+}, розовое — с Sm^{3+};

Таблица 36. *Центры излучения в природных апатитах*

λ, нм	Центр излучения	Электронный переход
307 311 312	Gd^{3+}	$^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$
334 365 382	Ce^{3+}	$5d4f \rightarrow {}^2F_{5/2,\ 7/2}$
383 387 389	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$
411 415 416 417 420	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$
436 439 443 446	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$
445	Eu^{2+}	$5d4f \rightarrow {}^8S_{7/2}$
453 455 458	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$
470 475 478 481 488	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$
559 560 563 565	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$
570 576 580 586	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
592 593 595 599 603	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$
637 639 641 646 651	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$
651 656 661 664	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$
689 691 695	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$
695 704 710	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$
704 708 711 716	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$
724 726 733 736	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
749	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
773 774 778	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
798	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$
815	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$
862 873 880 890 893 897 910	Nd^{3+}	$^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$
1058 1065 1072	Nd^{3+}	$^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$

разные оттенки сиреневого, фиолетово-розового, желто-розового — с различным сочетанием полос Ce^{3+}, Dy^{3+} и Sm^{3+}.

Один из основных вопросов при исследовании люминесценции апатита — это вопрос о структуре центров свечения. Наличие в решетке апатита двух катионных позиций (Ca_I и Ca_{II} с точечной симметрией C_3 и C_s соответственно) позволяет предположить возможность образования по крайней мере двух структурно-неэквивалентных типов центров люминесценции. Возможно также, что число типов центров окажется еще большим из-за множественности способов компенсации зарядов при гетеровалентных замещениях $TR^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ (V_{F-}, $V_{O^{2-}}$, $V_{Ca^{2+}}$, O^{2-}_{F-}, замещения двух соседних положений Ca^{2+} двумя TR^{3+}-ионами с компенсацией $V_{O^{2-}}$, образования парных центров TR^{3+}_{Ca}— Na^{+}_{Ca} и др.).

В действительности все наблюдаемые спектры Mn^{2+} и редкоземельных центров в природном апатите оказались значительно проще, чем можно было ожидать. Так, независимо от того, что между ионами Mn^{2+} и Ca^{2+} имеет место почти совершенный изоморфизм в двух структурных катионных позициях — Ca_I и Ca_{II} (установлено и детально изучено методом ЭПР [270]), в спектре люминесценции наблюдается лишь одна полоса излучения Mn^{2+}, максимум которой в зависимости от состава и условий синтеза галофосфатных фосфоров смещается в пределах 10 нм (570—580 нм). Учитывая, что положения полос поглощения и, тем более, полос излучения значительно зависят от силы и симметрии кристаллического поля (см. гл. 4), приходится отбросить как маловероятное предположение о том, что излучение двух структурно-неэквивалентных центров Mn^{2+}_I и Mn^{2+}_{II} происходит в полосах, идеально совпадающих по спектральному составу (полуширина этой полосы, $\sim$ 34 нм, сравнима с полушириной полос излучения Mn^{2+} в других соединениях самого различного химического состава [154, 413, 404]).

Спектр люминесценции Mn^{2+} в природных апатитах, как и в активированных галофосфатных фосфорах, состоит из одной полосы ($\lambda_{max} = 567$ нм) с несколько асимметричным длинноволновым хвостом и полушириной около 34 нм. Положение полосы излучения почти не изменяется у различных природных фторапатитов, причем в зависимости от интенсивности полосы происходит незначительное изменение цвета свечения как результат ее относительного уширения. Максимальный выход люминесценции в природных образцах наблюдается при концентрации Mn^{2+} 0,5—0,7% и минимальном содержании редкоземельных ионов. При интенсивном возбуждении в области $\sim$ 360 нм в спектре люминесценции некоторых образцов на длинноволновом крыле полосы 567 нм появляется широкая полоса с $\lambda_{max} = 720$ нм. Расшифровка спектра возбуждения Mn^{2+} в апатите представляет собой довольно сложную задачу. Наиболее вероятным следует считать предположение, что сложная структура спектра при 77 К (рис. 99) является резуль-

татом наложения двух спектров Mn_I^{2+} и Mn_{II}^{2+} и усложнена, кроме того, дополнительным расщеплением некоторых полос в низкосимметричном кристаллическом поле C_s. Узкие полосы в области 400 — 415 нм обусловлены электронными переходами: $^6A_1(^6S) \rightarrow \rightarrow {}^4A_1{}^4E(^4G)$ в центрах Mn_I^{2+} (полосы 401 и 403 нм) и Mn_{II}^{2+} (410 и 413 нм); $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_2(^4G)$ в центрах Mn_I^{2+} (429 нм) и Mn_{II}^{2+} (465, 487 нм) (табл. 37). Расщепление последней полосы на две происходит в результате снятия вырождения в низкосимметричном поле.

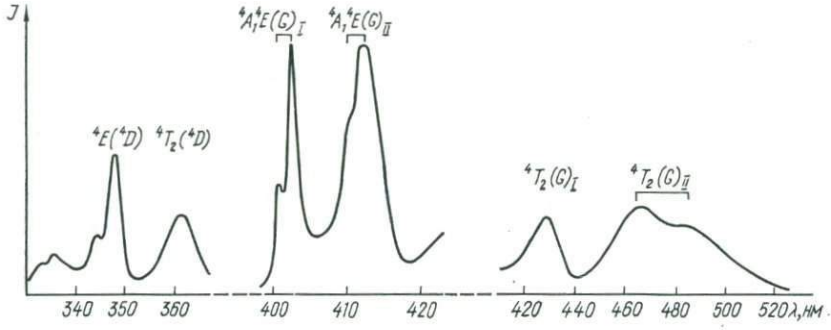


Рис. 99. Структура спектра возбуждения Mn^{2+} в природном апатите ($T = 77$ К).

Расчеты параметров кристаллического поля показывают [251], что ионы Mn^{2+} в апатите, обусловливающие два типа спектров возбуждения, находятся в существенно различных как по силе, так и по симметрии полях. Именно этим объясняется то, что в спектрах возбуждения природных образцов с преимущественным замещением $Mn^{2+} \rightarrow Ca_I^{2+}$ и соотношением $Mn_I^{2+} : Mn_{II}^{2+} = 15 : 1$ (по спектрам ЭПР) наблюдается приблизительно одинаковая интенсивность полос обоих центров.

Таким образом, результаты исследования спектров возбуждения показали, что излучательным возбужденным уровнем является уровень $^4T_2(G)$, т. е. люминесценция апатита в полосе 567 нм обусловлена электронным переходом $^4T_2(G) — {}^6A_1(S)$ в ионе Mn^{2+}. Естественно возникает вопрос, почему при одновременном возбуждении двух различных марганцевых центров излучение происходит лишь в одной полосе. Поскольку положение энергетических уровней Mn^{2+} чрезвычайно чувствительно к изменениям локального окружения (даже при замещении в структуре апатита $Cl \rightarrow F$ максимум полосы излучения Mn^{2+} смещается на 10 нм), можно предположить, что наблюдаемый спектр люминесценции природных апатитов обусловлен только одним центром, а именно Mn_{II}^{2+}. В пользу этого вывода свидетельствуют следующие экспериментальные данные:

1) среднее время затухания свечения ($\sim$ 0,005 с) характерно для низкосимметричных состояний Mn^{2+} (для CaF_2-Mn — 0,1 с; ZnF_2-Mn — 0,1 с; Zn_2SiO_4-Mn — 0,013 с);

2) спектр термолюминесценции в температурной области 200—220° С, обусловленный процессом рекомбинации $Mn_I^{3+} + e^- \rightarrow (Mn_{II}^{2+})^* \rightarrow Mn_{II}^{2+} + h\nu_{567\ нм}$, полностью совпадает со спектром фотолюминесценции;

3) при длительном рентгеновском облучении образцов наблюдается заметное ослабление интенсивности полосы 567 нм, что, по данным ЭПР, коррелирует с уменьшением концентрации центров Mn_{II}^{2+};

4) во многих природных образцах, для которых характерны, хотя и слабые, полосы рентгенолюминесценции 567 нм, методом ЭПР с чувствительностью до 10^{-4}% устанавливаются лишь центры Mn_{II}^{2+}.

Таблица 37. *Полосы в спектре возбуждения ионов* Mn^{2+} *в апатите* (T=77 K) *и их интерпретация*

Электронный переход	λ_{max}, нм	Энергетическое положение полос, $см^{-1}$	
		Mn_I^{2+}	Mn_{II}^{2+}
$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4E(^4D)$	343	29154	—
	348	—	28735
$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_2(^4D)$	360	27778	—
	367	—	27248
$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4A_1{}^4E(^4G)$	401	24938	—
	403	24814	—
	410	—	24390
	413	—	24213
$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_2(^4G)$	429	23310	—
	465	—	21505
	487	—	20534

Следует, однако, отметить, что, несмотря на эти экспериментальные факты, вопрос об обусловленности полосы 567 нм центром Mn_{II}^{2+} нельзя считать окончательно решенным. В настоящее время также трудно ответить на вопрос, почему не наблюдается люминесценция Mn_I^{2+}. Полагая, что люминесцентные свойства ионов Mn_I^{2+} в апатите должны быть близкими таковым в ангидрите вследствие почти полной идентичности их спектров возбуждения и близости по величине кристаллических полей, следует ожидать, что излучение Mn_I^{2+}, связанное с переходом $T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(G)$, должно происходить в области 480—520 нм, т. е. в области более разрешенного и, следовательно, более интенсивного поглощательного перехода $^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$ в ионах Mn_{II}^{2+}, и индуктивно возбуждать последние. Одним из подтверждений существования подобной сенсибилизации может служить отсутствие прямой корреляции между интенсивностью полосы 567 нм и концентрацией Mn в образце, что объясняется неравномерным вхождением его в обе структурные позиции.

Сопоставление данных по исследованию спектров активированных TR-ионами синтетических апатитов и большого числа ге-

нетически различных природных образцов показывает, что все наблюдаемые спектры редкоземельных ионов можно грубо разделить на два типа: 1) спектры основной массы природных образцов и совпадающие с ними по положению и соотношению интенсивностей линии в отдельных мультиплетах спектры активированных апатитов, выращенных в резко восстановительных условиях [71]; 2) спектры синтетических монокристаллов, выращенных из расплава в слабоокислительных условиях [164]. В последнем случае в качестве центра люминесценции предлагается модель, подтвержденная данными ЭПР и пьезоспектроскопическими исследованиями, согласно которой ион TR^{3+} занимает в структуре фторапатита позиции Ca_{II}^{2+}, а компенсация заряда осуществляется ионом O^{2-}, замещающим F^-. В некоторых работах, посвященных исследованию спектроскопических свойств Nd^{3+} в апатите [152, 226], предполагается, что излучающими являются одиночные ионы Nd^{3+}, а ионы O_F^- располагаются на большом расстоянии от них и слабо искажают локальную симметрию кристаллического поля. Предполагается также, что возможность замещения ионов Ca_I^{2+} в некоторых кристаллах связана с количеством вакансий фтора, так как из-за электростатического отталкивания ассоциация V_F и $Nd_{Ca_{II}}^{3+}$ маловероятна, и, следовательно, в результате образования V_F замещение трех непосредственно связанных с ней ионов Ca_{II}^{2+} энергетически менее выгодно, чем других ионов Ca_{II}^{2+} или Ca_I^{2+}. Поэтому при больших количествах вакансий фтора возможно замещение $TR^{3+} \rightarrow Ca_I^{2+}$, что проявляется в резком изменении спектра излучения редкоземельных ионов [226].

Таким образом, анализ данных исследования люминесценции большого числа природных и синтетических образцов апатита, взятых из генетически различных месторождений и выращенных в разных окислительно-восстановительных условиях, позволяет заключить, что спектры излучения двух групп отвечают двум основным структурным типам центров в решетке апатита — центрам в позиции Ca_I и Ca_{II}. Увеличение числа активаторных центров, вызванное нарушением стехиометрии (образованием вакансий или междуузельных ионов) или различиями в типе зарядовой компенсации (изменение локальной симметрии) должно приводить в основном к перераспределению интенсивностей и увеличению неоднородного уширения спектральных линий без заметного смещения центров тяжести отдельных мультиплетов.

Как указывалось, основная масса исследованных образцов природных апатитов имела сходные спектры излучения. Прокалка на воздухе при высоких температурах (800—900° С) и последующее облучение их гамма или рентгеновскими лучами не приводят к существенному изменению спектра и увеличивают или уменьшают интенсивности линий в мультиплетах без заметного их смещения. Это позволяет предположить, что люминесценция природных апатитов обусловлена редкоземельными ионами, находящими-

ся лишь в одном структурном положении кальция. Результаты исследования спектров излучения образцов, подвергнутых многократному длительному прогреву при высоких температурах в окислительной атмосфере (значительная часть ионов F замещается ионами O), показали, что люминесцирующие ионы TR в природных кристаллах образуют только изоструктурные центры $TR^{3+}_{Ca_I}$. Этот выход подтвержден экспериментально при диффузионной активации природных апатитов редкоземельными элементами и при анализе спектров поляризованной люминесценции ионов Sm^{2+} [252].

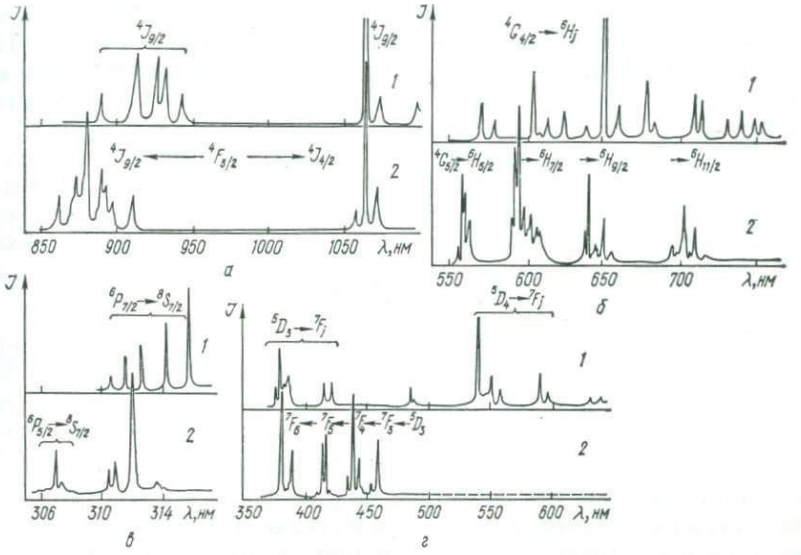


Рис. 100. Спектры люминесценции ионов Nd^{3+} (*а*), Sm^{3+} (*б*), Gd^{3+} (*в*) и Tb^{3+} (*г*) в апатите:

1 — природном, *2* — активированном в окислительной атмосфере путем диффузии в твердой фазе.

В первом случае дополнительная активация природных кристаллов проводилась в предположении, что в окислительных условиях параллельно с диффузией ионов TR^{3+} будет происходить диффузия кислорода при одновременном увеличении концентрации V_{Ca} и V_F. Получившиеся таким образом центры люминесценции по спектроскопическим характеристикам должны существенно отличаться от центров в природных ненарушенных кристаллах и совпадать с центрами $TR^{3+}_{Ca_{II}}$ в синтетических монокристаллах [164]. Приведенные на рис. 100 спектры люминесценции апатитов — природных и активированных TR-ионами методом термодиффузии в твердой фазе при температуре 900° С (в течение 2 ч)— убедительно подтверждают это предположение. Для всех исследованных TR-ионов (Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) наблюдается суще-

ственное изменение спектра по сравнению со спектром излучения тех же центров в природных образцах.

В спектрах люминесценции Ce^{3+}, помимо смещения полосы в сторону длинных волн, происходит также изменение ее конфигурации (полоса с $\lambda_{max} = 420$ нм, см. рис. 37, *5*).

Нахождение ионов TR^{3+}, имеющих линейчатые спектры люминесценции, в различных структурных позициях сказывается в основном лишь на смещении мультиплетов. Так, полосы излучения Nd^{3+} природных кристаллов, обусловленные переходами $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, расположены в области 850—900 нм, активированных кристаллов — в области 900—950 нм (рис. 100, *а*). Такого же рода изменение спектров характерно и для ионов Gd^{3+}, Tb^{3+} и Sm^{3+} (рис. 100, *б* — *г*), причем спектр люминесценции Sm^{3+} при переходе от природных к активированным образцам настолько изменяется, что пока не поддается полной расшифровке.

Следует особо подчеркнуть, что при активации природных апатитов TR-ионами в присутствии плавня (NaCl до 1%) интенсивность линий в спектрах резко возрастает. В данном случае процесс замещения катионов в структуре апатита проходит по схеме

$$Na^+ + TR^{3+} \rightarrow 2Ca_{II}^{2+}.$$

Таким образом, исследования спектров люминесценции ионов редких земель в апатитах позволили установить, что в природных кристаллах различного химического состава и разного генезиса ионы TR, обусловливающие излучение, образуют в основном центры типа $TR_{Ca_I}^{3+}$. Вхождение ионов TR в позиции Ca_{II}, обнаруженное в активированных синтетических апатитах, в природных кристаллах, по-видимому, реализуется в весьма малой степени. Основным же регулирующим фактором при распределении TR (а возможно, и других гетеровалентных примесей) по катионным позициям является характер «дефектности» галоидной цепочки. Учитывая это обстоятельство, следует полагать, что концентрация ионов TR^{3+} в позиции Ca_{II}, отражая степень замещения фтора кислородом, может служить индикатором окислительных условий минералообразования и использоваться для оценки последних.

Связь люминесцентных свойств апатита с геохимическими особенностями процесса образования минерала отмечалась многими исследователями (Б. С. Горобец, А. М. Портнов, З. В. Васильева, А. П. Денисов, О. Б. Дудкин, П. Р. Гарбер, Е. И. Никитина, А. И. Бахтин и др.). Основное внимание при этом уделялось изучению спектров фотолюминесценции, в которых в качестве определяющего корреляционного признака выделяются линии и полосы отдельных элементов излучателей. На основании этих исследований установлена определенная связь характера спектров излучения с химизмом среды минералообразования.

Использование рентгенолюминесцентного метода дает возможность, во-первых, расширить область изучаемых объектов (по-

скольку рентгенолюминесценция практически фиксируется у всех апатитов независимо от их состава), во-вторых, установить свечение элементов, не проявляющееся при фотовозбуждении, и, в-третьих, регистрировать изменения спектра люминесценции, связанные с валентным состоянием излучающих центров, непосредственно в процессе радиационного воздействия на кристалл. Изменения спектров рентгенолюминесценции в результате термических воздействий позволяют также судить о первичном количественном соотношении различных валентных состояний примесных элементов (Ce, Sm, Dy, Eu, Mn), определяемом геохимическими и термодинамическими факторами.

Методом рентгенолюминесценции в природных апатитах определяются следующие минимальные содержания примесных элементов:

$Mn^{2+} < 0{,}001$	Eu^{3+} 0,001—0,004
$Ce^{3+} \sim 0{,}001$	Gd^{3+} 0,005
Sm^{3+} 0,01	Tb^{3+} 0,005
Dy^{3+} 0,003—0,01.	

Использование люминесцентных характеристик апатита в качестве типоморфных корреляционных признаков сводится к установлению общих закомерностей распределения излучающих примесных ионов, поскольку и физико-химические, и термодинамические условия минералообразования проявляются в спектрах люминесценции лишь через конкретный состав примесных элементов, их энергетическое состояние в решетке минерала, валентность и соотношение их содержаний. В частности, зависимость люминесцентных свойств апатита от типа вмещающей породы устанавливается по ведущей роли в спектрах излучения тех или иных примесных центров — Mn^{2+} (породы кислого состава, некоторые пегматиты, скарны, грейзены), Eu^{2+} (кварцевые жилы альпийского типа), Eu^{2+} и Mn^{2+} (некоторые щелочные породы, рудные жилы), Ce^{3+} (основные, ультраосновные породы, карбонатиты), Sm^{3+}, Dy^{3+} (щелочные породы). Общее увеличение концентрации TR-ионов в апатите проявляется в основном в увеличении интенсивности полос излучения Ce^{3+}, Sm^{3+} и Dy^{3+} и значительном уменьшении интенсивности свечения ионов Mn^{2+}, Eu^{2+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}. Такая же закономерность наблюдается при увеличении содержания примесных ионов Na^{+}, K^{+}, Si^{4+}, компенсирующих избыточные заряды TR^{3+}-ионов. Линии излучения ионов Gd^{3+} и Tb^{3+} фиксируются лишь в спектрах апатитов с преимущественно иттриевым составом редких земель.

Спектры люминесценции апатитов из относительно низкотемпературных образований (гидротермальные жилы, последние стадии пегматитовых процессов) характеризуются высокой интенсивностью полос двухвалентных ионов Mn, Eu и Sm. По мере повышения температуры и давления в процессах минералообразования (апатиты из магматических пород или пород высокой степени

метаморфизма) роль этих ионов как центров излучения заметно падает. Это позволяет использовать спектры люминесценции для разделения разнотемпературных генераций апатита, что подтверждается результатами изучения акцессорных и зональных апатитов.

При генетической интерпретации люминесцентных свойств апатита особенно важно учитывать то обстоятельство, что спектры люминесценции не являются однозначным отражением состава и концентрации излучающих ионов. Существенную, а иногда и основную, роль играют здесь факторы взаимодействия всего набора оптически активных центров в процессах трансформации и передачи энергии возбуждения, приводящие к усилению излучения одних ионов и ослаблению других. Эффекты внешнего тушения в значительной степени ограничивают интенсивность излучения ионов Ce^{3+}, Mn^{3+}, Tb^{3+} и Gd^{3+} и в меньшей степени Sm^{3+} и Dy^{3+}. Существенна также реабсорбция излучения ионов Mn^{2+} центрами окраски.

§ 3. Кальцит

Видимое свечение природных кальцитов при фотовозбуждении целиком связано с Mn^{2+} и радикальными центрами органического происхождения. В результате различного перераспределения интенсивностей полос этих центров образцы кальцита могут приобретать различные оттенки цвета люминесценции: голубое свечение, голубовато-зеленое, зеленовато-желтое, сиреневато-розовое, оранжево-красное, белое. Для рентгенолюминесценции характерно только оранжево-красное свечение Mn^{2+}.

В зависимости от наличия полос, обусловленных теми или иными центрами в кальците, их спектры условно можно разбить на три группы: 1) полосы молекулярных центров с триплетными состояниями (в области 400 — 570 нм), различное положение которых зависит от типа центра; 2) полосы Mn^{2+}; 3) смешанный тип, в котором фиксируются полосы молекулярных центров и Mn^{2+} (слабые). Для всех образцов независимо от генетического типа увеличение концентрации марганца (выше 0,1%) приводит к ослаблению голубых и зеленых полос. Первая группа характерна для наиболее поздних кальцитов, ассоциирующих с поздними цеолитами, халцедоном и вторичными минералами, образующимися в гипергенных условиях; вторая — для высоко- и среднетемпературных кальцитов из скарнов, метасоматитов, рудных прожилков в щелочных породах и др. (по данным Г. Б. Барсанова, Н. А. Кругловой, Н. А. Велиховой). Третья группа спектров характерна для низкотемпературных кальцитов, причем в зависимости от концентрации в них марганца происходит резкое изменение спектра. При содержаниях $Mn > 0{,}1\%$ в спектрах преобладает полоса 630 нм.

В спектрах единичных образцов установлено также излучение ионов Sm^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}, Pb^{2+} (характерен только для розовых кальцитов) и адсорбированных ионов UO_2^{2+} [237].

§ 4. Ангидрит

Два генетически различных типа ангидритов — осадочные и гидротермальные — резко отличаются люминесцентными свойствами. Ангидриты осадочного происхождения в большинстве нелюминесцирующие или имеют слабую люминесценцию голубовато-фиолетового цвета, обусловленную радикальными молекулярными центрами и молекулярными ионами S_2^- и O_2^- (см. гл. 5). В ангидритах гидротермального происхождения наблюдается

Таблица 38. *Полосы и линии в спектрах люминесценции природных ангидритов* ($T = 300$ К)

Фотолюминесценция			Рентгенолюминесценция		
λ, нм	Активатор	Электронный переход	λ, нм	Активатор	Электронный переход
385	Eu^{2+}	$^4f^{k-1}5d \rightarrow {}^8S_{7/2}$	305	Gd^{3+}	$^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$
416	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$	312	Gd^{3+}	$^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$
438	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$	316	Ce^{3+}	$^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$
475 478 480	Dy^{3+}	$^4F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	338	Ce^{3+}	$^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
546	Dy^{3+}	$^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	382 386 390	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$
574 577 582	Dy^{3+}	$^4F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	414 416 418	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$
640	Sm^{2+}	$^5L_6 \rightarrow {}^7F_0$	433, 438	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$
680 689 690	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	475, 478 480, 485	Dy^{3+}	$^4F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$
699			500	Mn^{2+}	$^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$
703 708	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	540 544 547	Tb^{3+}	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
727 732 735	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	565	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$
766 769	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	577 582	Dy^{3+}	$^4F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
818 821	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	597 600 603	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$
			640 641 658 666	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$
			690—710	Sm^{2+}	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$

активаторная люминесценция. В спектрах фото- и рентгенолюминесценции наблюдались полосы Mn^{2+} (500 нм) и Eu^{2+} (385 нм) и линии редких земель Ce^{3+}, Sm^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+} (табл. 38).

§ 5. Шеелит

При фото- и рентгеновозбуждении в спектрах люминесценции природных шеелитов обычно наблюдаются широкие полосы анионных радикальных групп и линии излучения редкоземельных ионов [74, 118, 119]. Центры голубой люминесценции возбуждаются коротковолновым ультрафиолетовым излучением, центры TR — в области 360—410 нм. Наиболее четко линии редкоземельных ионов (Gd^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} и Er^{3+}) проявляются в спектрах шеелитов из кварц-шеелитовых, золото-кварц-шеелитовых жильных месторождений, а также из рудопроявлений типа альпийских жил, где сумма редких земель в шеелите достигает 0,5—0,6% [74]. Значительно слабее линии редких земель в спектрах шеелитов из грейзенов и скарнов.

В спектрах возбуждения и фотолюминесценции выявлены важные закономерности изменения интенсивности полос и их смещения по спектру в зависимости от содержания в образце изоморфной примеси Mo [74]. При повышении концентрации MoO_3 от 0,005 до 10% происходит плавное смещение максимума излучения от 420 (чистые шеелиты) до 516 нм. Параллельно этому смещаются полосы возбуждения от 245 до 285 нм. Детальные исследования генетически разнотипных образцов показали, что соотношение интенсивностей полос возбуждения W- и Mo-центров можно использовать для оценки содержаний Mo в образцах [74].

§ 6. Кварц

Наиболее распространенными центрами излучения в природных кварцах являются радикальные центры AlO_4^{4-} (полоса ~470 нм) и SiO_4^{3-} (полоса ~ 390 нм). Интенсивность последней значительно возрастает в облученных кристаллах кварца, подвергавшихся электролизу, высокотемпературному отжигу, ударно-волновому сжатию, и зависит от продолжительности и характера внешних воздействий [215, 216]. В спектрах образцов розового кварца наблюдается полоса излучения 610 нм (центр TiO_4^{4-}), в природных аметистах обнаружена полоса 520 нм (центр FeO_4^{4-}), в кварце, ассоциирующем с амазонитом, установлен активаторный центр Pb^{2+} (полоса 285 нм). Для редких образцов кварца характерно излучение ионов Mn^{2+} и тетраэдрически координированных ионов Fe^{3+}.

Анализ спектров фото-, рентгено- и термолюминесценции при низких и высоких температурах показал [215], что максимумы полос люминесценции слабо зависят от температуры и не зависят от способа возбуждения.

§ 7. Полевые шпаты

При фотовозбуждении полевые шпаты в большинстве случаев слабо люминесцируют. В спектре обычно наблюдаются полосы центров Eu^{2+} в области 400 нм, Fe^{3+} — ~ 750 нм и очень слабые полосы AlO_4^{4-}. При рентгеновском возбуждении спектр излучения полевых шпатов значительно усложняется: в ультрафиолетовой области фиксируются полосы излучения ионов Pb^{2+} и Ce^{3+} (285 и 330 нм соответственно), в видимой — SiO_4^{3-} (390 нм), AlO_4^{4-} (470 нм), Mn^{2+} (570 нм), а в ближней инфракрасной — $Fe^{3+}_{тетр}$ (710—750 нм). Соотношение интенсивностей полос зависит от типа полевого шпата (рис. 101) и существенно меняется от образца к образцу в пределах одного типа. Однако наблюдается определенная зависимость интенсивности полос радикальных центров от примесного состава: с увеличением концентрации свинца и, в особенности, марганца и железа интенсивность резко падает, вплоть до полного исчезновения полосы. При высоких концентрациях тетраэдрического железа наблюдается падение интенсивности полосы излучения ионов Pb^{2+}.

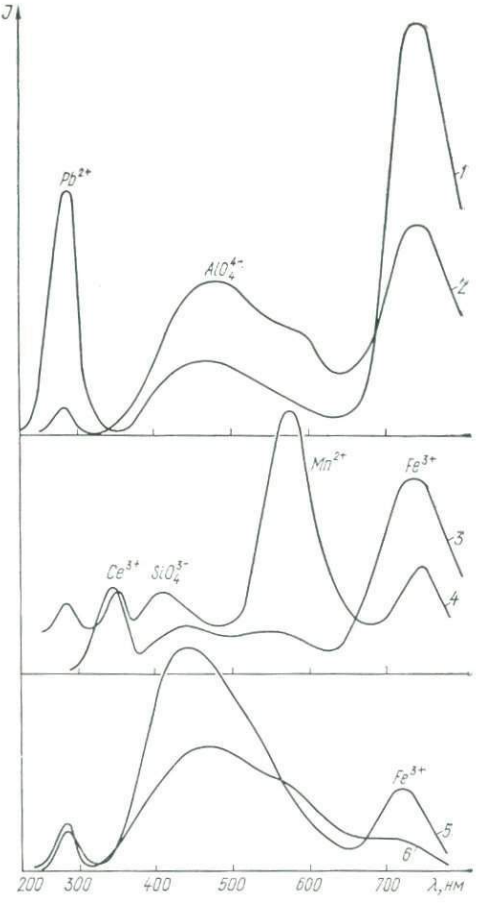


Рис. 101. Спектры рентгенолюминесценции полевых шпатов:
1 — ортоклаз, *2* — альбит, *3* — амазонит, *4*, *6* — микроклин, *5* — санидин.

§ 8. Циркон

В спектрах фото- и рентгенолюминесценции природных цирконов различают две независимые компоненты: линейчатое излучение в видимой и ультрафиолетовой областях (313, ~ 480 и ~ 575 нм), обусловленное ионами Gd^{3+} и Dy^{3+}, и широкая бесструктур-

ная полоса в желто-красной области (550—670 нм) с максимумом ~ 630 нм [168, 256, 450]. Все природные цирконы однотипны по характеру свечения и отличаются в основном соотношением интенсивностей указанных компонент в спектрах; широкая полоса 630 нм проявляется в спектрах люминесценции значительно реже. Эта полоса, исчезающая в результате прокаливания кристаллов, связана с термически нестабильными радиационными центрами, возникающими в кристаллах при облучении, вызванном радиоактивным распадом урана и тория. Как показали исследования [168], содержание урана в образцах с интенсивной бесструктурной полосой свечения значительно выше, чем в образцах, где эта полоса или проявляется слабо, или совсем не наблюдается.

В результате прокаливания значительно увеличивается и интенсивность излучения редкоземельных ионов, в частности Dy^{3+}, что, возможно, связано, с одной стороны, с процессами рекристаллизации, с другой — с переходами $TR^{2} \rightarrow TR^{3+}$. Об изменении валентного состояния диспрозия можно судить по увеличению или уменьшению интенсивности линий Dy^{3+} в процессе термообработки и рентгеновского облучения образцов.

Среди других примесных ионов, выступающих в качестве центров люминесценции природных цирконов, следует отметить редкоземельные ионы Sm^{3+} и Eu^{3+}, замещающие Ca^{2+}[92, 256], и ионы Fe^{3+}, замещающие Si^{4+}.

§ 9. Минералы группы содалита

Для минералов этой группы наиболее характерными центрами люминесценции являются молекулярные ионы S_2^-, которые входят в решетку в виде добавочных анионов или изоморфно замещают Cl^-, и радикальные комплексы SO_4^-, занимающие крупные пустоты в каркасе и тетраэдрически координируемые катионами Na или Ca [191]. Относительная концентрация центров S_2^- в различных минералах определяется физико-химическими и термодинамическими условиями минералообразования. Наиболее интенсивная люминесценция характерна для минералов, образующихся в восстановительных условиях. Опыты по термоокрашиванию лазуритов [184] свидетельствуют о влиянии температуры на концентрацию центров. Прогрев образцов способствует диффузии атомов серы в кристаллической решетке и их полимеризации в радикальные группировки. Подобный процесс происходит также при термоокрашивании гакманитов. Сера, находящаяся в гакманите в форме ионов S^{2-}, диффундирует в наиболее деформированные или структурно неупорядоченные участки кристаллической решетки, образуя молекулярные центры S_2^- и S_3^-.

Одной из распространенных активаторных примесей в минералах этой группы являются тетраэдрически координированные ионы Fe^{3+}, дающие интенсивные полосы в области 650—800 нм.

В спектрах некоторых образцов фиксируются полосы Mn^{2+}, радикальных центров AlO_4^{4-} и SiO_4^{3-} и электронно-колебательные полосы органических радикалов; последние характерны для минералов, образующихся в условиях относительно низких температур.

* * *

Таким образом, экспериментальное исследование природы люминесценции, т. е. получение, интерпретация, анализ и расчет спектров излучения, установление тесной взаимосвязи люминесценции с различными свойствами минерального вещества, позволяет в настоящее время выделить наиболее перспективные направления практического ее использования в различных областях минералогии.

1. Исследование спектров излучения минералов открывает новые возможности люминесцентной диагностики, поскольку спектры — более объективные критерии их отличия, чем цвет и интенсивность свечения (табл. 39).

2. Исследование спектров люминесценции (фото-, рентгено- и термолюминесценции) позволяет однозначно устанавливать присутствие в минералах многих элементов-примесей, что обычно связано с трудоемкими аналитическими операциями. Это прежде всего относится к редкоземельным элементам; их определение и оценка количественного содержания с помощью традиционных методик (например, хроматографии, спектрального анализа), с одной стороны, весьма трудоемко, с другой — требует значительных навесок минерала. Кроме того, люминесцентный метод при рентгеновском возбуждении имеет более высокую чувствительность к обнаружению TR-примесей, чем другие методы анализа. Для многих активаторных примесей (Mn^{2+}, Pb^{2+}, $Fe^{3+}_{тетр}$) характерна прямая зависимость интенсивности соответствующих полос излучения от их концентрации, что позволяет определять их содержание в силикатах, карбонатах и других минералах. Кроме того, люминесценция — наиболее чувствительный метод, позволяющий установить наличие в минерале органического вещества.

3. По спектрам люминесценции получают важную информацию о характере изоморфных замещений в минерале, позволяющую однозначно определять формы вхождения элементов-примесей в минерал (изоморфные или в виде микровключений самостоятельных минералов), их валентность, наличие валентных превращений при различных видах энергетического (температура, радиация) или химического воздействия на кристалл, что является решающим при оценке характера изоморфных замещений (изовалентных или гетеровалентных). Кроме того, спектры люминесценции позволяют определять координацию и локальную симметрию примесного центра, устанавливать характер локальной компенсации избыточных зарядов и типы образующихся при этом центров, изучать распре-

Таблица 39. *Центры люминесценции в минералах*

Минералы	Центры излучения
Самородные элементы (алмаз)	nN, (N—Al), (N—V_C), (2N—2V_C)
Сульфиды (сфалерит, гринокит, киноварь, реальгар)	Ag^+, Cu^+, Mn^{2+}, Fe^{3+}(?), Cu^{2+}, [Cu^+ (Ag^+)—M^{3+}], $V_{M^{2+}} - V_S$
Фториды (виллиомит, флюорит, криолит, селлаит)	Mn^{2+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{2+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}. Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{2+}, Yb^{3+}, F-центры, V_k-центры, МЦ
Хлориды (галит)	Mn^{2+}, F-центры, МЦ
Окислы	
Простые (корунд, кварц, опал, халцедон)	Mn^{2+}, Cr^{3+}, UO_2^{2+}, [AlO_4^{4-}], [SiO_4^{3-}], МЦ
Сложные (шпинель, ганит, тааффеит, хризоберилл, пирохлор)	Mn^{2+}, Cr^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}, МЦ
Гидроокислы (диаспор, брусит)	Mn^{2+}, Fe^{3+}, МЦ
Силикаты	
Островные (циркон, форстерит, виллемит, фенакит, топаз, кианит)	Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{3+} (?), [SiO_4^{3-}], Dy^{3+}, Gd^{3+}
Кольцевые (берилл, турмалин)	Cr^{3+}, Fe^{3+}, F-центры
Цепочечные (диопсид, сподумен, волластонит, энстатит, тремолит, эденит)	Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, TR^{3+}
Слоистые (апофиллит, пренит, лейкофанит)	Mn^{2+}, TR^{2+}, TR^{3+}
Каркасные (полевые шпаты, поллуцит, петалит;	Mn^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Eu^{2+}, МЦ, [AlO_4^{4-}], [SiO_4^{3-}]
скаполит, мейонит, содалит, гакманит, гаюин, лазурит, канкринит, уссингит, анальцим)	Mn^{2+}, O_2^-, S_2^-, Fe^{3+}, МЦ
Ванадаты (ванадинит)	[VO_4^{3-}]
Вольфраматы, молибдаты (шеелит, повеллит, вульфенит)	[WO_4^{2-}], [MoO_4^{2-}], Gd^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}
Хроматы (крокоит)	[CrO_4^{2-}]
Фосфаты (апатит, пироморфит, амблигонит)	Mn^{2+}, Ce^{3+}, Sm^{2+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{2+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, O_2^-
Сульфаты (ангидрит, гипс, барит, целестин, мирабилит)	Mn^{2+}, Ce^{3+}, Sm^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{2+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, O_2^-, S_2^-, МЦ

Продолжение табл. 39

Минералы	Центры излучения
Карбонаты (кальцит, арагонит, магнезит, смитсонит, стронцианит, церуссит, витерит, альстонит)	Mn^{2+}, Pb^{2+}, TR^{3+}, UO_2^{2+}, МЦ
Минералы уранила	$[UO_2^{2+}]$

Примечание. МЦ — молекулярные центры органического происхождения.

деление примесей по структурно-неэквивалентным катионным положениям и т. д.

4. Люминесценция может широко применяться в генетической минералогии, поскольку спектр излучения в каждом конкретном случае является характерным типоморфным признаком минерала, отражающим в своем многообразии сложнейшее сочетание физико-химических параметров минералогенеза (термодинамических условий, химизма и микрохимизма растворов, окислительно-восстановительного потенциала среды и т. д.). Применимость люминесценции в типоморфном анализе обусловлена тем, что это свойство отражает всевозможные варианты сочетаний, имеющихся в природных кристаллах микропримесей и структурных микродефектов, их взаимодействие и реакцию кристалла на внешние воздействия (температуру, давление, радиацию и др.) и поэтому является наиболее чувствительным индикатором условий роста кристалла.

Часть III

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Глава 8

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ

Термолюминесценция (свечение предварительно возбужденных кристаллов, в том числе минералов, при нагревании) относится к обширному классу явлений рекомбинационной люминесценции. Она обусловливается небольшим количеством примесных элементов и различного рода структурными дефектами, образующими рекомбинационные центры и достаточно глубокие ловушки, захватывающие при возбуждении кристаллов свободные электроны и дырки. В связи с этим метод измерения кривых термолюминесценции представляет собой особенно эффективный способ исследования электронно-дырочных ловушек, т. е. позволяет получить значительную информацию о реальной микроструктуре минерала. Как показывает эксперимент, термолюминесценция гораздо более чувствительна к составу и структуре вещества, чем стационарная люминесценция (без особых эксперимeтальных трудностей этот метод позволяет обнаруживать и уверенно регистрировать световые потоки порядка 10^6 квант/с с 1 $см^2$ светящейся поверхности [143]).

В настоящее время кривые термовысвечивания интерпретируются с помощью статистических моделей с учетом кинетики электронных процессов. Начало изучению метода термовысвечивания положили работы Ф. Урбаха [499], М. Л. Каца [107], Дж. Рэндалла [469]. Развитие теории термолюминесценции было продолжено В. В. Антоновым-Романовским [10], Ч. Б. Лущиком [143], М. В. Фоком [273], П. Бройнлихом [328] и многими другими исследователями, предложившими также многие методы расчета энергетических и кинетических параметров электронно-дырочных центров.

С начала 50-х годов, со времени выхода статьи Ф. Даниэльса и др. [83], стало появляться много работ по исследованию метода термолюминесценции природных минералов. Д. Саундерс [476] впервые использовал термолюминесценцию известняков для стратиграфической корреляции. Д. Левис [418, 419] при изучении термовысвечивания доломита и кальцита установил, что вид кривой

и высота пиков закономерно изменяются в зависимости от состава кальцит-доломитовых смесей, в связи с чем их можно использовать для определения минерального состава известняковых пород. Значительно позже [279] эта методика была с успехом применена для определения содержания акцессорных минералов (апатита, флюорита, карбонатов) в метаморфических и магматических горных породах. Метод термовысвечивания начинают применять для определения относительного возраста известняков. Здесь особо следует отметить работы Э. Целлера с соавторами [277, 514], в которых большое внимание уделяется изучению вопроса о влиянии различных условий на интенсивность термолюминесценции. Несколько позже данный метод стал применяться для возрастной корреляции гранитоидов [114, 132, 175, 322, 399, 451]. Наряду с этим появляется много описаний различных установок для исследования термолюминесценции пород и минералов. Работы В. Медлина [433 — 438] по изучению термовысвечивания кальцита, арагонита, доломита, ангидрита и других минералов — одни из первых, где сделана попытка определить природу основных пиков свечения указанных минералов в области температур (—196) — — (+500)° С. Особый интерес вызывает исследование влияния различных внешних условий (радиации, давления, температуры и др.) на термолюминесценцию минералов [170, 185, 189, 300]. Трудно даже перечислить все публикации, посвященные изучению термолюминесценции геологических объектов. Наиболее полная библиография по этому вопросу приводится в сборнике [496].

После первых успехов (корреляция пород различного возраста, расчленение осадочных и карбонатных толщ, определение уровня фона природной радиоактивности геологических комплексов, установление зональности и распределения элементов-примесей по зонам, исследование термической и радиационной истории минералов и горных пород, определение температуры магмы базальтовых потоков, расчленение вулканических толщ на отдельные фациальные разновидности и т. д.) стало ясно, что дальнейшее использование метода термолюминесценции требует выяснения природы этих зависимостей и, прежде всего, понимания структуры центров захвата и центров свечения и количественной оценки их параметров. Работы в этом направлении очень многочисленны. Параллельное изучение термолюминесценции и спектров ЭПР минералов позволяет довольно точно устанавливать их природу, поскольку центры захвата электронов и дырок, обусловливающие пики термовысвечивания, являются парамагнитными центрами. В этой связи следует отметить работы по изучению центров в силикатах [99, 223, 224], карбонатах [35, 214, 429], сульфатах [6, 28, 36, 238, 274, 275, 314]), фосфатах [236], флюорите [82, 244] и т. д. В последнее время все чаще обсуждаются возможные причины появления пиков термолюминесценции в спектрах невозбужденных образцов (например, карбонатов [240, 496], сульфатов [316]). Установлено, что на интенсивность и температурное поло-

жение пиков термолюминесценции (особенно высокотемпературных) влияет давление и вид газовой среды, в которой находится образец при записи кривых термовысвечивания. Адсорбция газа в приповерхностном слое образца способствует образованию в кристалле свободных электронов и дырок, рекомбинация которых приводит к излучению. Этот вид свечения, названный радикалолюминесценцией, в последнее время интенсивно изучается [222].

Исследованию природы центров захвата в различных минералах посвящена гл. 9 настоящей работы. Основу этих исследований составляют различные методы (оптическое поглощение, ЭПР, термовысвечивание, изучение кинетических процессов при возбуждении и термическом воздействии, определение концентрационных зависимостей, исследование вариаций условий синтеза активированных синтетических аналогов минералов и т. д.), позволяющие с той или иной степенью определенности построить модели электронно-дырочных центров, т. е. устанавливать их состав, структуру и ориентацию в кристаллической решетке.

§ 1. Понятие «электронно-дырочный центр». Типы центров и роль примесей в их образовании

Принципиальная возможность образования в одном и том же кристалле нескольких типов центров захвата вытекает из рассмотрения кристаллохимической структуры природных минералов. Эти центры представляют собой точечные дефекты — нарушения периодичности кристалла в пределах одной или нескольких элементарных ячеек: 1) примесь в узле решетки; 2) примесь в узле решетки по соседству с точечными дефектами основания; 3) примесь в междуузлии; 4) электроны и дырки, локализованные на вакансиях и их агрегатах; 5) примесь у линейных и двухмерных дефектов решетки; 6) электроны и дырки по соседству с точечными дефектами и аномальные состояния электронной системы кристалла. В общем случае точечные дефекты могут быть собственными (нарушения кристаллической решетки, в состав которых не входят ионы инородных примесей) и примесными.

1. Среди собственных дефектов наиболее известны вакансия в катионной (V_M) или анионной (V_A) подрешетке, катион (M_i) или анион (A_i), расположенные в междуузлии, пара вакансий, расположенных в соседних узлах решетки ($V_M V_A$) и т. д.

2. Если кристалл содержит инородные примесные ионы, то, помимо собственных дефектов, появляются новые: примесный ион, расположенный в узле катионной (X_M) или анионной (X_A) подрешетки; примесный ион в междуузлии (X_i); сложные дефекты, представляющие собой либо расположенные рядом ионы X_M (X_M) n, либо комбинации ионов X_M с собственными точечными дефектами — $X_M V_A$, $X_M X_i$, $X_A X_M$, $X_A X_i$ и т. д. Таким образом, структура каждого реального кристалла может быть описана как

матрица, набранная из множества структурных элементов, занимающих те или иные фиксированные положения в кристаллической решетке. Дефекты вызывают локальное нарушение зарядовой электронейтральности и являются, по определению А. С. Марфунина, предцентрами, т. е. структурными положениями, на которых способны локализоваться свободные электроны и дырки. Таким образом, дефекты кристаллической решетки, имеющие избыточный положительный (захват дырки) или отрицательный (захват электрона) заряд, представляют собой электронно-дырочные центры.

Наиболее полная систематика электронно-дырочных центров в природных минералах, основанная на экспериментальных данных по изучению ЭПР, приведена в работах [37, 157]. Различаются следующие основные типы центров:

1) *F*-центры и *F*-агрегатные центры, представляющие собой вакансию (V_A) или группу вакансий (nV_A -, *M*,- *R*-, *N*-центры), захвативших электрон;

2) примесные центры, образовавшиеся за счет примесных катионов (X_M), захвативших электрон ($Pb^{2+}_K + e^- \rightarrow Pb^{+}_K$ в амазоните) или дырку ($Pb^{2+}_{Ca} + \epsilon^+ \rightarrow Pb^{3+}_{Ca}$ в кальците);

3) молекулярные ионы типа O^-_2, S^-_2, O^-_3 и др.;

4) неорганические радикалы Ab^n_m, образующиеся в результате захвата обычными радикальными группировками электронов или дырок (CO^{3-}_3, CO^-_3, PO^{2-}_3, PO^-_4, SO^-_4, SO^+_2, CO^-_2, SiO^{3-}_4, AlO^{4-}_4 и др.). В кислородных соединениях дырка захватывается почти всегда ионами кислорода (центр O^-), однако следует учитывать, что в радикальных соединениях дырка распределяется по всему радикалу AB^n_m.

В процессах образования электронно-дырочных центров роль примесных ионов чрезвычайно велика. Так как реальный кристалл всегда содержит примеси, все собственные дефекты в той или иной мере способны стабилизироваться или разрушаться данными примесями. При этом наличие примесного иона всегда вызывает возникновение центров при облучении кристалла, устойчивость которых будет зависеть от относительной зарядности примесного и замещаемого иона. Кроме того, если примеси выступают в роли электронно-дырочных центров, то разнообразие последних в значительной степени зависит от способности примесных ионов к валентным превращениям под действием радиации или тепла.

В качестве примера рассмотрим микроклин. В природных микроклинах различными методами обнаружены примеси Fe^{3+}, Ti^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Na^{2+}, Pb^+, Cs^+, Li^+, Rb^+ [37, 153]. В случае идеального микроклина с составом $K(AlSi_3O_8)$ все заряды скомпенсированы, причем один из электронов в AlO_4-тетраэдре (Al^{3+}) заимствован от иона K^+, который имеет заряд + 1. Следова-

тельно, в таком кристалле при его облучении в температурных интервалах выше 0°С не могут образовываться стабильные центры, так как нет достаточно глубоких ловушек. Такие ловушки появляются, как было сказано выше, в двух случаях.

I. При образовании собственных дефектов:

а) вакансия аниона ($V_{O^{2-}}$) — при захвате этой вакансией электрона образуется электронный центр типа F-центра, который, однако, в радикальных соединениях имеет более сложный вид;

б) вакансия катиона (V_{K^+}) — при облучении должен образовываться стабильный дырочный центр AlO_4^{4-};

в) маловероятный случай образования вакансии Si или Al, что должно приводить к разрушению Si (или Al)-кислородных тетраэдров.

II. При вхождении в кристаллическую решетку примесных ионов.

1. *Изовалентный изоморфизм.* При замене в кристаллической решетке одного иона другим, даже если свойства обоих ионов близки, происходит ее искажение, что термодинамически проявляется в изменении энергии связи между атомами в данном твердом растворе по сравнению с исходными соединениями [42]. В этом случае возможность образования локальных центров зависит от соотношения объемов изоморфных примесей. При изовалентном изоморфном замещении Fe^{3+}, $Ti^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ и Na^+, Li^+, $Cs^+ \rightarrow K^+$ возможно образование центров лишь с малой энергией стабилизации.

2. *Гетеровалентный изоморфизм:*

$Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ — образуется стабильный дырочный центр Al — O^- — Al;

$Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$, Mn^{2+}, $Ca^{2+} \rightarrow K^+$ — заряд в изоморфном тетраэдре скомпенсирован, центр Al — O^- — Al обладает меньшей стабильностью;

$Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ — образуются стабильные центры Fe — O^- — Al, Fe — O^- — Si;

$M^{2+} \rightarrow K^+$ — в случае, если ион M^{2+} способен изменять валентность, должен образовываться стабильный электронный центр (например, Pb^+);

$Ti^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ — электронный центр [37].

3. *Междуузельные атомы (ионы).* Вхождение примесных ионов в междуузлия способствует стабилизации дырочных центров O^- (например, при ионизации SiO_4-тетраэдра электрон захватывается междуузельным Na). Образуется пара центров: дырочные Si— — O^-—$S(SiO_4^{3-})$ и электронные Na^0, K^0, Li^0 и т. д.

Таким образом, даже неполное рассмотрение всех возможных в природных микроклинах дефектов, обусловливающих образование электронно-дырочных центров при возбуждении их жесткими лучами, свидетельствует о сложной энергетической структуре реальных кристаллов.

§ 2. Метод термовысвечивания. Характеристики центров захвата. Спектры термовысвечивания

Конечной стадией возбуждения кристалла является состояние, когда активаторные центры ионизованы, а оторванные от них электроны захвачены ловушками. Такое состояние называется возбужденным, а о кристалле, находящемся в этом состоянии, говорят, что он запас световую сумму. Захваченные на структурных дефектах заряды обладают различной степенью локализации. Электроны (или дырки), локализованные на уровнях небольшой глубины, подвергаются тепловым воздействиям со стороны окружающих частиц решетки и непосредственно в момент локализации выбрасываются в зону проводимости (дырки — в валентную зону) с последующей рекомбинацией на противоположно заряженных центрах. Средняя продолжительность пребывания зарядов на уровнях захвата в случае рекомбинационного свечения может быть различной и зависит от энергетической глубины этого уровня (типа центра захвата) и температурных условий, в которых находится кристалл. Локализованные заряды могут освобождаться различными способами. Один из них— термическое освобождение с последующей рекомбинацией. Значительная часть энергии рекомбинации электронов и дырок, освободившихся в результате нагрева возбужденного кристалла, излучается через соответствующие активаторные примеси (центры излучения) и регистрируется в виде кривых термолюминесценции, показывающих изменение интенсивности свечения при равномерном повышении температуры. Максимумы или пики на этих кривых соответствуют определенным ловушкам, освобождение электронов или дырок из которых при температуре, отвечающей пику термовысвечивания, происходит с наибольшей скоростью.

В общем случае в процессе термовысвечивания одновременно участвуют три типа электронных и дырочных центров: 1) центры захвата (ловушки) электронов и дырок; 2) центры электронно-дырочной рекомбинации; 3) центры излучения. Во многих случаях центры рекомбинации являются и центрами излучения.

Для лучшего понимания процессов термолюминесценции рассмотрим простейшую модель кристаллофосфора с двумя уровнями: активаторным центром A, служащим одновременно и центром захвата для дырок, и электронным центром захвата D (рис. 102). Если предположить, что энергетическая глубина активаторных центров E_A больше энергетической глубины электронных центров E_T, при нагревании кристалла сначала должен происходить переход электронов с уровней захвата в зону проводимости и затем их рекомбинация с дырками на активаторе. В такой модели количества локализованных электронов (n_e) и дырок (n_p) равны $(n_e = n_p = n)$.

Интерпретация кривых термовысвечивания [10, 143] основана на предположении, что весь процесс, начиная с выхода электрона из центра захвата и кончая последующим излучением света,

должен быть в простейшем случае термально активированным процессом первого порядка, для которого вероятность в единицу времени можно записать:

$$p = p_0 \exp(-E_T/kT), \tag{35}$$

где E_T —энергия термической активации (энергетическая глубина ловушки); p_0 — частотный фактор — величина, пропорциональная частоте эффективных соударений, способных выбросить электроны из ловушек; обычно p_0 колеблется в пределах $10^8 - 10^{12}$ $с^{-1}$ и имеет определенное значение для каждого центра захвата; k — постоянная Больцмана; T — температура в градусах Кельвина; $p = \frac{1}{\tau}$, где τ— среднее время пребывания электронов в ловушках.

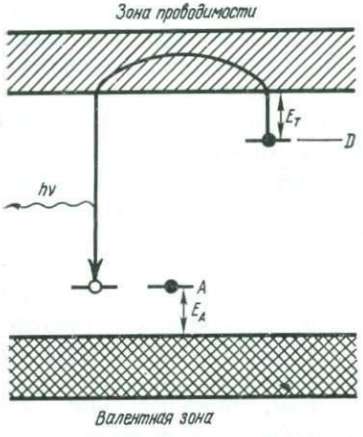


Рис. 102. Упрощенная схема энергетических уровней, используемая в теориях термолюминесценции.

Пренебрегая повторной локализацией освобожденных зарядов (вероятность рекомбинации намного больше вероятности повторного захвата $A_р \gg A_з$), изменение концентрации свободных и локализованных зарядов можно выразить следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = -pn. \tag{36}$$

Поскольку нас интересует зависимость интенсивности свечения от температуры, необходимо заменить переменные в левой части уравнения:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{dn}{dt}\left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1}. \tag{37}$$

При условии постоянства скорости нагрева $v = \frac{dT}{dt} = \text{const}$ с учетом уравнения (37) получаем

$$-\frac{dn}{dT} = v^{-1} n p_0 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right). \tag{38}$$

Интегрируя (38), получаем общее количество освобожденных зарядов:

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{p_0}{v}\int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) dT\right], \tag{39}$$

где n_0 — количество локализованных зарядов при T_0 (начальной температуре). Поскольку интенсивность люминесценции пропорциональна $\frac{dn}{dt}$,

$$I = -\alpha \frac{dn}{dt}, \tag{40}$$

откуда, согласно выражениям (38), (39) и (40)

$$I = \alpha n_0 p_0 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) \exp\left[-\frac{p_0}{v}\int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) dT\right], \tag{41}$$

где α — квантовый выход рекомбинационной люминесценции (отношение числа квантов, излучаемых при рекомбинации, к общему их числу). Приведенное уравнение определяет интенсивность термовысвечивания лишь в случае мономолекулярного кинетического процесса ($A_р \gg A_з$). В случае бимолекулярного характера процесса ($A_р \gg A_з$) выражение для интенсивности свечения имеет более сложный вид [10]. При этом изменение порядка кинетики сильно влияет на форму кривой.

Как показали расчеты [328], с увеличением значения фактора повторного захвата $R = \frac{\beta}{\varepsilon}$ (β — коэффициент повторного захвата, ε — коэффициент рекомбинации) происходит увеличение температуры T_{max} и ширины пика термовысвечивания (рис. 103); $R = 0$ — для мономолекулярного кинетического процесса; $R = 1$ — для бимолекулярного.

Как видно из уравнения (41), $I(T)$ является функцией, достигающей при определенной температуре T_{max} максимального значения — I_{max}; при дальнейшем повышении температуры величина этой функции снижается. Это связано с тем, что форму кривой $I(T)$ определяют два процесса — термическое освобождение зарядов и опустошение уровней. В начале процесса количество электронов, освобожденных из ловушки и переходящих в зону проводимости, возрастает с температурой, вследствие чего повышается и интенсивность люминесценции. Но после ухода из ловушек основной массы электронов интенсивность люминесценции падает вследствие уменьшения количеста электронов в зоне проводимости.

Температура максимума T_{max} прямо пропорциональна энергетической глубине уровней захвата E_T и зависит от скорости нагревания, что связано с тем, что освобождение электронов из ловушек происходит с определенной скоростью, поэтому, чем выше скорость, тем выше температура, отвечающая той или иной степени опустошения ловушек.

В общем случае интенсивность пика термолюминесценции будет определяться: концентрацией центров захвата и степенью их заполнения, концентрацией центров рекомбинации, вероятностью выхода электронов из ловушек p, вероятностью рекомбинации

A_p и повторного захвата $A_з$, величиной эффективного поперечного сечения захвата заряда центром рекомбинации, скоростью нагрева, эффективностью излучения самого центра рекомбинации или передачи энергии другим центрам излучения, процессами внутреннего (температурного) и внешнего тушения.

В простейшем случае кинетики первого порядка ($A_p \gg A_з$) интенсивность термовысвечивания должна быть пропорциональна (при прочих постоянных условиях — доза возбуждения, концентрация центров рекомбинации и излучения) концентрации центров захвата. Для многих высокотемпературных пиков это условие не выполняется (обычно $A_p < A_з$). Однако даже при выполнении условия $A_p > A_з$ в природных минералах эта пропорциональность нарушается, что можно объяснить, тщательно проанализировав следующие возможные пути передачи энергии (D — центр захвата, A — центр рекомбинации, I — центр излучения):

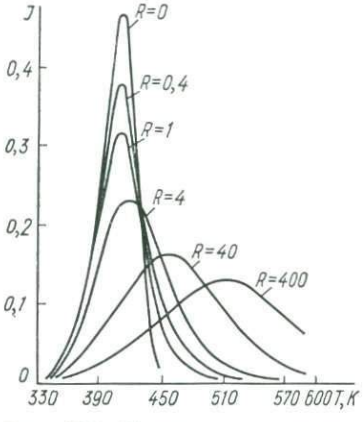


Рис. 103. Кривые термолюминесценции, вычисленные для различных порядков кинетических процессов при $p_0 = 10^{10}$ с$^{-1}$, $E_T/k = 9400$ К и $v = 21$ град/с [328].

1. $D \xrightarrow{e} A \xrightarrow{Ep} I_\lambda$;

2. $D \xrightarrow{e} A \xrightarrow{Ep} \begin{cases} I_{\lambda_1} \\ I_{\lambda_2} \end{cases}$;

3. $D \xrightarrow{e} A \xrightarrow{Ep} \begin{cases} I_{\lambda_1} \\ I_{\text{туш}} \end{cases}$;

4. $D \xrightarrow{e} A \xrightarrow{Ep} I_{\text{туш}}$;

5. $D \xrightarrow{e} \begin{cases} A_1 \xrightarrow{Ep'} I_{\lambda_1} \\ A_2 \xrightarrow{Ep''} I_{\lambda_2} \end{cases}$.

Первый случай (энергия рекомбинации освобожденного электрона с центров захвата передается непосредственно одному центру излучения) в природных минералах встречается чрезвычайно редко. Во флюоритах, например, более распространен второй случай, о чем можно судить по появлению в спектрах термовысвечивания (в одной и той же температурной области) полос и линий разных редкоземельных активаторов [244]. Всякая передача энергии рекомбинации примесным ионам, не излучающим в видимой области спектра, приводит к тушению термовысвечивания (случаи 3 и 4). Такие процессы передачи энергии характерны для многих минералов, например циркона, который, несмотря на благоприятные условия (наличие в решетке цирконов примесных ионов редких земель), обладает довольно слабой интенсивностью термолюминесценции. Более детально и применительно к конкретным минералам эти вопросы рассмотрены в гл. 9.

В описанной модели (см. рис. 102) представлена только одна совокупность уровней с определенными дискретными значениями энергий. Реальные кристаллы содержат обычно большее количество разнообразных центров захвата и рекомбинации, что приводит к появлению на кривых термовысвечивания многочисленных и перекрывающихся пиков. В этом случае при изучении структуры энергетического спектра кристалла и построении конкретных моделей центров с использованием данных термолюминесценции особо важное значение имеют спектральные характеристики, позволяющие не только получать информацию о самих центрах свечения, но и довольно часто устанавливать направленность переноса заряда, т. е. получать определенную информацию о природе ловушек.

§ 3. Методы определения параметров центров

В настоящее время существует много различных методов расчета энергетических и кинетических параметров центров захвата электронов и дырок: 1) методы приближенной оценки; 2) метод расчета с использованием различных скоростей высвечивания; 3) методы, в которых энергетические параметры определяются или непосредственным анализом хода самой кривой $I(T)$ на начальных стадиях разгорания [3], или через некоторые ее геометрические параметры [10, 41, 107, 283, 328, 400].

1. Для быстрой первой оценки глубины ловушки часто используют приближенное эмпирическое соотношение (отражающее линейную зависимость энергии термической активации от температуры), предложенное Дж. Рендаллом и М. Уилкинсом [469],

$$E_T = A_k T_{\max}, \tag{42}$$

где $A = 25$ — в случае мономолекулярного кинетического процесса и $A \approx 22{,}5$ — в случае бимолекулярного процесса. Однако вследствие того, что температурное положение максимума пика термовысвечивания зависит от частотного фактора p_0, величина которого может меняться в значительных пределах для различных центров захвата, это эмпирическое соотношение не всегда выполняется (рис. 104).

2. Как указывалось выше, температурное положение максимума пиков термовысвечивания зависит от скорости нагрева v. Это позволяет определять E_T, регистрируя кривые термовысвечивания при двух различных значениях v_1 и v_2, которые дают различные максимумы $T_{\max_1}$ и $T_{\max_2}$. Для расчета значения E_T этим методом было предложено несколько различных формул [131, 328]. Приведем здесь лишь одну из них:

$$E_T = \frac{kT_{\max_1} T_{\max_2}}{T_{\max_1} - T_{\max_2}} \lg\left(\frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{T^2_{\max_2}}{T^2_{\max_1}}\right). \tag{43}$$

Точность этого метода невелика и составляет обычно 20—30%.

3. Во многих случаях, когда на кривой термовысвечивания имеются элементарные хорошо разделенные пики, для определения E_T можно применять метод начального разгорания, основанный на том, что для начальных стадий разгорания интегралы в выражениях интенсивности не зависят от температуры $n \approx n_0 = N_n$ [10, 328]. В этом случае уравнения, по которым можно определять E_T в координатной системе $\frac{I}{n} - \frac{1}{T}$ (линейная кинетика) и $\frac{I}{n^2} - \frac{1}{T}$ (квадратичная кинетика), имеют вид прямых с углом наклона, определяемым $\frac{E_T}{k}$:

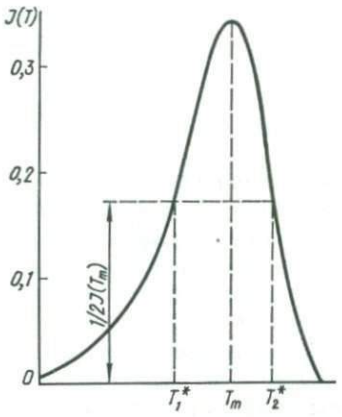


Рис. 104. Схема определения T_1^*, $T_{\max}$ и T_2^* в методах, использующих форму кривой высвечивания для нахождения глубины ловушки.

$$\ln \frac{I}{n} = \ln p_0 - \frac{E_T}{kT} \quad (A_p \gg A_з), \quad (44)$$

$$\lg \frac{I}{n^2} = \lg p_0 - \frac{E_T}{kT} \quad (A_p \ll A_з), \quad (45)$$

где n — площадь под кривой термовысвечивания при определенных значениях I.

Метод начального разгорания особенно удобен при определении порядка кинетического процесса.

4. Наибольшее распространение получили методы, в которых определение E_T и p_0 проводится с использованием некоторых геометрических параметров кривой термовысвечивания (рис. 105): $T_{\max}$ — положение максимума пика и его полуширины $\delta_{\max}$ (полуширина пика на половине высоты $I_{\max}/2$); $L_{\max}$ — площадь (световая сумма) под участком пика термовысвечивания, лежащая в сторону более высоких температур от $T_{\max}$; T_1^* и T_2^* — температуры, соответствующие полуширине пика высвечивания. Формулы, в которых дано соотношение между E_T и p_0 и геометрическими параметрами, полученные для различных моделей, весьма многочисленны [328].

Наиболее удобно пользоваться формулами, предложенными Ф. Урбахом [499]:

$$E_T = kT_{\max} \frac{I_{\max}}{L_{\max}} \quad (A_p \gg A_з), \quad (46)$$

$$E_T = 2kT_{\max}^2 \frac{I_{\max}}{L_{\max}} \quad (A_p \ll A_з) \quad (47)$$

и Ч. Б. Лущиком [143]:

$$E_T = B \frac{kT_{\max}^2}{\delta_{\max}}, \quad (48)$$

где $B = 1$ при $A_р \gg A_з$ и $B = 2$ при $A_р \ll A_з$. Ч. Б. Лущиком были также предложены формулы для определения p_0:

$$p_0 = \frac{v}{\delta_{max}} e^{-T_{max}/\delta_{max}}.$$

В случае кинетики второго порядка ($A_р \ll A_з$) величина p_0 в явном виде не определяется. Рассчитывается только величина $p_0\gamma$, где γ — отношение вероятностей рекомбинации и повторного захвата. Следует, однако, отметить, что прежде чем производить

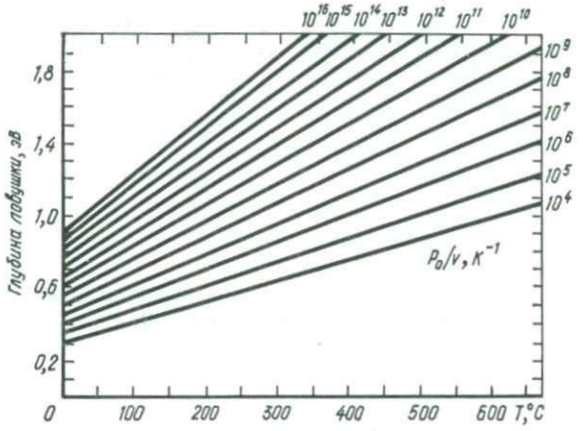


Рис. 105. Связь между T_{max} и энергетической глубиной ловушки при различных значениях p_0/v [336].

расчеты параметров E_T и p_0 по формулам (43) — (48), надо определить порядок кинетического процесса. Для этого обычно применяют метод начального разгорания.

Все расчеты по приведенным выше формулам можно проводить лишь в тех случаях, когда рассматриваемый пик термовысвечивания обусловлен ловушками только одного сорта. При исследовании минералов, кривые термовысвечивания которых довольно сложные с многочисленными скрытыми и явными пиками, вопрос — является исследуемый процесс элементарным или нет — оказывается основным. Параметрические методы в этом отношении наименее пригодны точно так же, как и те, в которых исследуется непосредственно форма кривой, но только на ограниченном интервале. Поэтому наиболее подходящим оказывается общий метод расчета энергетических параметров по кривым термовысвечивания или термообесцвечивания, разработанный В. В. Антоновым-Романовским [10]. Задача сводится к тому, чтобы представить уравнение интенсивности термовысвечивания в нормированном виде как функцию только одного параметра. В линейном случае (вероят-

ность рекомбинации $A_р$ больше вероятности повторного захвата $A_з$.

$$I = \exp\left[-\frac{1}{\theta} - a\int_0^{\theta} \exp\left(-\frac{1}{\theta}\right) d\theta\right], \tag{49}$$

$$a = \frac{1}{\beta}\alpha\frac{E_T}{k}, \quad \theta = \frac{kT}{E_T}. \tag{50}$$

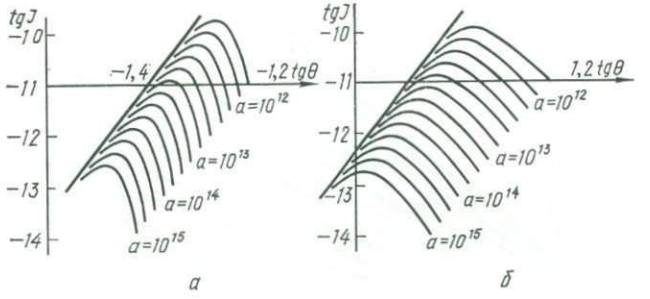


Рис. 106. Зависимость I от θ в случае линейной (*а*) и квадратичной (*б*) кинетики высвечивания [10].

В квадратичном случае ($A_р \ll A_з$)

$$I = \frac{\exp\left(-\frac{1}{\theta}\right)}{1 + a\int_0^{\theta} \exp\left(-\frac{1}{\theta}\right) d\theta}, \tag{51}$$

$$a = \frac{1}{\beta}\gamma\alpha\frac{E_T}{k}. \tag{52}$$

Таким образом, в нормированных координатах все кривые являются функциями одного параметра a, имеющего различный смысл в зависимости от того, линейный или квадратичный рассматриваемый процесс. На графиках для различных значений параметра a строятся теоретические кривые в двойных логарифмических координатах $\lg I - \lg\theta$ (рис. 106). Каждая экспериментальная кривая также представляется в двойных логарифмических координатах ($\lg I - \lg T$) и параллельным переносом совмещается с наиболее подходящей теоретической кривой. Таким образом, можно сразу убедиться в элементарности данного пика на кривой термовысвечивания и по параметрам a и Δ (смещение кривых, $\Delta = \left|\lg\frac{E_T}{k}\right|$) определить два кинетических параметра E_T и p_0.

§ 4. Роль редкоземельных ионов в процессе образования и стабилизации электронно-дырочных центров в минералах

Как было отмечено, примесные ионы играют чрезвычайно важную роль в процессах образования и стабилизации различных дефектов в кристаллической решетке и, следовательно, в термовысвечивании. Однако многие из этих примесных центров остаются «немыми». Совсем по-иному ведут себя редкоземельные элементы. Они, как известно, дают характерные спектры, резко различающиеся для двух- и трехвалентных ионов. Это облегчает выяснение характера протекающих в кристалле процессов и делает такие кристаллы удобным объектом для исследования кинетики переноса заряда оптическими методами.

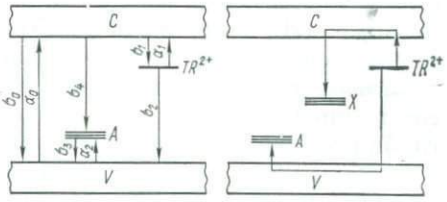


Рис. 107. Зонные схемы, описывающие термолюминесценцию кристаллов, активированных TR-ионами [25].

Редкоземельные активаторы входят в кристаллическую решетку обычно в трехвалентном состоянии [14, 23]. Под действием ионизующего излучения происходит частичное восстановление их до двухвалентных. Учитывая только конечный результат реакций, процесс можно представить как перенос электрона от дырочных центров (X) к редкоземельным ионам [16, 22, 25]: $TR^{3+} + X \rightleftarrows TR^{2+} + X^{+}$. Так же, как запасенная светосумма в фосфорах, концентрация TR^{2+} ограничивается в результате освобождения локализованных зарядов под действием возбуждающего излучения и рекомбинации свободных зарядов с локализованными.

Рассматривая восстановление TR как возбуждение фосфора, можно изобразить окислительно-восстановительные процессы в виде электронных переходов на упрощенной зонной модели (рис. 107) [25], согласно которой центры TR^{3+} образуют в запрещенной зоне электронные уровни захвата. На рис. 107 α_0, α_1, α_2 — сечения взаимодействия излучения с центрами; σ_1, σ_2, σ_3 и σ_4 — сечения захвата зарядов центрами.

Вблизи валентной зоны расположены дырочные уровни A. Ионизирующее излучение переносит электроны из валентной зоны в зону проводимости ($V \rightarrow C$). Часть свободных электронов рекомбинирует с дырками ($C \rightarrow V$ и $C \rightarrow A$), часть захватывается на уровнях TR^{3+}, образуя ионы TR^{2+} ($C \rightarrow TR^{3+}$) Аналогично дырки из валентной зоны могут либо рекомбинировать с электронами ($C \rightarrow V$ и $TR^{2+} \rightarrow V$), либо захватываться дырочными ловушками A ($A \rightarrow V$) с образованием ионизованных центров A^{+} (например, центры SO_4^-, O_2^{3-} — в ангидрите, CO_3^- — в кальците,

PO_4— в апатите и многие другие). При достаточно больших дозах облучения устанавливается стационарное состояние — равенство скоростей накопления и распада TR^{2+} и A^+. Полученные в работах [14, 17, 25] данные по изучению термолюминесценции двуактивированных фосфоров подтверждают электронный механизм термоокисления. При этом наибольшие значения температуры максимумов термовысвечивания T_{max} имеют ионы с наибольшим сродством к электрону (Eu, Yb, Sm). Ряд трехвалентных редкоземельных ионов, составленный в порядке убывания сродства к электрону, выглядит так: Eu→ Yb → Sm → Tm → (Dy — — Lu) → (Ho — Y)→ (Nd — La) → Tb → Gd (Er — Ce)→ Pr. Электроны и дырки могут освобождаться с уровней захвата под действием тепла, что ведет к окислению ионов TR. При термическом окислении механизм процесса определяется соотношением глубин электронных и дырочных уровней захвата. Если глубина электронных уровней меньше глубины дырочных, окисление пойдет путем освобождения электронов с уровней TR^{2+} и перехода их в зону проводимости (рис. 107, переход $TR^{2+}\rightarrow C$). В противном случае процесс пойдет через валентную зону ($V \rightarrow A$). Для большинства TR глубина электронных уровней больше глубины дырочных, повышение температуры ведет в этом случае к освобождению дырок с уровней $A(A^+ + e^- \rightarrow A)$ с последующей рекомбинацией свободных дырок с электронами на TR^{2+}. При окислении ионов TR^{2+} образуются возбужденные ионы TR^{2+}, переход которых в основное состояние происходит с излучением. Такой процесс окисления TR^{2+} хорошо объясняет одинаковые пики термовысвечивания ангидрита или апатита с различными TR-активаторами (см. гл. 9). Термолюминесценция, сопровождающая термоокисление TR^{2+}, может быть использована для изучения центров захвата и механизмов переноса зарядов.

Как было показано в работах [24, 25], в трех случаях можно предполагать электронный механизм термоокисления. Церий, празеодим и тербий сравнительно легко образуют четырехвалентные ионы и создают в кристаллах глубокие уровни захвата дырок, при этом глубина электронных уровней может оказаться меньше глубины дырочных. Это приводит к тому, что в присутствии Ce^{3+}, Pr^{3+} и Tb^{3+} повышается устойчивость двухвалентного состояния других редких земель, и на кривых термовысвечивания природных минералов наблюдаются высокотемпературные пики (в области $T = 350 - 550°$ C). В отличие от активаторных пиков, связанных с освобождением дырок с уровней, в этих случаях люминесцирует соактиватор, создающий глубокие дырочные уровни (в природных минералах для термолюминесценции в области высоких температур чаще всего характерно излучение в полосе Ce^{3+}). Зонная схема таких процессов с добавлением глубоких дырочных уровней X соактиваторов приведена на рис. 107.

Исследование зависимости интенсивности линий в спектрах фотолюминесценции некоторых природных минералов от темпе-

ратуры предварительной прокалки и дозы облучения кристаллов позволило установить пределы устойчивости электронных и дырочных центров (табл. 40).

В последнее время для объяснения многих свойств термолюминесценции ионных кристаллов стала применяться модель донорно-акцепторных пар, получившая широкое распространение при изучении полупроводников [485, 488, 510]. Так, в работе [284] термолюминесценция флюоритов, активированных скандием, иттрием и лантаном, интерпретируется как обусловленная донорно-

Таблица 40. *Термо- и радиохимические валентные превращения примесных ионов в минералах* (по люминесцентным данным)

Состояние в природных образцах	Действие ионизирующего излучения	Действие нагрева	Температура перехода, °С
Ce^{3+}	$Ce^{3+} + e^{+} \rightarrow Ce^{4+}$	$Ce^{4+} + e^{-} \rightarrow (Ce^{3+})^{*} \rightarrow Ce^{3+} + h\nu_{340\ нм}$	—
Sm^{2+}, Sm^{3+}	$Sm^{3+} + e^{-} \rightarrow Sm^{2+}$	$Sm^{2+} - e^{-} \rightarrow (Sm^{3+})^{*} \rightarrow Sm^{3+} + h\nu_{600\ нм}$	400—460
Dy^{3+}	$Dy^{3+} + e^{-} \rightarrow Dy^{2+}$	$Dy^{2+} - e^{-} \rightarrow (Dy^{3+})^{*} \rightarrow Dy^{3+} + h\nu_{570\ нм}$	380—430
Tm^{3+}	$Tm^{3+} + e^{-} \rightarrow Tm^{2+}$	$Tm^{2+} - e^{-} \rightarrow (Tm^{3+})^{*} \rightarrow Tm^{3+} + h\nu_{380\ нм}$	~500
Eu^{+}, Eu^{2+}, Eu^{3+}	$Eu^{2+} + e^{-} \rightarrow Eu^{+}$	$Eu^{+} - e^{-} \rightarrow (Eu^{2+})^{*} \rightarrow Eu^{2+} + h\nu_{400\ нм}$	180
	$Eu^{3+} + e^{-} \rightarrow Eu^{2+}$	$Eu^{2+} + e^{-} \rightarrow Eu^{3+}$	600—650
Pb^{+}, Pb^{2+}, Pb^{3+}	$Pb^{2+} + e^{-} \rightarrow Pb^{+}$	$Pb^{+} + e^{+} \rightarrow (Pb^{2+})^{*} \rightarrow Pb^{2+} + h\nu_{280\ нм}$	400
	$Pb^{2+} - e^{-} \rightarrow Pb^{3+}$	$Pb^{3+} + e^{-} \rightarrow (Pb^{2+})^{*} \rightarrow Pb^{2+} + h\nu_{325\ нм}$	170
Mn^{2+}, Mn^{3+}	$Mn^{2+} + e^{+} \rightarrow Mn^{3+}$	$Mn^{3+} + e^{-} \rightarrow (Mn^{2+})^{*} \rightarrow Mn^{2+} + h\nu_{570\ нм}$	—

Примечание: * — возбужденное состояние иона; e^{-} — электрон; e^{+} — дырка.

акцепторными парами. При этом предполагается, что активаторы входят в решетку флюорита так, что симметрия кристаллического поля оказывается такой же, как для соответствующих окислов Y_2O_3 и La_2O_3. Так как окислы Y_2O_3 кристаллизуются в симметрии T_n^7, в решетке флюорита (O_n^5) такой тип симметрии может осуществляться, если шесть из восьми ионов фтора замещаются O^{2-} с одновременным смещением вдоль ребра куба на малое рас-

стояние. Два узла фтора, расположенные на диагонали куба, остаются вакантными. Ионы иттрия входят в катионные узлы и выполняют функцию доноров, тогда как ионы кислорода действуют как акцепторы. Предполагается возможность образования двух донорно-акцепторных пар:

Y^{3+}— O^{2-} (рекомбинация электронов и дырок в возбужденных состояниях Y^{2+}— O^{-});

O^{2-}— V_F (вакансии фтора действуют как доноры; ионы кислорода связывают дырки, а V_F захватывают электроны).

Вполне очевидно, что в природных условиях возможно образование других донорно-акцепторных пар и в кислородсодержащих минералах.

Глава 9

СИСТЕМАТИКА ЦЕНТРОВ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПО КЛАССАМ И ГРУППАМ МИНЕРАЛОВ

Несмотря на некоторые сходные черты термовысвечивания различных минералов, каждый из них даже в пределах одного класса имеет характерные, присущие в соответствии со структурными и кристаллохимическими особенностями только этому минеральному виду, термолюминесцентные свойства.

Если о природе центров излучения можно сделать довольно однозначные выводы при изучении распределения энергии в спектрах термовысвечивания, то вопрос о природе центров захвата и центров рекомбинации является далеко не таким простым. Сложная система локальных энергетических уровней, связанная с наличием в природных минералах большого количества примесных и решеточных дефектов, а также сложный характер энергетического взаимодействия центров, связанный с различными процессами передачи энергии, обусловливают то разнообразие кривых термовысвечивания, которое наблюдается для природных минералов.

Отсутствие в настоящее время прямых методов определения природы центров захвата, связанных с термовысвечиванием, приводит к необходимости комплексного решения этой проблемы:

1) параллельное исследование температурной зависимости интенсивности спектров ЭПР парамагнитных центров и кривых термовысвечивания;

2) исследование распределения энергии в спектрах термовысвечивания и изменения спектров в процессе увеличения температуры образца;

3) изучение кинетики термовысвечивания с установлением направления и типа энергетических переходов (электронная или дырочная рекомбинация), что в конечном итоге позволяет судить о типе центров захвата (электронный или дырочный).

§ 1. Сфалерит

Результаты измерения термолюминесценции природных сфалеритов сведены в табл. 41. Среди большого числа природных образцов, взятых из месторождений различного генезиса, наиболее

ярко выраженными термолюминесцентными свойствами характеризуются сфалериты из диагенетических и гидротермальных (низко- и среднетемпературных) месторождений [247]. Наиболее часто на кривых термовысвечивания этих образцов наблюдаются пики 275°С. Для единичных сфалеритов характерны пики 90, 160 и 370°С. Все термолюминесцирующие образцы разбиты на три группы по генетическому признаку и типам кривых высвечивания, наиболее характерные для каждой из групп приведены на рис. 108, 109. На этих же рисунках для сравнения приводятся кривые тер-

Таблица 41. *Температурное положение* (°С) *и интенсивность* (отн. ед.) *пиков термолюминесценции природных сфалеритов*

Номер образца	T^1_{max}	I^1_{max}	T^2_{max}	I^2_{max}	T^3_{max}	I^3_{max}	T^4_{max}	I^4_{max}
				Диагенетические				
1	90	55	160	60	—	—	—	—
2	230	50	—	—	325	10	—	—
3	240	880	—	—	—	—	—	—
4	240	640	—	—	—	—	—	—
				Среднетемпературные гидротермальные				
5	230	15	—	—	325	40	—	—
6	—	—	275	30150	2925	29400	370	26000
7	230	20	—	—	—	—	—	—
8	230	180	—	—	325	130	—	—
9	230	130	—	—	325	50	—	—
10	—	—	275	20000	325	16000	—	—
11	—	—	275	20	—	—	—	—
12	230	350	275	320	—	—	—	—
				Низкотемпературные гидротермальные				
13	240	180	—	—	325	135	—	—
14	240	75	—	—	320	25	—	—
15	240	50	—	—	325	1800	—	—
16	90	20	240	200	325	200	—	—
17	240	25	—	—	325	10	—	—
18	240	1300	—	—	325	2000	375	4000

Примечание. *Месторождения и рудопроявления: 1* — Беганское (Закарпатье), *2* — Трускавецкое (Прикарпатье), *3 — 4* — Миньковецкое (Подолье), *5 — 6* — Перганское (Волынь), *7 — 9* — Раховское (Закарпатье), *10* — Петрово-Гнутовское (Приазовье), *11* — Есауловское (Нагольный Кряж), *12* — Золотогорское (Подолье), *13* — Ольховецкое (Подолье), *14* — Марковское (Донбасс), *15* — Макеевское (Донбасс). *16* — Вейделеевское (Донбасс), *17* — Беганское (Закарпатье), *18* — Адамовское (Донбасс).

мовысвечивания облученных рентгеновскими лучами образцов, излучение которых пропускалось через два фильтра: СС-8 (синяя область) и ЖС-18 (желтая и красная области спектра). Вид кривых облученных образцов еще больше подчеркивает различие сфалеритов разных групп. Так, в первой группе среди низкотемпературных пик 130°С наиболее интенсивный, причем оба фильтра пропускают свечение одинаково (рис. 108). На кривых высвечивания об-

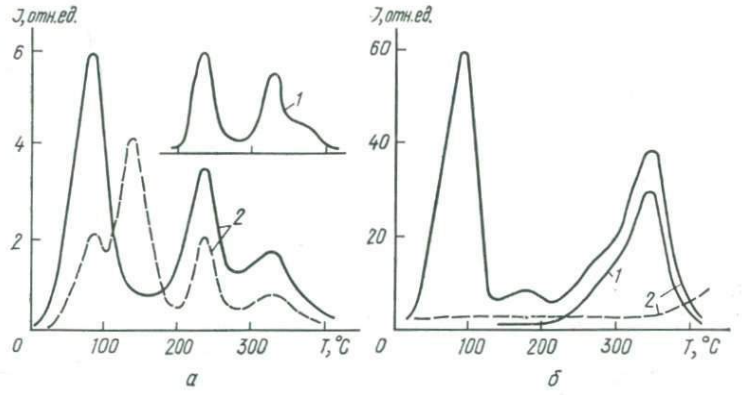


Рис. 108. Типичные кривые термолюминесценции низкотемпературных сфалеритов из с. Вейделеевки (*а*) и Макеевки (*б*):

1 — природные, *2* — облученные. Кривые сняты через желтый (сплошная линия) и синий (штриховая) фильтры.

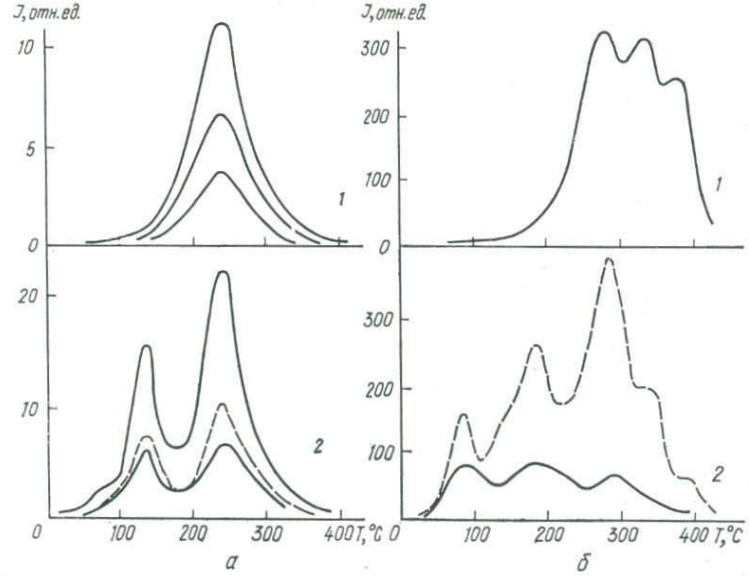


Рис. 109. Кривые термолюминесценции диагенетических (*а*) и среднетемпературных (*б*) сфалеритов:

1 — природных, *2* — облученных, снятых через желтый (сплошная линия) и синий (штриховая) фильтры.

лученных сфалеритов третьей группы максимальную интенсивность имеет пик 90°С, при этом желтый фильтр полностью поглощает излучение в области $T = 130°$, а синий фильтр значительно (в некоторых случаях полностью) поглощает излучение в области $T = 90$°С (рис. 109). На кривых высвечивания облученных образцов второй группы кроме пиков 90 и 130°С появляется интенсивный пик 175°С, высвечивание в области $T = 230$°С не наблюдается, вероятно, вследствие перекрывания с более интенсивными пиками 175 и 275°С. Возбуждение природных образцов ультрафиолетовым светом также приводит к запасанию значительных светосумм. Положение максимумов во всех случаях (природная, рентгено- и фотовозбужденная термолюминесценция) остается неизменным, что свидетельствует об элементарности каждого из зафиксированных пиков. Расчеты энергий термической ионизации центров захвата в сопоставлении с имеющимися литературными данными и учетом электронной структуры примесей и кристалла позволяют сделать определенные выводы относительно рекомбинационных процессов термовысвечивания и природы соответствующих электронно-дырочных центров.

T, °С	E_T, эВ	T, °С	E_T, эВ
90	0,87	275	1,22
130	0,90	325	1,34
175	1,00	375	1,45
240	1,12		

Можно утверждать, что любые примесные ионы, входящие в решетку сфалерита, при энергетическом воздействии на кристалл (фото- или рентгенооблучение, нагрев) обладают способностью изменять свою валентность и, следовательно, являются потенциальными электронными и дырочными ловушками с различной термической стабильностью. Одни из таких центров захвата стабильны лишь при 4,2 К, другие разрушаются только при высокой температуре.

Из всего многообразия изоморфных примесей и структурных дефектов, обнаруженных в сфалерите [189] и способных обусловливать эффекты термолюминесценции, рассмотрим только наиболее распространенные в природных образцах сфалерита.

1. Примеси, образующие в решетке сфалерита донорные (Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sn^{4+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Cl^-) и акцепторные (Cu^+, Ag^+, Au^+, As^{3-}) центры. Изоморфное вхождение этих ионов в решетку сопровождается возникновением зарядовых дефектов, требующих локальной или объемной компенсации. Обычно зарядовая компенсация осуществляется при образовании различных ассоциативных донорно-акцепторных пар $M^+ - M^{3+}$, наличие которых в природных образцах подтверждается экспериментально. Вследствие большой вероятности электронного перехода донор $\xrightarrow{e^-}$ акцептор нестабильные состояния донора (Al^{2+}, Ga^{2+}, In^{2+}, Cl^0 и др.) и акцептора (Cu^{2+}, Ag^{2+} и др.) наблюдаются (метод ЭПР) только в процессе

непрерывной УФ-подсветки при низкой температуре [481, 492]. При отсутствии локальной зарядовой компенсации, т. е. при нарушении баланса $K_D = K_A$, акцепторные и донорные примеси образуют электронно-дырочные ловушки различной глубины. Значения энергий термической ионизации для некоторых из них [49]:

Переход	E_T, эВ
$Cl^0 \rightarrow Cl^-$	0,25
$Al^{2+} \rightarrow Al^{3+}$	0,25
$Sc^{2+} \rightarrow Sc^{3+}$	0,35
$Ga^{2+} \rightarrow Ga^{3+}$	0,42
$In^{2+} \rightarrow In^{3+}$	0,50
$Tl^{2+} \rightarrow Tl^{3+}$	0,68

В основу расчета энергии термической ионизации дырочного центра Cu^{2+} можно взять данные по температурному тушению фотолюминесценции (см. рис. 7,*б*) При $T_{max} = 90°C$ значение E_T находится в пределах 0,8 — 0,9 эВ, что хорошо согласуется с оптической глубиной акцепторного уровня $t_2(Cu^{2+})$ [131, 319].

2. Примеси переходных элементов группы железа, входящие изоморфно в решетку сфалерита в двухвалентном состоянии (V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}). При облучении кристалла УФ-светом или рентгеновскими лучами эти ионы способны захватывать электроны или дырки, что позволяет наблюдать их методом ЭПР. Экспериментально установлены: V^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{3+} [385], Cr^+, Fe^+ [100, 355]. Причем, если парамагнитное состояние Cr^+ образуется при захвате свободного электрона с зоны проводимости (возбуждение зона → зона), а центры Fe^{3+} возникают при захвате ионом Fe^{2+} дырки их валентной зоны или при непосредственной ионизации, то состояние Fe^+ и Ni^+ может образоваться в результате прямого перехода: валентная зона $\xrightarrow{e^-} M^{2+}$ при поглощении света в полосе переноса заряда [100, 291]. Большинство из указанных зарядовых состояний переходных элементов стабильно только при очень низких температурах — 4,2К (V^{3+}, Fe^+, Ni^{3+}). Однако некоторые из них способны образовывать относительно глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне ZnS. Так, параллельное изучение температурной зависимости сигнала ЭПР от парамагнитных центров Cr^{3+} и Fe^{3+} [179, 180] и термостимулированной люминесценции возбужденных при 193 К монокристаллов ZnS показало, что в диапазоне температур 323 — 393 К наблюдается уменьшение концентрации этих центров, сопровождающееся интенсивной термолюминесценцией ($T_{max} = 40 — 50$ и 90°C). В этом же температурном интервале отмечается термолюминесценция у фосфора ZnS-Cu, Co ($T_{max} = 60°C$), обусловленная центрами, создаваемыми в сфалерите кобальтом ($E_T \approx 0,7$ эВ).

3. Одна из наиболее успешных попыток отождествления центров захвата с определенными примесями была сделана В. Хогенстраатеном [382], который установил, что глубина ловушек не зависит от типа активатора, в то время как образование твердых

растворов ZnS · CdS сопровождается появлением новых ловушек. Это позволило автору рассматривать ловушки как возмущенные центры Zn^+ или Cd^+. Действительно, при постепенном увеличении Cd в сфалерите от 0 до 100% происходит уменьшение ширины запрещенной зоны от 3,7 до 2,4 эВ. Следовательно, одиночные изоморфные атомы Cd должны создавать в запрещенной зоне ZnS глубокие уровни (~ 1,3 эВ), на которых могут локализовываться электроны. На возможность образования этих уровней указывают также опыты по измерению длительности затухания фосфоров ZnS-Cd. Добавление кадмия влияет не только на цвет свечения, но и в большей степени на длительность фосфоресценции. У фосфора, содержащего 40% CdS, послесвечение визуально не наблюдается; у фосфора, содержащего 10% CdS, оно увеличивается до 10 мин, при 2% CdS послесвечение длится более часа [193]. Вполне вероятно, что в природных сфалеритах, содержащих незначительные количества кадмия, последний образует глубокие уровни локализации электронов.

4. Среди структурных дефектов как возможных центров локализации свободных электронов и дырок следует выделить вакансии цинка (V_{Zn}) и серы (V_S). Эти дефекты в решетке сфалерита наиболее распространены и чаще всего выступают в качестве компенсаторов заряда при гетеровалентном изоморфизме, образуя с изоморфными примесями донорно-акцепторные пары. Одна из таких пар V_{Zn} — Cl_S широко известна как центр «самоактиваторной» люминесценции кристаллофосфоров ZnS. Принимая в расчет низкую термическую устойчивость голубой полосы «самоактивированных» ZnS-фосфоров, обусловленную выбросом дырки с акцепторного центра в валентную зону, можно заключить, что энергия термической активации дырочного центра V_{Zn}^+ меньше полученной при расчете кривых термовысвечивания. С другой стороны, существуют указания на то, что в фосфорах ZnS имеются глубокие электронные ловушки (установлены методом ЭПР), связанные с некомпенсированными вакансиями серы [204, 205]. Из-за двойного избыточного заряда такие дефекты (V_S) обладают огромным поперечным сечением захвата и могут полностью заполняться даже при фотовозбуждении. Исследованные зависимости интенсивности пиков термовысвечивания природных сфалеритов от времени УФ-облучения показало, что наиболее легко фотовозбуждаются центры, обусловливающие пики 230—240°С.

Таким образом, суммируя изложенный материал, можно сделать определенные предположения относительно интерпретации наблюдаемых высокотемпературных пиков на кривых термолюминесценции изученных сфалеритов. Пики в области 60 — 130°С и 275—325°С обусловлены центрами примесного происхождения: первые связаны с ионами переходных элементов (Cr, Fe, Co или Cu), что подтверждается данными ЭПР; вторые — с ионами Cd или Hg. Термолюминесценция в области 230—240°С обусловлена не имеющими локальной компенсации центрами V_S.

Трудно уловить определенную связь интенсивности термовысвечивания с количеством примесей в решетке сфалерита, так как и спектральный, и химический анализы определяют только валовое содержание примесных ионов в образце и не отражают возможности образования других фазовых состояний или механических включений. Нельзя также не учитывать, что междуузельные примеси и макродефекты структуры ZnS могут служить и областями локализации зарядов, и центрами излучательной рекомбинации, как это имеет место при электролюминесценции. Так, Р. Бьюб [49] предполагал, что границы между кристаллическими и аморфными областями могут быть эффективными ловушками.

Интенсивность высвечивания в области высоких температур непосредственно зависит от эффективности излучения центров люминесценции при соответствующих температурах и их концентрации в образце. Так, учитывая низкую термоустойчивость полос излучения донорно-акцепторных пар, можно с уверенностью сказать, что эти центры в наблюдаемой термолюминесценции природных образцов сфалерита не принимают участия. Вместе с тем полученные результаты показывают, что термовысвечивание имеет сложный спектр: высвечивание запасенных светосумм происходит в основном в двух областях спектра — желто-оранжевой и голубой. Это обстоятельство в сопоставлении с имеющимися данными о спектральном положении и температурной устойчивости различных полос люминесценции сфалерита позволяет сделать вывод о существовании, по крайней мере, двух типов центров, через которые излучается энергия электронно-дырочной рекомбинации: а) активаторные центры Mn^{2+} и, возможно, Fe^{3+} (излучение в желто-оранжевой области спектра в полосах 595 и 660 нм соответственно); б) центры, обусловливающие прямую рекомбинацию локализованного электрона со свободной дыркой в валентной зоне — переход, обратный процессу переноса заряда (по схеме Лемба — Клинка [131]). Наиболее интенсивная термолюминесценция наблюдается в образцах с повышенным содержанием Mn.

Несмотря на отсутствие количественной связи интенсивности пиков термолюминесценции с определенными изоморфными примесями в сфалеритах, сам характер кривых термовысвечивания отражает в определенной мере генетические особенности сульфидов цинка. Три типа кривых термовысвечивания совпадают с тремя генетически разными группами сульфидных месторождений. При этом, если пики термовысвечивания в области $T = 240 - 275$°C (которые связываются с некомпенсированными анионными вакансиями) характерны для всех трех групп образцов, то появление более высокотемпературных пиков и увеличение их интенсивности связаны с увеличением содержания примесей.

§ 2. Флюорит

Природный флюорит представляет собой чрезвычайно сложный и интересный объект. Содержание большого количества различных примесей (в основном редкоземельных ионов) в природных кристаллах обусловливает образование разнообразных комбинаций взаимодействующих между собой центров захвата и излучения, так ярко проявляющихся в термолюминесценции. Накопленный в настоящее время фактический материал позволяет сделать выводы (хотя и не такие полные, как для синтетических образцов) об электронно-дырочных процессах, протекающих в различных физико-химических условиях, и, следовательно, дать обоснование термолюминесценции флюорита как одного из характерных типоморфных и диагностических признаков.

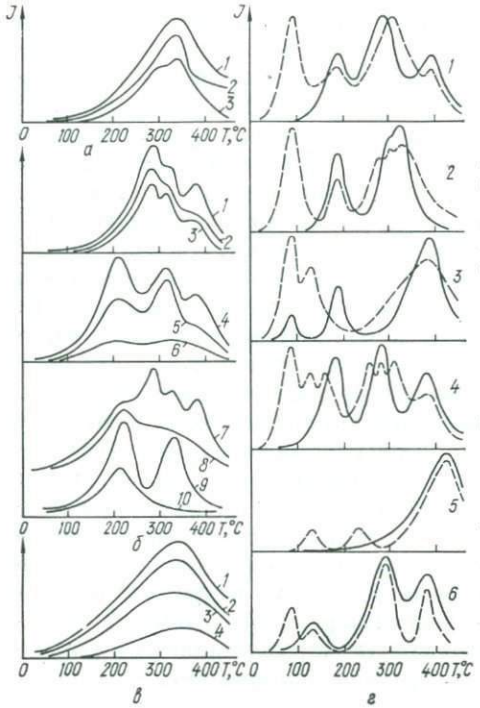


Рис. 110. Кривые термолюминесценции флюорита.

Акцессорный флюорит из гранитоидов Приазовья (а): 1 — бледно-желтый, 2 — темно-фиолетовый, 3 — желтый; *флюорит из хрусталеносных и топазсодержащих пегматитов (б):* 1 — зеленый, 2 — бурый, 3 — зеленый, 4 — голубовато-зеленый, 5 — бесцветный, 6 — голубой, 7 — зеленый, 8 — фиолетовый, 9 — зеленый (из включений в топазе), 10 — фиолетовый (из включений в топазе); *флюорит низкотемпературных генераций (в):* 1 — желтый, 2 — фиолетовый, 3 — зеленый, 4 — голубовато-зеленый; *флюорит из гидротермальных месторождений* (сплошные линии — образцы в естественном состоянии, штриховые — облученные) (*г*): 1 — зеленый, 2 — темно-фиолетовый, 3 — розовый, 4 — бесцветный, 5 — темно-фиолетовый, 6 — бирюзово-зеленый.

Кривые термолюминесценции природных флюоритов сложны, отличаются большим разнообразием и состоят из серии довольно узких пиков различной интенсивности. В области 20—550°С зафиксировано 16 пиков, температурное положение которых для образцов из различных месторождений совпадает с точностью до 10°С: 70—80, 90, 120, 170, 220, 250, 270, 300, 320, 350, 370, 390—400, 420, 440, 460 и 550°С. Для отдельных групп образцов характерны определенные наборы пиков термовысвечивания. Для акцессорного флюорита из гранитоидов зафиксировано лишь два пика: 270—280 и 320°С (наиболее характерный). Соотношение интенсивностей их изменяется в широких пределах (рис. 110, *а*). Флюориты из гранитных пегматитов различного состава дают большое

количество пиков термовысвечивания: кроме отмеченных зафиксированы пики 220 и 370°С, причем первый иногда наиболее интенсивный. Наиболее сложными являются кривые термолюминесценции флюорита из гидротермальных месторождений. Для них также характерны пики 70—80, 90, 120, 140 и 170° С (наиболее распространенный) (рис. 110). Кроме описанных кривых с относительно узкими и четко выраженными пиками были зафиксированы колоколообразные кривые термовысвечивания с широким размытым пиком в области 320—330°С. Месторождения флюорита, для

Таблица 42. *Полосы и линии в спектрах термолюминесценции природных флюоритов*

λ, нм	Активатор	Переход	λ, нм	Активатор	Переход
320	Ce^{3+}	$^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	543	Ho^{3+}	$^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$
340	Ce^{3+}	$^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	547	Ho^{3+}	$^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$
380	?	—	548	Er^{3+}	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
434,5	Tb^{3+}	$^5D_3 — {}^7F_4$	550	Ho^{3+}	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
436,5	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$	555	Ho^{3+}	$^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$
438,5	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$	575	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
447	Tb^{3+}	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$	578	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
490	Mn^{2+}	$^4T_2g \rightarrow {}^6A_{1g}$	607	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$
525	Er^{3+}	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	665—670	Sm^{3+}	$^4G_{7/2} — {}^6H_{11/2}$

которого характерны такие кривые термовысвечивания, удалены друг от друга, залегают в различной геологической обстановке и имеют разный минеральный состав. Единственной сходной чертой рассматриваемых образцов флюорита можно считать низкую температуру их кристаллизации (100—130°С). После рентгеновского облучения на кривых термовысвечивания всех природных образцов наблюдается резкое увеличение интенсивности низкотемпературных пиков при незначительном смещении некоторых из них по шкале температур. При этом становится заметной неэлементарность одного широкого пика ~ 300°С, распадающегося после облучения на три.

Термолюминесценция при температурах 170, 220, 250, 370 и 460°С во многих случаях наблюдается в ультрафиолетовой области спектра. Для флюоритов при температурах 70—80, 90 и 140° С наиболее характерно излучение в зеленой и красной областях спектра. Детальное спектрофотометрическое изучение термолюминесценции природных образцов показало, что высвечивание происходит в широкой спектральной области (300—800 нм) и состоит из серии узких полос и линий различной интенсивности, относящихся к различным ионам ГР и Mn^{2+} (табл. 42). Запасенная светосумма излу-

чается неравномерно по спектру. Вначале преобладает излучение в видимой области (рис. 111, 112), затем, начиная с температуры 270—300°С, преобладающим становится ультрафиолетовое излучение, причем основная часть светосуммы при высоких температурах высвечивается в области 300—400 нм. Интерпретация полос и линий в спектрах термовысвечивания изученных образцов флюорита не составляет особой трудности, так как активированные различными примесями монокристаллы CaF_2 хорошо изучены [12, 13 22, 25, 441, 470, 480]. Затруднение возникает только при интер-

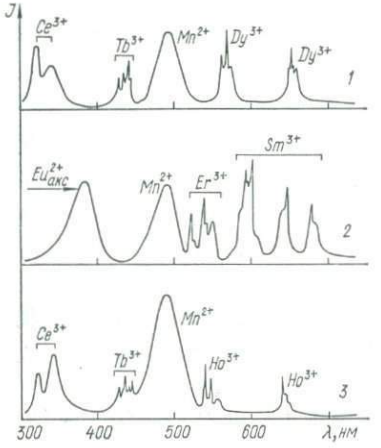


Рис. 111. Спектры термолюминесценции (общая светосумма в области температур 100 — 400° С) флюоритов из месторождений:
1 — Акчатау, *2* — Урулюнгуйское, *3* — Актюс.

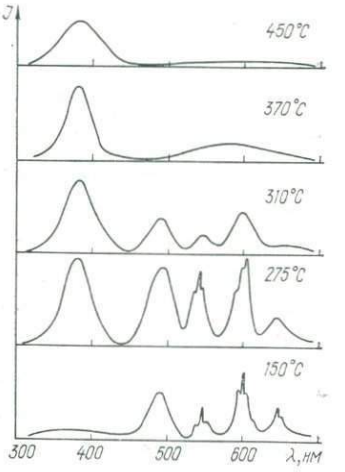


Рис. 112. Характер изменения спектров излучения флюорита в зависимости от температуры высвечивания.

претации полосы 380 нм. Можно лишь предположить, что эта полоса связана с содержащимися в решетке флюорита некубическими примесными центрами Eu^{2+} (аналогичными наблюдавшимся в ангидритах [239]) или Ce^{3+} [493].

При исследовании природы центров захвата в минералах, кривые термовысвечивания которых довольно сложные с многочисленными скрытыми и явными пиками, вопрос — является ли исследуемый процесс высвечивания элементарным или нет — оказывается основным. В связи с этим для каждого пика термовысвечивания природных флюоритов, помимо проведенных расчетов энергетических параметров захвата, устанавливался и порядок кинетики термовысвечивания. Расчеты, выполненные по методу В. В. Антонова-Романовского [10], показывают (рис. 113, табл. 43), что процессы термовысвечивания флюорита происходят по кинетике как первого, так и второго порядка.

В отличие от щелочногалоидных кристаллов, в которых в результате облучения возникают главным образом простейшие центры окраски (*F*-центры), для флюорита свойственно многообразие и значительная изменчивость собственных дефектов. Как известно, основным типом собственных микродефектов в них являются дефекты, состоящие из равных концентраций анионных вакансий и междуузельных анионов F_i. При возбуждении эти дефекты способны захватывать или отдавать электроны, становясь при этом электронно-дырочными центрами (*F*-центр, F_i^0 и т. д.). При низ-

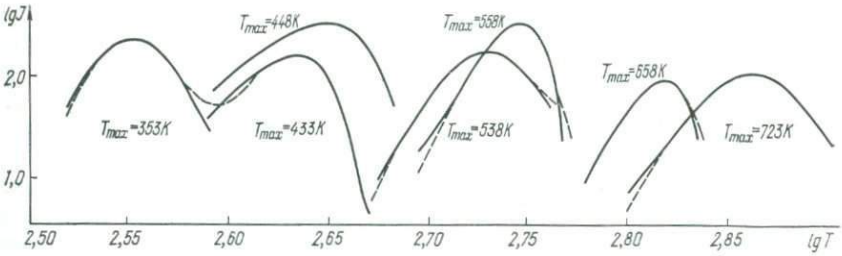


Рис. 113. Зависимость I от T в двойных логарифмических координатах для различных пиков термовысвечивания флюорита.

Таблица 43. *Энергетические параметры некоторых центров захвата в природном флюорите*

T, °C	E_T, эВ	p_0, с$^{-1}$	γp_0, с$^{-1}$	Кинетика
70	1,05	$4 \cdot 10^{12}$	—	Линейная
80	1,08	—	$4{,}5 \cdot 10^{4}$	Квадратичная
120	0,84	$5 \cdot 10^{7}$	—	Линейная
135	1,14	—	$5{,}3 \cdot 10^{3}$	Квадратичная
150	1,2	$5{,}5 \cdot 10^{7}$	—	Линейная
160	1,18	$5{,}1 \cdot 10^{7}$	—	»
170	1,24	$4 \cdot 10^{11}$	—	»
270	1,43	—	$3 \cdot 10^{2}$	Квадратичная
280	1,47	—	$2{,}8 \cdot 10^{3}$	»
285	1,41	4,5	$4{,}5 \cdot 10^{2}$	»
385	1,55	$3{,}5 \cdot 10^{7}$	—	Линейная
390	1,68	$2{,}56 \cdot 10^{11}$	—	»
440	1,82	—	$2{,}36 \cdot 10^{3}$	Квадратичная

Примечание: p_0 — вероятность изотермического перехода; γ — отношение вероятностей рекомбинации и повторного захвата.

ких температурах в облученных монокристаллах CaF_2 образуются также автолокализованные дырки (дырка локализуется на двух соседних ионах фтора, образуя молекулярный ион F_2^-) [14, 378].

Так как реальный кристалл всегда содержит примеси, то все собственные (решеточные) центры захвата в той или иной мере

способны стабилизироваться или разрушаться этими примесями. Кроме того, сами примеси выступают в роли электронно-дырочных центров и разнообразие последних в значительной мере зависит от способности примесей к валентным превращениям под действием радиации и тепла. Наличие примесного иона при облучении всегда вызывает появление центра, однако его устойчивость будет зависеть от относительной зарядности примесного и замещаемого ионов. В этом отношении редкоземельные элементы исключительно удобны для образования центров примесями, так как входят в решетку флюорита в трехвалентном состоянии ($TR^{3+} \rightarrow \rightarrow Ca^{2+}$), вызывая необходимость различного рода зарядовой компенсации и образуя сложные электронно-дырочные комплексы.

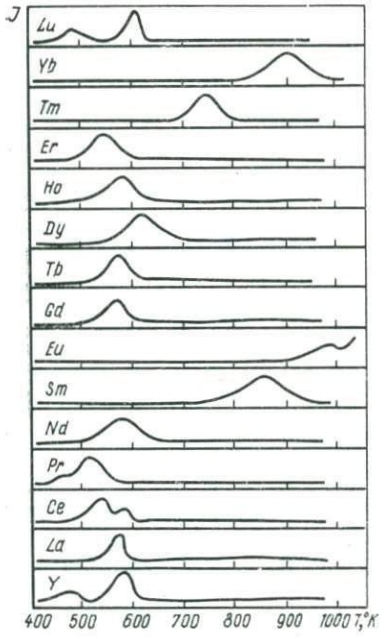


Рис. 114. Кривые термовысвечивания CaF_2-TR, Ce (свечение $Ce^{3+} \sim 350$ нм) [25].

Как показало исследование термолюминесценции синтетических флюоритов [22, 25], положения максимумов термовысвечивания для редкоземельных элементов существенно различаются, что указывает на связь уровней захвата с ионами активаторов (рис. 114). При этом предполагается, что процесс термовысвечивания происходит вследствие разрушения дырочных центров (дырочный механизм термоокисления), создающихся различными сложными центрами TR^{3+}, в пределах которых дырки могут локализоваться либо на редкоземельных ионах, либо на междуузельных ионах F^-. С другой стороны, может происходить восстановление кубических центров TR^{3+} до двухвалентного (TR^{2+}) состояния и оксисление — до четырехвалентного (TR^{4+}) состояния с образованием стабильных электронных или дырочных центров.

Природные кристаллы флюорита, являясь многоактиваторными соединениями, обладают еще более сложной и развитой системой энергетических метастабильных состояний, способных запасать значительные светосуммы.

Предложенные ниже модели центров термолюминесценции позволяют на настоящем этапе экспериментальных исследований природных флюоритов установить связь лишь с самыми характерными пиками термовысвечивания, поэтому при описании центров во многих случаях указывается лишь температурный интервал их ионизации.

Электронные центры. *M-центр.* Образуется при захвате электрона анионной вакансией. В беспримесных кристаллах флюорита этот центр обусловливает синюю окраску (см. гл. 6), которая исчезает при $T = 120°C$ и сопровождается интенсивной термолюминесценцией (рис. 115). При этом существует две возможности рекомбинации: а) освобожденная с менее стабильного центра дырка рекомбинирует с *F*-центром; б) происходит непосредственное разрушение *F*-центра. В обоих случаях энергия рекомбинации излучается близлежащим ионом активатора (Er^{3+}, Ho^{3+}, Tb^{3+}, Mn^{3+} и др.). $E_T = 0{,}84$ эВ.

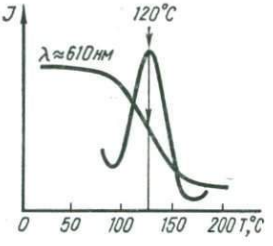


Рис. 115. Термообесцвечивание и термовысвечивание облученного флюорита в области температур 100 — 150° С.

Центр $TR^{2+}_{куб}$. Под действием ионизирующего излучения происходит частичное восстановление трехвалентных редкоземельных ионов. При этом способностью переходить в двухвалентное состояние обладают лишь те из них, которые не имеют локального компенсатора заряда (кубические центры [226]). Условием устойчивости центров $TR^{2+}_{куб}$ является локализация части свободных дырок на глубоких уровнях захвата, в противном случае миграция свободных дырок по кристаллу может привести к окислению двухвалентного иона. Поэтому концентрация дырочных центров служит ограничивающим фактором степени восстановления $TR_{куб}$. Обычно ионы Mn, Cu, Cl, Tb дают глубокие дырочные уровни в кристаллах флюорита [24]. Химизм наблюдающихся при этом явлений можно представить в виде окислительно-восстановительных реакций:

$$Mn^{2+}_{Ca} + TR^{3+}_{Ca} \rightarrow Mn^{3+}_{Ca} + TR^{2+}_{Ca},$$
$$Ce^{3+}_{Ca} + TR^{3+}_{Ca} \rightarrow Ce^{4+}_{Ca} + TR^{2+}_{Ca},$$

причем необходимым условием такого процесса является пространственное разделение ионов окислителей и ионов восстановителей (перенос электронов осуществляется через зоны кристалла). Термоокисление TR^{2+} в этом случае сопровождается термолюминесценцией как TR^{3+}, так Mn^{2+} или Ce^{3+}. Зависимость температуры соактиваторных пиков T_{max} от природы электронного донора при электронном механизме рекомбинации (табл. 44) свидетельствует о том, что глубина уровня TR^{2+} может меняться под влиянием электронно-донорной примеси [25]. Энергия термической ионизации центров TR^{2+} зависит в основном от природы редкоземельного иона, в связи с чем каждый такой ион дает характерный пик термовысвечивания. Наиболее устойчивыми двухвалентными ионами во флюорите являются Eu^{2+}, Yb^{2+}, Sm^{2+}, Tm^{2+} и Dy^{2+} [13, 22]. Энергия их термической ионизации достигает нескольких электронвольт, так что пики термовысвечивания, связанные с этими центрами, находятся в области температур выше 400°С. Такие

редкоземельные ионы, как Ho^{2+}, Nd^{2+}, Er^{2+} в природных кристаллах обусловливают пики термовысвечивания в области 200 — 250°С. Следует указать, что после прокаливания природных кристаллов при 800 — 900°С активаторные пики высвечивания не восстанавливаются. Этот факт можно объяснить понижением симметрии центров TR^{3+} (например, изоморфное замещение $O^{2} \rightarrow F^{-}$ в ближайшем анионном узле). Если электронно-дырочная рекомбинация происходит на центре $TR^{2+}_{куб}$ при переходе свободной дырки, то спектр термовысвечивания должен соответствовать данному

Таблица 44. *Положение соактиваторных пиков на кривых термовысвечивания кристаллов* $CaF_2 \cdot TR \cdot X$, К [25]

X	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ce	580	570	540	520	570	850	970	560	560	620	580	540	740	920	600
Tb	—	—	—	—	570	—	—	—	—	620	—	—	730	—	—
Pr	—	—	—	—	570	—	—	—	—	620	—	—	735	—	—
Cu	—	—	565	510	540	740	—	560	570	590	540	485	710	—	—
Mn	—	—	565	—	525	745	—	560	580	565	525	475	695	—	—
Co	—	—	—	—	510	630	—	—	—	530	—	—	635	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	500	—	—	—	—	—

редкоземельному иону. В случае прямой ионизации центра $TR^{2+}_{куб}$ освободженный электрон рекомбинирует на стабильном при высоких температурах дырочном центре (например, Ce^{4+}). Этот последний случай объясняет появление полос излучения Ce^{3+} в спектрах высокотемпературного термовысвечивания (см. рис. 112).

Центр $Y^{2+}_{куб}$. Этот электронный центр аналогичен предыдущему и рассматривается отдельно лишь потому, что иттрий — очень распространенная примесь в природных образцах, обусловливающая характерную их термолюминесценцию. Интервал температур, соответствующий термической ионизации этого центра, 310—320° С. Излучение происходит преимущественно в ультрафиолетовой области спектра (см. рис. 112). Максимум 320° С обычно наблюдается на кривых термовысвечивания образцов, содержащих тысячные доли процента иттрия. $E_T = 1{,}41$ эВ.

Изменения спектроскопических свойств ионов TR^{3+} при введении в CaF_2 второго активатора были замечены давно по эффекту тушения и сенсибилизации люминесценции. При этом, если один примесный TR-ион является акцептором, т. е. выступает в качестве электронной ловушки (захватывает электрон), а другой — донором, дырочной ловушкой (отдает электрон), в кристалле возможно образование пространственно разделенных донорно-акцепторных пар, в которых TR-ионы не связаны обменным взаимодействием. Возбуждение кристалла приводит к перераспределению

и локализации зарядов на этих ионах, поэтому можно говорить об образовании устойчивой пары TR^{3+}— TR^{4+}. На попарное распределение центров локализации электронов и дырок и рекомбинацию освобожденного при нагревании заряда с близлежащим партнером указывают также данные термовысвечивания двуактивированных синтетических флюоритов [13, 23, 134, 226]. Пределы термической устойчивости, а следовательно, положение и интенсивность соответствующих пиков термовысвечивания зависят как от концентрации активаторов, так и от содержания в кристалле других примесей. В природных флюоритах из наиболее распространенных акцепторных примесей можно выделить Sm^{3+}, Dy^{3+} и Y^{3+}, из донорных — Ce^{3+}, Mn^{2+}, Tb^{3+}. Ниже приведены наиболее вероятные донорно-акцепторные пары, образующие при возбуждении флюорита центры термолюминесценции.

Центр Y^{2+}— Ce^{4+}. Обусловливает пик термовысвечивания 270°С.

Центр Dy^{2+}— Ce^{4+}. Обусловливает в зависимости от соотношения концентраций Dy и Ce группу пиков в области 350— 400°С. $E_T = 1{,}68$ эВ.

Центр Sm^{2+}— Ce^{4+}. Обусловливает пики в области 410— 500°С (1, 82 эВ).

Во всех этих температурных областях излучение происходит через Ce^{3+} и кинетика термовысвечивания линейна; в процессе нагрева TR^{2+} ионизируются с последующей рекомбинацией освобожденного электрона с дыркой центра Ce^{4+}. Донорно-акцепторные центры в природных кристаллах разрушаются при температуре $\sim$ 900°С, когда становится заметной диффузия кислорода в решетку CaF_2. Замещение $O^{2-} \rightarrow F^-$ в любом узле первой координационной сферы акцептора TR^{3+} приводит к образованию менее стабильных центров и, следовательно, разрушению донорно-акцепторной связи TR — Ce, что сопровождается исчезновением высокотемпературных пиков и при прокалке наблюдается почти во всех изученных образцах.

Дырочные центры. *Центр* F_i^0 — междуузельный ион фтора (F_i^-), захвативший при возбуждении электрон. По данным [12, 13], в синтетических кристаллах CaF_2-TR энергия термической ионизации этого центра около 1,0 эВ, и с его разрушением связан пик термовысвечивания 327 К (55°С). При наших условиях записи термолюминесценции это соответствует пику 70°С (см. рис. 110). Появление термовысвечивания при такой температуре объясняется диффузией атомов F_i^0 к электронным центрам $TR^{3+}_{куб}$ с образованием в результате рекомбинации тетрагональных центров TR^{2+} [441]. Однако диффузионный процесс рекомбинации не объясняет некоторых экспериментальных фактов.

1. Спектральный состав термовысвечивания в области 70°С дву- или многоактивированных кристаллов флюорита (природные образцы) не изменяется при повторном возбуждении. При диф-

фузионной рекомбинации F_i^0 такое изменение должно было бы являться следствием поочередного перехода $TR^{3+}_{куб} \rightleftarrows TR^{3+}_{тетр}$.

2. Концентрация устойчивых электронных центров $TR^{2+}_{куб}$ (например, Sm^{2+}) не изменяется при нагревании образца до $T = 100°C$.

3. Для активаторов Ce, Ho, Tb, Nd, Er интенсивность пика 70°C выше, чем для ионов, обладающих большей восстановительной способностью (Sm, Eu, Yb, Tm). Учитывая, что положение пика не зависит от активирующего редкоземельного иона, а кинетика термовысвечивания линейная, можно интерпретировать этот центр термолюминесценции как дипольный, состоящий из редкоземельного иона и компенсирующего аниона, расположенного в ближайшем пустом узле (F_i^0— TR^{2+}). Локальная симметрия центра — C_{4v}. В процессе нагрева образца освобожденная дырка захватывает локализованный на TR^{2+} электрон, приводя TR^{3+} в возбужденное состояние. Возвращение $(TR^{3+})^*$ в основное состояние происходит с излучением термолюминесценции. $E_T = 1{,}05$ эВ.

Центр O^-— TR^{2+}. Это дипольный центр, образующийся в результате изоморфных замещений $TR^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$, $O^{2-} \rightarrow F^-$. Возбуждение переводит электрон с O^{2-} на TR^{3+}, обратный переход сопровождается излучением ионов TR^{3+} в тригональных положениях (симметрия C_3) в области температур 130—150°C. $E_T = 1{,}14$—$1{,}20$ эВ.

Центр YO_2^0. Этот дырочный центр впервые установлен во флюорите методом ЭПР [318]. При изоморфных замещениях $Y^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ и локализации двух ионов O^{2-} в соседних позициях фтора образуется центр типа Y^{3+}—O_2^{4-}. В процессе облучения этот комплекс захватывает дырку и может рассматриваться как нейтральная молекула (YO_2^0). С энергетической точки зрения наиболее выгодно расположение двух ионов O^{2-} и иона Y^{3+} на одной оси (C_3), однако, по данным ЭПР, симметрия центра орторомбическая (C_{2v}).

В природных образцах ионизация центра YO_2^0 происходит в области $T = 200$—$220°C$ и сопровождается термовысвечиванием в активаторных центрах Ce^{3+} и Mn^{2+}. $E_T = 1{,}43$ эВ.

Центр TRO_2^0. Это дырочный центр, аналогичный предыдущему и имеющий ту же структуру. Довольно распространен в кристаллах флюорита, образовавшихся в сильно окислительных условиях. С ним связан пик термовысвечивания в области $T = 330°C$. После прокалки образцов на воздухе при T=800— 900°C интенсивность пика обычно увеличивается. Спектр излучения линейчатый. E_T =1,40—1,55 эВ.

§ 3. Апатит

Наиболее характерной особенностью структуры апатита является возможность самых широких замещений слагающих ее элементов как в катионной, так и в анионной частях, что обусловли-

вает возможность образования собственно апатита и его многочисленных разновидностей в резко различных геохимических и термодинамических условиях.

Структурно-химическая сложность апатита проявляется в столь же сложном характере кривых термолюминесценции с большим набором пиков высвечивания, непостоянным по составу и широко варьирующим по интенсивности.

При анализе конфигураций кривых термовысвечивания в трех условных температурных диапазонах с учетом спектрального состава и терморадиационной стабильности центров выделены четыре основных типа кривых (рис. 116, табл. 45). Обоснованность и рациональность такого разделения подтверждаются геохимическими и генетическими характеристиками соответствующих групп апатитов.

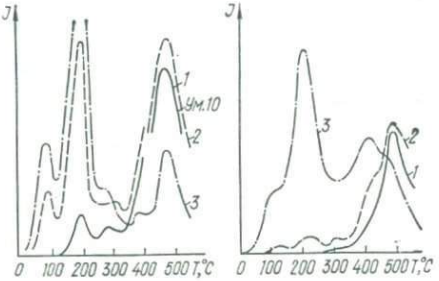


Рис. 116. Типичные кривые термолюминесценции апатитов, природных (*1*) и облученных до (*2*) и после (*3*) предварительного высвечивания.

I тип характеризуется интенсивной низкотемпературной термолюминесценцией. Основные пики — T_5, T_7, T_{13-15}.

Кривые II типа отличаются повышенной интенсивностью среднетемпературной термолюминесценции. Основные пики — T_5, T_6, T_7, T_{12-15}.

Для кривых термовысвечивания III типа характерно лишь высокотемпературное свечение — T_{12-15}. Среднетемпературные пики слабо разрешены, низкотемпературных нет.

IV тип кривых термовысвечивания выделен для апатитов с резко индивидуальными свойствами и составом (синтетические активированные, биогенные и т. д.).

Сопоставление данных термолюминесценции со спектрами фото- и рентгенолюминесценции и примесным составом (химические и спектральные анализы; разделение TR) выявило конкретную связь термолюминесцентных свойств апатита с его химическими особенностями.

Установлено, что определяющая роль в процессах термолюминесценции принадлежит в различной степени: излучающим элементам-активаторам Mn и TR (Ce, Sm, Eu, Dy), элементам-компенсаторам (Na, K, Si) и анионным структурным дефектам O^{2-}, карбонатной группе. Низкотемпературная термолюминесценция в наибольшей степени обусловлена изоморфным Mn, содержание которого (0,05 — 0,02%) прямо коррелируется с интенсивностью пика T_5 и менее заметно при больших концентрациях, особенно при существенной роли гетеровалентных примесей.

Роль редкоземельных примесей дифференцируется в соответ-

ствии с принадлежностью их к цериевой или иттриевой подгруппам. Апатиты с иттриевым составом TR обладают наиболее сложными конфигурациями кривых ТЛ, в большинстве случаев относящихся к I типу. Возрастание доли элементов цериевой подгруппы при средних концентрациях ΣTR_2O_3 (1—2%) ведет к относительному росту среднетемпературных пиков T_6 и T_7 (II тип кривых) и тушению низкотемпературных. При существенно или селективно цериевом составе TR ($\Sigma TR_2O_3 > 2\%$) в значительной мере подавляется и среднетемпературная термолюминесценция (III тип кривых).

Таблица 45. *Основные пики термовысвечивания природных апатитов*

Диапазон	T, °C	Обозначение пика	Природная люминесценция	После облучения природных образцов	После облучения прокаленных образцов
Низкотемпературный	70—90	T_1	+	+	+
	110—120	T_2	+	+	+
	140—150	T_3	+	+	+
	175—180	T_4	+	+	+
	220—225	T_5	+	+	+
Среднетемпературный	275—280	T_6	+	+	+
	300—310	T_7	+	+	—
	325—330	T_8	+	—	—
	350—360	T_9	+	—	+
	380	T_{10}	—	—	+
Высокотемпературный	415—420	T_{11}	—	—	+
	430—440	T_{12}	+	+	+
	460	T_{13}	+	+	+
	490	T_{14}	+	+	+
	510—520	T_{15}	+	+	+

Высокотемпературная термолюминесценция в природных апатитах (T_{12}— T_{15}) обусловлена исключительно вхождением TR-ионов и не наблюдается при отсутствии последних. Интенсивность высокотемпературных пиков прямо коррелируется с содержанием TR-элементов, способных изменять валентное состояние, и обратно — с содержанием гетеровалентных элементов, компенсирующих ионы TR^{3+},— K, Na, Si. В частности, прямая корреляция наблюдается между содержанием Sm и интенсивностью пика T_{12}.

Пики T_8 и T_9 проявляются лишь на кривых термовысвечивания апатитов, в ИК-спектрах которых фиксируется карбонатная группа CO_3.

Исследования термолюминесцентных свойств некоторых флюоритов, ангидритов (природных и синтетических, активированных TR-элементами) и цирконов подтвердили обусловленность высокотемпературной термолюминесценции наличием TR-элементов,

способных находиться в структуре минерала в двухвалентном состоянии — Eu, Yb, Sm, Tm, Dy. Это свидетельствует об общности процессов высокотемпературного (400—600° С) термовысвечивания для природных и синтетических систем, активированных редкими землями, замещающими ионы Ca^{2+} (а, возможно, и другие ионы). Указанные процессы не проявляются в системах, вхождение TR в структуру которых связано с замещением катионов с более высокой положительной валентностью (например, Zr^{4+} в цирконе).

Исследование *терморадиационной стабильности* отдельных центров термолюминесценции позволяет установить, что степень радиационного возбуждения отдельных пиков широко варьирует для различных апатитов и четко сопоставляется с типом кривой термовысвечивания, понижаясь при переходе от типа I к типу III. Предварительные термические воздействия (500—600°С) резко повышают радиационную чувствительность апатита. Они вызывают также появление новых центров захвата (пики T_{10} и T_{11}).

В течение нескольких лет выдержки наблюдается (не объяснимое в рамках классических представлений об изотермическом разрушении центров захвата) изменение формы кривых термовысвечивания естественных или индуцированных рентгеновским облучением образцов. В обоих случаях скорость опустошения центров захвата значительно выше теоретически ожидаемой для уровней соответствующей энергетической глубины: для облученных кристаллов четко фиксируется «стремление» кривой ТЛ принять свою естественную форму. Это проявляется тем резче, чем ниже степень радиационной чувствительности и насыщения образца. Отсюда следует, что степень устойчивости состояний электронных и дырочных центров в апатите связана с примесным составом и что форма кривых ТЛ зависит от реального соотношения и распределения микроструктурных дефектов в большей степени, чем от радиационных условий среды.

Еще больший интерес вызывает факт самопроизвольного накопления светосуммы на глубоких ловушках у апатитов, облученных после прокалки и выдерживаемых в течение нескольких лет без дополнительного радиационного воздействия. Тщательные исследования, проведенные на сериях апатитов, флюоритов и ангидритов, позволили установить, что *«самоиндуцированная» термолюминесценция* характерна для всех этих минералов и без какого-либо облучения. Основу ее составляет самодиффузия, обусловленная движением вакансий, направленных на уменьшение их концентрации, при понижении внутренней энергии кристаллической решетки. В случае указанных минералов уменьшение концентрации катионных вакансий (V_{Ca}) означает исчезновение зарядовых компенсаторов для определенной части примесных ионов TR^{3+}. Вследствие этого ионы с наибольшим сродством к электрону (Eu, Yb, Sm, Tm, Dy) могут приобрести «принудительную» валентность + 2, что по существу и является запасанием светосуммы за счет

свободной энергии кристалла. В целом процесс описывается следующим образом:

$$(2TR^{3+} + V_{Ca}) + Ca^{2+} \rightarrow (2TR^{2+} + Ca^{2+}) + V_{Ca} \uparrow .$$

Исходя из экспериментальных данных, основными факторами контролирующими указанный процесс для апатита в естественных условиях, можно считать: термодинамический режим кристаллизации и посткристаллизационные условия, концентрацию стабильных примесей-компенсаторов (Na, K, Si), вхождение кислорода во фторовую цепочку (O_F^{2-}) и локальное структурное окружение TR-ионов. Открытым пока остается вопрос о термодинамически-временных условиях насыщения «самоиндуцированной» термолюминесценции и ее количественном соотношении с радиационной термолюминесценцией.

При различной способности апатитов к запасанию дополнительной светосуммы (по отношению к общей величине) высвечивание образцов непосредственно после облучения равными дозами показывает, что прирост светосуммы характерен в основном для низкотемпературной области. Значительного увеличения заселенности глубоких уровней захвата не наблюдается.

Искусственная термолюминесценция образцов, прошедших обычный процесс высвечивания (нагревание до 550° С в течение 20 мин) и последующее рентгеновское облучение, характеризуется заметными изменениями формы кривых термовысвечивания в высокотемпературной области. Для апатитов различных типов наблюдается неодинаковая степень восстановления высокотемпературных пиков. Так, для многих акцессорных апатитов из гранитоидов Украины отмечено значительное уменьшение интенсивности максимумов T_{13} и T_{14} иногда до полного их исчезновения. На кривых термовысвечивания апатита из пегматитов Урала максимумы T_{12} и T_{14} не восстанавливались лишь после прокаливания образцов в течение 2 ч при температуре 1000 — 1100°С. Термическая устойчивость исследуемых центров, как выяснилось, в большой степени зависит от дисперсности исследуемого материала. Порошкообразные образцы теряют способность к восстановлению пиков при гораздо меньших термических воздействиях.

Наиболее стабилен центр захвата, соответствующий пику T_{12}. Апатиты, в которых он является единственным или превалирующим над остальными в рассматриваемом температурном интервале, сохраняют его при самых интенсивных термических воздействиях. Как будет показано ниже, такие апатиты имеют и некоторые специфические особенности спектров термо- и рентгенолюминесценции.

Облучение образцов ультрафиолетовым светом в течение нескольких часов не приводит к запасанию сколько-нибудь заметной светосуммы в области температуры более 300° С.

В перечисленных экспериментах рассматривалась искусственная термолюминесценция, регистрируемая непосредственно (в те-

чение суток) после термического и радиационного воздействия на образец. Для серии апатитов кривые термовысвечивания снимались повторно через различные промежутки времени (6 мес.; 1 год; 2,5 года). Для естественных облученных образцов отмечено заметное, по сравнению с первоначальной, увеличение светосуммы в высокотемпературной области, что, возможно, связано с перераспределением низкотемпературной части общей светосуммы. Показательно, что кривая термовысвечивания уже после 2—2,5 лет приближается к исходной естественной форме (при увеличении общей светосуммы относительно естественной). Для термически обработанных образцов появление или усиление ослабленных пиков после двухлетней выдержки наблюдалось в обоих случаях: 1) прогрев+облучение ($ТЛ_1$)→выдержка во времени ($ТЛ_2$); 2) прогрев + облучение ($ТЛ_1$)→ прогрев + выдержка во времени + + облучение ($ТЛ_2$).

Указанные факты свидетельствуют о нестабильном состоянии электронно-дырочных центров в структуре апатита после термического или радиационного воздействия и о вполне закономерном для каждого образца последующем перераспределении накопленной светосуммы. Можно полагать, что форма кривой термолюминесценции природного апатита, особенно в ее высокотемпературной части, зависит от существующего равновесного соотношения и распределения различных микроструктурных дефектов в гораздо большей степени, чем от радиационных условий среды после завершения процесса минералообразования.

Для апатитов с наиболее интенсивной естественной термолюминесценцией получены спектры термовысвечивания во всей температурной области. С целью сравнения исследовались также спектры термолюминесценции для естественных облученных и высвеченных облученных образцов. Значительные изменения в спектрах отмечены лишь для низкотемпературной области (до 350° С), которые у естественных облученных образцов связаны в основном с перераспределением роли излучающих ионов (как правило, в пользу Mn^{2+}). Кроме того, в спектрах свечения высвеченных облученных апатитов нет линии излучения Eu^{2+}. Спектральный состав высокотемпературного свечения практически не изменяется по сравнению с высокотемпературным свечением естественных образцов.

В результате анализа спектров термолюминесценции природных апатитов установлено следующее:

1. Спектр излучения во всех температурных областях имеет сложный характер и не определяется, как правило, каким-либо одним активатором, а представлен линиями излучения Mn^{2+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{2+} и в гораздо меньшей степени Dy^{3+}.

2. Спектр изменяется непрерывно во всем диапазоне температур и даже в процессе высвечивания одиночных пиков. Наиболее заметно это изменение происходит в низкотемпературной области (до 350° С).

3. Для большинства апатитов, характеризующихся самыми различными формами кривых и наборами пиков термовысвечивания, изменение спектра носит вполне закономерный характер: а) для низкотемпературного свечения характерно излучение Mn^{2+}, не играющее заметной роли после температуры 250—300° С; б) в высокотемпературном свечении преобладает излучение Ce^{3+}; в) излучение Eu^{2+} наблюдается в основном в среднетемпературной области кривых термовысвечивания и не фиксируется после $T =$ = 350° С. На рис. 117,*а* представлено соответствующее изменение

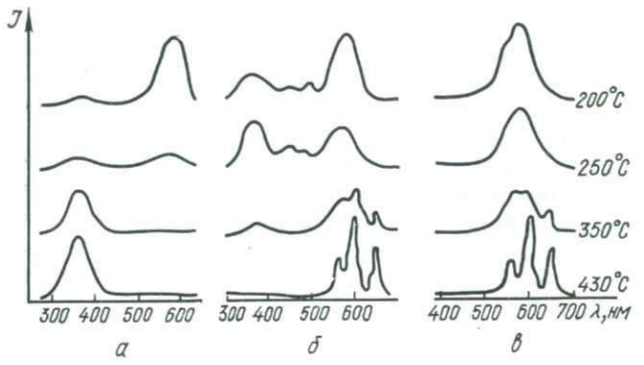


Рис. 117. Спектры термолюминесценции апатитов из гранитоидов Приазовья (*а*), пегматитов Забайкалья (*б*) и пегматитов Памира (*в*).

спектра термолюминесценции (состоящего в основном из полос излучения ионов Mn^{2+} и Ce^{3+}), типичное для апатитов из гранитоидов Украины.

4. Существует группа апатитов с «аномальными» спектральным составом термолюминесценции и характером его изменения. Все эти апатиты имеют к тому же и необычные окраску, спектры фото- и рентгенолюминесценции, форму кривых термовысвечивания, состав примесных элементов. Наиболее показательны в этой группе розовые апатиты из пегматитов Восточного Забайкалья, Памира (рис. 117,*б*, *в*) и Урала, а также фиолетовый апатит Шлаггевальда и некоторые апатиты (резко селективно цериевого состава) Армении. Весьма характерно свечение Sm^{3+} в области пика T_{12}. В спектрах термолюминесценции апатитов Шлаггевальда и Армении наблюдаются только полосы излучения ионов Mn^{2+} (в области температур 200—300°С) и Ce^{3+} (в области температур 300—350°С).

Анализ результатов исследования термолюминесценции природных апатитов с учетом их примесного состава показывает, что сложный процесс термовысвечивания, несомненно, тесно связан с наличием редкоземельных элементов в структуре минерала и определяется в основном их взаимодействием. Характерные линейчатые спектры люминесценции TR и резкое различие спектральных свойств двух- и трехвалентных ионов в кристаллах значительно облегчают выяснение вопросов, связанных с процессами пере-

дачи энергии, локализацией и термической устойчивостью образованных при возбуждении электронно-дырочных центров. Изменение спектров люминесценции некоторых апатитов при различного рода термических и радиационных воздействиях свидетельствует о широком распространении в природных образцах валентных превращений. Сопоставление данных экспериментального исследования термического окисления TR^{2+} и радиационного восстановления TR^{3+} ионов, контролируемых методами фото- и рентгенолюминесценции, с данными по изучению влияния термического и радиационного воздействия на форму и интенсивность пиков высвечивания показывает, что последние обусловлены именно процессами термоокисления ионов TR^{2+}.

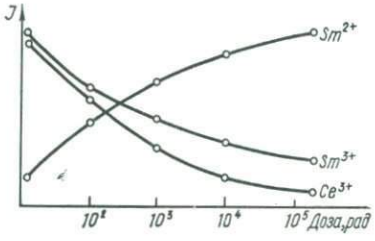


Рис. 118. Зависимость интенсивности фотолюминесценции ионов Sm^{2+} (689 нм), Sm^{3+} (600 нм) и Ce^{3+} (365 нм) в апатитах от дозы рентгеновского облучения.

В спектрах фотолюминесценции розовых апатитов из пегматитов Забайкалья, Памира и розового участка зонального кристалла из пегматитов Ильменских гор (Урал) наряду с линиями Sm^{3+} фиксируются интенсивные линии Sm^{2+}. После прогрева образцов до температуры 600° С они исчезают с одновременным увеличением интенсивности излучения Sm^{3+}. Облучение восстанавливает линии Sm^{2+} в различных образцах неодинаково: в одних спектрах после облучения линии Sm^{3+} исчезают полностью и фиксируется лишь Sm^{2+}, в других происходит лишь частичное восстановление. Параллельно с уменьшением интенсивности линий Sm^{3+} при облучении уменьшается интенсивность линий излучения и других TR^{3+}, в частности Dy^{3+} и Ce^{3+} (рис. 118). Локализованные электроны и дырки при термическом воздействии могут освобождаться с уровней захвата с последующей рекомбинацией освобожденных зарядов, в результате чего наблюдается термолюминесценция, по характеру которой в той или иной степени можно судить об устойчивости соответствующих центров и направлении процесса рекомбинации.

Характер изменений интенсивности исследуемых пиков термовысвечивания как у естественных образцов, так и у прошедших термическую и радиационную обработку, также подтверждает связь этих максимумов с процессом термоокисления TR^{2+}; при этом учитывается распределение примесных TR в структуре минерала.

1. Наиболее интенсивные пики наблюдаются у апатитов, в составе которых отмечено повышенное содержание Sm, Eu, Dy, т. е. элементов с наиболее устойчивым двухвалентным состоянием (наблюдается прямая корреляция между интенсивностью пика T_{12} и содержанием Sm). При сравнительно одинаковых концентрациях Sm, Eu, Dy интенсивность пиков увеличивается с уменьшением общего количества TR, что соответствует уменьшению доли

TR^{2+} с увеличением содержания ΣTR, наблюдаемому в других кристаллических основах [25].

2. Отсутствие влияния низкоэнергетических воздействий (УФ-облучение) определяется их явной недостаточностью для осуществления процесса $TR^{3+} \rightarrow TR^{2+}$.

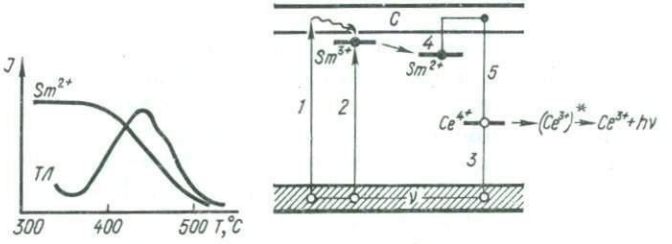
3. Степень восстановления пиков облучением образцов после средних (прогревание до температуры 550° С) и значительных (прокаливание при температуре 1000—1100°С) термических воздействий более высокая для апатитов, содержание и распределение TR в которых потенциально обеспечивает и большую концентрацию TR^{2+}.

Различия в стабильности пиков в процессах нагрев — облучение определяются, по-видимому, не только содержанием и распределением TR, но и локализацией их в различных структурных положениях. Большинство исследователей, исходя из особенностей неэквивалентных позиций Ca_I и Ca_{II}, считают, что ионы TR^{3+} занимают позицию Ca_{II}. Этому могут способствовать более рыхлая укладка семивершинников и большие возможности для локальной компенсации избыточного положительного заряда, обусловленные подвижностью анионной части структуры, представленной ионами F^-, Cl^-, OH^-.

Проблема возможностей и условий, определяющих как непосредственное вхождение ионов TR^{2+} в ту или иную структурную позицию, так и радиационное восстановление ионов TR^{3+} в апатите, практически мало изучена. Естественно предположить, что различная способность апатитов к восстановлению высокотемпературных пиков тем или иным образом связана с различным характером процесса термоокисление — радиационное восстановление. Для апатитов с невысокой способностью к радиационному восстановлению пиков высвечивания характерен наиболее распространенный тип спектров термолюминесценции, при котором высокотемпературное излучение осуществляется главным образом через Ce^{3+} при незначительном участии излучения других ионов. Спектры этих апатитов обычно состоят из набора нескольких пиков свечения — T_{13}, T_{14} и в меньшей степени T_{12}. Способность к восстановлению пиков значительно падает при прокаливании образца в мелко раздробленном состоянии. Поскольку наибольшие изменения в процессе термического воздействия происходят в анионной части структуры, занятой легкоподвижными ионами F^-, Cl^-, OH^- [250], и связаны с замещением этих ионов O^{2-}, становится очевидным, что резкое понижение способности к радиационному восстановлению осуществляется в первую очередь для ионов TR^{3+}, находящихся в позиции Ca_{II}.

Среди изученных апатитов по некоторым свойствам выделяются три розовых апатита из Восточного Забайкалья, Урала и Памира. Высокотемпературные пики T_{12} для этих апатитов оказались наиболее стабильными, т. е. легко вызывались облучением после любых термических воздействий, независимо от агрегатного состоя-

ния (порошок или кристалл). В спектрах фотолюминесценции обнаружено свечение Sm^{2+} даже в природном состоянии, исчезающее после прокаливания и легко восстанавливаемое рентгеновским облучением (рис. 119). Спектры рентгенолюминесценции этих апатитов оказались почти идентичными, за исключением свечения Mn^{2+}, не регистрируемого в памирском образце, но тем не менее проявившегося в спектре термолюминесценции в низкотемпературных областях. Спектры термолюминесценции памирского и забайкальского апатитов представлены на рис. 117, *б*, *в*. Для спект-



а *б*

Рис. 119. Зависимость концентрации центров Sm^{2+} от температуры прокаливания и высокотемпературный участок ТЛ-кривой апатита (*а*); зонная схема, описывающая процесс термовысвечивания (*б*):
1—3 — возбуждение, *4—5* — термоокисление и рекомбинация.

ров рентгенолюминесценции обоих апатитов характерно наложение на основную полосу свечения Ce^{3+} 365 нм второй более коротковолновой и менее интенсивной полосы с максимумом приблизительно 340 нм, что свидетельствует о наличии двух типов центров, существенно различающихся локальным окружением. Весьма необычен состав TR у забайкальского апатита; при общем содержании TR_2O_3 1,83% на долю Sm_2O_3 приходится 0,33%, в то время как концентрация Ce_2O_3 составляет лишь 0,15% [120]. Памирский апатит, для которого нет данных по составу и распределению TR, вероятно аналогичен забайкальскому, о чем свидетельствуют одинаковая окраска, почти одинаковый состав спектров рентгено- и термолюминесценции. Несущественные различия связаны, по-видимому, лишь с несколько различной концентрацией Mn, Dy и Eu. Но наиболее важной особенностью этих апатитов, резко выделяющей их из основной массы образцов, является характер спектра термолюминесценции (см. рис. 117,*б*) (в области высоких температур наблюдается только излучение Sm^{3+}).

Высокая стабильность максимума T_{12} и соответственно более легкое осуществление перехода $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$, как и другие особенности, вполне объяснимы при допущении, что термоокисление двухвалентных ионов TR в процессе термовысвечивания в данном случае происходит преимущественно в иной структурной позиции — позиции Ca_I, более консервативной по отношению к термическому воздействию при любом агрегатном состоянии вещества. Возмож-

ность такого замещения подтверждена нами экспериментально при изучении структуры мультиплетных переходов $^5D_0 \rightarrow F_{0,1,2}$ в спектре поляризованной фотолюминесценции Sm^{2+}. Наличие в структуре спектра, обусловленного $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$-переходом, двух интенсивных и одной слабой линий, а обусловленного $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$-переходом, двух линий с соотношением интенсивностей 2 : 1, явно свидетельствует о том, что внутрикристаллическое поле обладает осью симметрии третьего порядка.

Можно предположить, что в данном случае произошло достаточно упорядоченное распределение ионов TR^{2+} и TR^{3+} по позициям Ca_I и Ca_{II} соответственно, характерное, по-видимому, совершенно определенным геохимическим условиям пегматитового процесса минералообразования и что само наличие ионов TR^{2+} имеет первичный характер, т. е. не обусловлено (или обусловлено в небольшой степени) радиационной историей минерала. Следовательно, появление в спектрах фотолюминесценции термически устойчивого излучения Sm^{2+}, Eu^{2+} (и, возможно, Dy^{2+} в ИК-области) свидетельствует об изоморфном замещении $TR^{2+} \rightarrow Ca_I^{2+}$ и позволяет рассматривать ионы TR^{2+} как электронные центры захвата, обусловливающие высокотемпературные пики термовысвечивания.

Существование связи высокотемпературной термолюминесценции с содержанием TR^{2+} в апатите может быть продемонстрировано на некоторых апатитах, не дающих высокотемпературных пиков. Такими апатитами являются, например, фиолетовый апатит Шлаггевальда, в котором не обнаружено никаких следов TR, или серия однотипных селективно цериевых апатитов из различных месторождений Армении. При общем содержании TR_2O_3 в последних от 3 до 4% в спектре рентгенолюминесценции не обнаружено свечение Eu^{2+}. Этот спектр, характеризуясь наибольшим потенциалом ионизации среди TR, может быть индикатором наличия в апатите двухвалентных редкоземельных ионов.

Более детальное рассмотрение термолюминесцентных данных усложняется некоторыми факторами. Экспериментальная трудность выделения отдельных пиков (а возможно, их неэлементарность) T_{12}, T_{13}, T_{14} не позволяет с достаточной точностью рассчитать энергетические параметры соответствующих центров захвата и определить порядок кинетики процесса рекомбинации. Однако различия в спектральном составе термолюминесценции выделенных групп образцов (см. рис. 117, *а*, *б*) дают основание сделать вывод, что в большинстве рассматриваемых случаев центры захвата и излучения являются разными образованиями, т. е. вследствие возбуждения происходит пространственное разделение зарядов с последующей их локализацией. В зависимости от стабильности соответствующих центров захвата процесс термовысвечивания будет носить явно выраженный электронный или дырочный характер (рис. 119), что должно проявиться в спектре термолюминесценции.

Электронно-дырочные центры. Сопоставление результатов исследований термической стабильности центров ЭПР и данных термолюминесценции показало, что в рекомбинационных процессах, приводящих к термовысвечиванию апатитов в области $T = 20$—$350°$ С, существенную роль в качестве центров захвата и рекомбинации играют электронные и дырочные центры на фосфорнокислородных тетраэдрах. Энергия стабилизации этих центров (PO_4^{2-}, PO_4^{4-} и др.) существенным образом зависит от способа компенсации.

Установлено также, что ионы Mn, изменяющие валентность при возбуждении апатита ($Mn^{2+} - e^- \rightarrow Mn^{2+}$), в позиции Ca_{II} выступают в качестве эффективных дырочных центров, на которых происходит излучательная рекомбинация, что согласуется с данными по синтетическим галофосфатам [97] и флюоритам [25].

Отличительной особенностью термолюминесценции апатита в области температур выше 350° С является преимущественно примесный характер центров захвата и рекомбинации, обусловленных в основном TR-ионами, что подтверждено люминесцентными исследованиями границ терморадиационных валентных переходов $TR^{2+} \rightleftarrows TR^{3+} \rightleftarrows TR^{4+}$.

Низкотемпературная термолюминесценция. В качестве центра захвата, обусловливающего пик T_5 (225° С), принимается решеточный электронный центр PO_4^{4-}, стабилизированный вакансией фтора. Характер спектра излучения в области температур 225° С (пик T_5) позволяет предложить два типа электронно-дырочной рекомбинации: на стабильных дырочных центрах Mn^{3+} с последующим излучением Mn^{2+}

$$Mn_{II}^{3+} + e^- \rightarrow (Mn^{2+})^* \rightarrow Mn^{2+} + h\nu$$

и на стабильных при этих температурах дырочных центрах PO_4^{2-} с последующей передачей энергии активаторным центрам (A) — в основном Mn^{2+} и Eu^{2+}, в меньшей степени Dy^{3+} и Ce^{3+}

$$PO_4^{2-} + e^- \rightarrow (PO_4^{3-})^* \rightarrow A^* \rightarrow A + h\nu.$$

В области температур, соответствующих пикам T_1— T_4, предполагается аналогичный тип рекомбинации, причем энергия активации соответствующих процессов определяется способом локальной компенсации различных электронных центров ($Э_{1-4}$) типа PO_4^{4-}. Этим объясняется большое разнообразие сочетаний низкотемпературных пиков у апатитов с различными генезисом и химическим составом.

Среднетемпературная термолюминесценция. Пик T_6 (275° С) соответствует энергии термического освобождения дырок с центра PO_4^{2-}, частично участвующего в процессе высвечивания в более

низкотемпературной области (пик T_5). Процесс высвечивания пр исходит по схеме

$$PO_4^{3-} \xrightarrow{T} PO_3^{2-} + e^-,$$

$$PO_4^{4-} + TR^{3+} + e^- \rightarrow (PO_4^{3-})^* + TR^{3+} \rightarrow PO_4^{3-} + (TR^{3+})^* \rightarrow$$

$$\rightarrow PO_4^{3-} + TR^{3+} + h\nu$$

с рекомбинацией на электронных центрах, стабилизирован ионами TR^{3+}. Последние являются центрами излучения. Близ расположение центров рекомбинации и излучения в структу предполагает передачу энергии путем обменного взаимодейств

Высвечивание в области $T = 300^\circ$ С (пик T_7) также связан ионизацией дырочного центра захвата (J_1), конкретную моде которого построить не удалось. Механизм рекомбинации ана гичен таковому в области пика T_6, что подтверждается идент ным спектральным составом свечения.

Пик T_9 (350—360° С) связывается с наличием в апатите кар натного центра CO_3^{3-}, аналогичного подобным центрам в кальц [429], но более стабильного в силу изовалентности с замещаем комплексом. Преобладание в спектре излучения полосы Ce^{3+} зволяет предположить, что процесс рекомбинации при термо свечивании в области температур, соответствующих пику носит электронный характер и происходит по схеме

$$CO_3^{3-} + Ce^{4+} \rightarrow CO_3^{2-} + (Ce^{3+})^* + h\nu.$$

Пик T_{10} (380° С), наблюдаемый лишь на кривых термовысве вания термически обработанных образцов, предположитель может быть связан с центрами O_2^-, фиксируемыми методом Э у апатитов, отожженных до 400° С.

Высокотемпературная термолюминесценция. 1. В спектр термолюминесценции в области высоких температур наблюдае лишь излучение Ce^{3+}. В этом случае можно рассматривать об зование устойчивой донорно-акцепторной связи TR—Ce, при не исключено, что партнеры расположены в ближайших кати ных узлах решетки. Ионы TR^{3+} выступают в качестве электрон центров захвата, а ионы Ce^{3+} представляют собой дырочные вушки. Термическая устойчивость последних в структуре апат (как и в некоторых других кристаллических основах [251]) вы что приводит к излучательной рекомбинации освобожденны TR^{2+} электронов на дырочных центрах Ce^{4+}. Реакция проце термовысвечивания может быть записана так:

$$Sm^{2+} \rightleftarrows Sm^{3+} \rightarrow Ce^{3+} \overset{T}{\rightleftarrows} Ce^{4+},$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightarrow (Ce^{3+})^* \rightarrow Ce^{3+} + h\nu.$$

Описанный здесь процесс термолюминесценции наиболее рактерен для основной группы природных апатитов. Высокие к центрации Ce в этих образцах по сравнению с электронно-акцепт

ными примесями TR (Sm, Dy, Eu, Tm, Yb) способствуют стабилизации электронных центров. Можно предположить, что с самым высокотемпературным пиком связаны центры Eu^{2+} — элемента с наибольшим потенциалом ионизации:

$$Eu_I^{2+} - e^- \rightarrow Eu_I^{3+},$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightarrow (Ce^{3+})^* \rightarrow Ce^{3+} + h\nu.$$

2. В спектре люминесценции в области высоких температур преобладает излучение Sm^{3+} (см. рис. 117, *б*, *в*). Характерно, что концентрация ионов Ce в образце значительно меньше концентрации ионов Sm. Вид спектра термолюминесценции в этом случае не дает однозначного решения о направленности процесса термовысвечивания. Появление линий излучения электронно-акцепторных центров, в частности Sm^{3+}, находит самое простое объяснение в случае дырочной рекомбинации: дырка, термически освобожденная и перешедшая в валентную зону, мигрируя по кристаллу, подходит к электронному центру Sm_I^{2+}, в результате чего происходит рекомбинация и излучение возбужденного центра Sm_I^{3+}:

$$Sm_I^{2+} + e^+ \rightarrow (Sm^{3+})^* \rightarrow Sm^{3+} + h\nu.$$

Подобный механизм рекомбинации требует, чтобы дырочные ловушки, принимающие участие в процессе термовысвечивания, были менее устойчивыми, чем центры Sm_I^{2+}, что соответственно должно проявляться на кривых термовысвечивания в виде смещения максимумов. Однако на опыте этого не наблюдается. Независимо от спектрального состава излучения положение высокотемпературных максимумов в спектрах всех апатитов сохраняется относительно неизменным. Следовательно, и в рассматриваемом случае следует предположить, что помимо Ce^{3+} в природных апатитах существуют довольно стабильные дырочные ловушки, локально связанные с ионами Sm_I^{2+} или с центрами Sm_{II}^{3+}.

Характер и особенности высокотемпературной термолюминесценции апатита, несомненно, связаны с определенными геохимическими, термодинамическими и радиационными факторами, сопутствующими минералообразованию и всему последующему развитию минерального вида.

§ 4. Ангидрит

Одним из наиболее сложных и малоизученных вопросов люминесценции сульфата кальция (ангидрита) является определение природы центров захвата и излучения. Имеющиеся многочисленные работы по термолюминесценции ангидрита посвящены в основном изучению: 1) условий синтеза высокочувствительных к ионизующему излучению люминофоров, обладающих незначительной потерей дозиметрической информации [320, 396, 415, 511]; 2) дозиметрических свойств сульфата кальция, активированного глав-

ным образом Mn и Sm [283, 295]. В последнее время в природных сульфатах установлено значительное количество неорганических парамагнитных комплексов (SO_4^-, SO_3^-, SO_2^+, SSO^-, O^-, O_2^-, S_2^-, S_2^{3-} и т. д.) [6, 36, 37, 274, 275, 314, 430], что свидетельствует о большом разнообразии образующихся в них под действием облучения электронно-дырочных центров, способных вызывать интенсивную термолюминесценцию.

В области $T = 20 — 550°$ С зафиксировано 11 пиков термовысвечивания природного ангидрита: 90, 125, 155, 165, 180, 220, 300, 380, 405, 440 и 460° С (рис. 120). Наиболее характерный и самый интенсивный — пик около 300°С, который наблюдается в спектрах всех изученных образцов. Низкотемпературные пики 90 и 125°С, высокотемпературные 440 и 460°С на кривых высвечивания необлученных образцов появляются значительно реже, первые, вероятнее всего, из-за низкой термической стабильности. Пики 155 и 165° С наблюдаются всегда вместе. После γ- или рентгенооблучения природных образцов резко увеличивается интенсивность низкотемпературных максимумов и незначительно смещается первый максимум до $T = 80°$С. Широкий пик 300°С является неэлементарным и состоит из двух близко расположенных пиков: 280 и 320°С; спектры излучения в этих областях значительно различаются. Следует также отметить, что высокотемпературные максимумы 405 и 460° С зафиксированы только у образцов, в спектрах люминесценции которых обнаружены линии и полосы редкоземельных ионов. После облучения для многих образцов характерно появление довольно интенсивной термолюминесценции при $T = 180 — 190°$ С с излучением в ультрафиолетовой области.

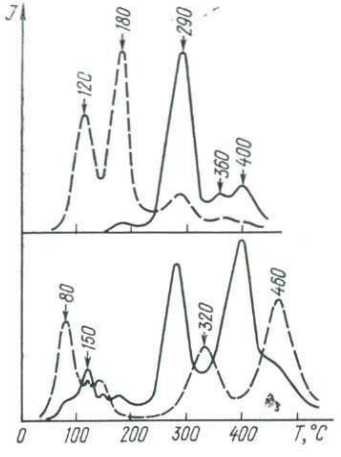


Рис. 120. Типичные кривые термолюминесценции природных (сплошная линия) и облученных рентгеновскими лучами (штриховая) ангидритов.

Для сравнения была изучена термолюминесценция синтетического сульфата кальция, приготовленного спеканием шихты, состоящей из $CaSO_4$ (основа) и окислов редкоземельных элементов (Ce, Nd, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Sm) и Y в качестве активатора. Тщательно растертая и перемешанная смесь порошков заливалась на сутки серной кислотой и после высушивания до полного удаления серного ангидрита прокаливалась при $T =$ $= 1000°$С в течение 1,5 ч. Примеси TR^{3+} и Y^{3+} вводились в концентрации до 0,5%. На кривых термовысвечивания синтезированных фосфоров (рис. 121) наблюдаются в основном те же максиму-

мы, что и на кривых природных образцов. При этом распределение интенсивностей максимумов существенно зависит от активатора. Для ионов, излучающих в видимой области (Sm, Dy, Tm, Er, Tb), наиболее интенсивное свечение наблюдается при температуре 80° С. Для активаторов, излучающих в ультрафиолетовой области (Ce, Gd, Eu), более интенсивным является пик 125° С. Следует отметить, что пик 180° С отмечается только на кривой термовысвечивания $CaSO_4$-Eu, при этом пик 80° С вообще не наблюдается. Из высокотемпературных наиболее характерен максимум 400—410°С, температурное положение его не зависит от активатора, а интенсивность пропорциональна общей запасаемой светосумме. На основе полученных экспериментальных данных был составлен ряд трехвалентных редкоземельных элементов в порядке убывания величин светосумм, обеспечиваемых ими в решетке $CaSO_4$: Sm— Dy— Tm— Tb— Nd— Pr— Er— Ho— Ce— Gd. Иттрий относится к ионам, обеспечивающим довольно низкую светосумму в синтетических образцах $CaSO_4$. Однако при введении в решетку ангидрита совместно с Y соактиватора, например Ce, на кривой термовысвечивания появляется очень интенсивный максимум около 300°С. При изучении влияния условий синтеза на термолюминесцентные свойства $CaSO_4$-TR установлено, что температурное положение максимумов на кривых термовысвечивания природных образцов соответствует таковому на кривых термовысвечивания синтетических образцов, приготовленных без предварительной обработки серной кислотой в присутствии сульфата аммония или без дополнительных добавок.

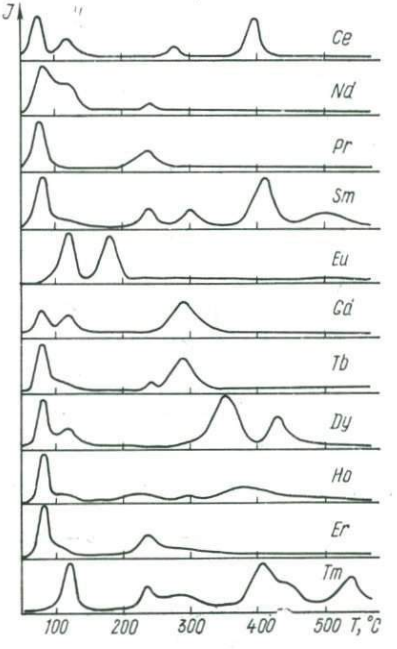


Рис. 121. Положение пиков на кривых термовысвечивания кристаллов $CaSO_4$-TR.

Спектры термолюминесценции изученных образцов природных ангидритов отличаются большим разнообразием и состоят из серии узких полос и линий различной интенсивности, расположенных в области 300—800 нм. По виду спектров и их температурной зависимости изученные образцы можно разбить на три группы (рис. 122). К первой относятся ангидриты, в спектрах термовысвечивания которых наблюдаются две узкие полосы с максимумами 320 и 340 нм и несколько групп линий в области 480, 560—580, 600, 650 и 700—800 нм. На рис. 122,*в* представлена характерная

для этой группы серия спектров при разных температурах. Следует обратить внимание на довольно резкое перераспределение интенсивностей в отдельных полосах и линиях в зависимости от температуры высвечивания. Запасенная светосумма излучается по спектру неравномерно. Вначале преобладает излучение в видимой области, затем, начиная от температуры 100—110°С, преобладающим становится ультрафиолетовое излучение. При этом основная часть запасенной светосуммы высвечивается в области 300—350 нм. После $T = 400$°С преобладающим снова становится излучение в

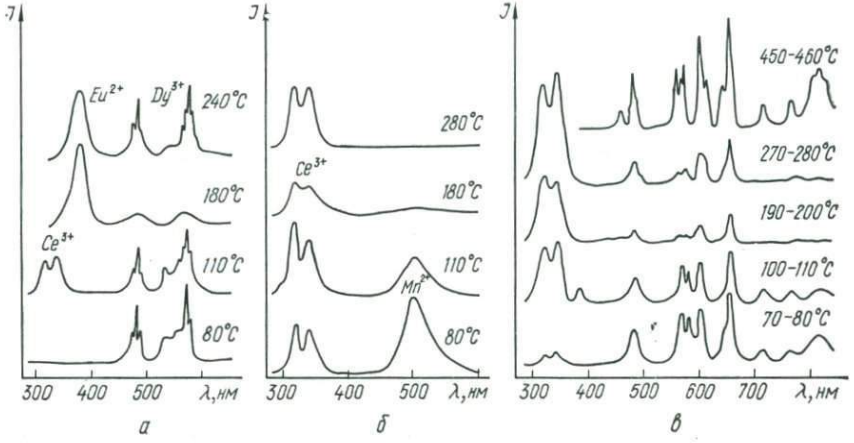


Рис. 122. Характерные спектры термолюминесценции редкоземельных ангидритов:
а — белого, *б* — светло-фиолетового, *в* — желтого.

видимой области. В интервале 100—120°С появляется слабая полоса с $\lambda_{max} = 380$ нм. Эта полоса доминирует в спектрах термовысвечивания образцов второй группы. Для образцов второй группы нехарактерно ультрафиолетовое излучение в интервале температур до 100° С. При 100—110° С появляется слабое свечение в полосах 300—350 нм и только после 150° С начинается сильное излучение в полосе 380 нм (рис. 122,*а*). Для образцов третьей группы характерно отсутствие линейчатого спектра в видимой области. Термовысвечивание происходит в одной широкой полосе с $\lambda_{max} = 500$ нм с несколько асимметричным длинноволновым хвостом (рис. 122,*б*). В ультрафиолетовой области спектр излучения образцов третьей группы подобен спектрам образцов первой группы. Интерпретация природы спектров термовысвечивания проведена путем сравнения спектров природных и синтетических фосфоров $CaSO_4$-TR, в результате чего установлено, что при термовысвечивании природных ангидритов в качестве центров излучения выступают редкоземельные ионы и марганец (табл. 46).

Церий (Ce^{3+}). Излучение церия в спектрах термовысвечивания представлено двумя относительно узкими полосами в ультрафиолетовой области $\lambda_{max} = 320$ и 340 нм. Они имеют приблизительно то же положение, что и в спектрах CaF_2-Ce и соответствуют электронным переходам $5d \rightarrow 4f$ в ионе Ce^{3+} ($^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и $^5D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$). Расстояние, характеризующее мультиплетное расщепление $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, близко к таковому для свободного иона Ce^{3+}.

Европий (Eu^{2+}). Спектр излучения состоит из одной полосы с $\lambda_{max} = 380$ нм (электронный переход $4f5d \rightarrow {}^8S_{7/2}$). Излучение

Таблица 46. *Полосы и линии в спектрах термолюминесценции природных ангидритов*

λ_{max}, нм	Активатор	Электронный переход	λ_{max}, нм	Активатор	Электронный переход
320	Ce^{3+}	$^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	580	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
340	Ce^{3+}	$^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	600	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$
380	Eu^{2+}	$4f5d \rightarrow {}^8S_{7/2}$	650	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$
490	Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	715	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$
500	Mn^{2+}	$^4T_2(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$	765	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
560	Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	815	Sm^{3+}	$^4F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$

в области 380 нм испытывает значительное температурное тушение, и, возможно, поэтому не наблюдается в спектрах высвечивания при высоких температурах.

Самарий (Sm^{3+}). В спектрах термолюминесценции природных ангидритов излучение Sm^{3+} состоит из шести характерных групп линий 565, 600, 650, 715, 765 и 815 нм, отношение интенсивностей которых сохраняется одинаковым для всех пиков термовысвечивания вплоть до температуры 500° С. Первые три группы линий Sm^{3+} хорошо изучены и идентифицированы в $CaSO_4$-Sm и во многих других соединениях (апатите, флюорите, см. гл. 4). Излучение связано с электронными переходами с нижнего возбужденного состояния Sm^{3+} $^4G_{5/2}$ на уровни основного мультиплета $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$ и $^6H_{9/2}$. Группы линий 715, 765 и 815 нм в спектрах термовысвечивания наблюдались впервые. Правомочность отнесения этих линий к излучению Sm подтверждается: 1) принадлежностью их к *f-f*-переходам — низкая интенсивность и отсутствие температурного тушения; 2) прямой корреляцией интенсивности с концентрацией самария. Эти линии были приписаны следующим электронным переходам:

715 нм — $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$,
765 нм — $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$,
815 нм — $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$.

Наибольшая интенсивность излучения Sm^{3+} наблюдается в низкотемпературных (90 и 125° С) и высокотемпературных (выше 400° С) областях.

Диспрозий (Dy^{3+}). Спектр излучения состоит из двух групп линий с $\lambda_{max} = 490$ и 577 нм, связанных с электронными переходами $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ в $4f$-оболочке иона Dy^{3+}. Изоморфное вхождение Dy^{3+} в решетку ангидрита установлено нами впервые. При термовысвечивании Dy^{3+} ведет себя так же, как и Sm^{3+}. Следует указать на наличие в спектре термовысвечивания некоторых образцов слабой полосы с $\lambda_{max} = 540$ нм (рис. 122), интенсивность которой коррелируется с интенсивностью полос 490 и 577 нм. Эта полоса имеется также в спектре термовысвечивания $CaSO_4$-Dy и, вероятно, обусловлена переходом $^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$.

Марганец (Mn^{2+}). Спектр излучения марганца в ангидрите состоит из одной полосы с $\lambda_{max} = 500$ нм (рис. 122), связанной с электронным переходом $^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$. Следует отметить, что содержание Mn в природных образцах незначительно (обычно не превышает 0,01%) и вследствие запрещенности указанных переходов его излучение наблюдается сравнительно редко.

Анализ кривых термовысвечивания кристаллов природного ангидрита и синтетических фосфоров $CaSO_4$-TR показал, что в области температур 20—500° С кривые отличаются лишь относительной интенсивностью отдельных пиков при практически полном совпадении их положения на шкале температур (см. рис. 120, 121). При этом сходство заключается не только в количестве и положении пиков, но и в спектральном составе излучения. Совпадение кривых термовысвечивания не связано с наличием в кристалле неконтролируемой примеси, общей для всех ангидритов, поэтому основные максимумы следует связывать не с метастабильными состояниями активаторов, а с дефектами кристаллической решетки. Так как в синтетических образцах $CaSO_4$ примеси Mn^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+} и Cd^{2+} обусловливают появление только низкотемпературных пиков [434], сложный вид кривых термовысвечивания природных ангидритов в области $T = 150 - 500$°С позволяет заключить, что в структуре электронно-дырочных центров захвата важную роль играют редкоземельные ионы. При этом TR-ионы в сульфатах могут выступать как примеси, способствующие образованию дырочных центров, и как самостоятельные электронные центры захвата. И для природных образцов, и для фосфоров $CaSO_4$-TR наблюдаются четыре явно выраженные группы максимумов термовысвечивания в областях 100, 240, 300 и 400° С, которые можно связать с центрами решеточного типа. Их интенсивность максимальна при активировании $CaSO_4$ ионами, стабилизирующими дырочные центры (Sm^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+}, Ho^{3+} и др.), и минимальна при введении ионов, склонных к окислению (Ce, Pr). В последнем случае при возбуждении кристалла происходит «конкуренция» за захват дырок между примесными ионами и дырочными центрами.

Существование генетической связи дырочных центров захвата и трехвалентных редкоземельных ионов, выступающих в качестве центров излучения (см. рис. 121), в значительной степени облегчает выяснение вопроса о природе термолюминесценции ангидрита. По спектрам ЭПР в них установлено большое разнообразие электронно-дырочных центров [37]. При замещении Y^{3+} или $TR^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ в полиэдре $Ca - O_8$ на каждой паре кислородных ребер, лежащих в плоскостях симметрии, образуются центры O_2^{3-} или $(M^{3+}\ O^{3-})^0$. Другая группа центров связана с образованием вакансий SO_3^- и SO_2^-, с тиосульфатными радикалами SSO_3^- и SSO_2^-, анионным изоморфизмом PO_3^{2-} и BO_2^0 и т. д.

Разнообразие таких центров в реальных кристаллах ангидрита ярко проявляется в их термолюминесценции, причем отсутствие явного различия кривых термовысвечивания и приуроченность максимумов к центрам излучения определенных TR^{3+} свидетельствуют о дырочном механизме процессов рекомбинации. С другой стороны, образование ассоциативных центров способствует зарядовой компенсации (например, заряд двух изоморфных ионов TR^{3+} компенсируется вакансией кислорода — центр SO_3) и создает благоприятные условия для передачи энергии возбуждения или рекомбинации путем обменного взаимодействия.

Электронными центрами захвата в ионных кристаллах (например, флюорита) обычно являются одиночные трехвалентные редкоземельные активаторы или иттрий. Любой нескомпенсированный трехзарядный ион обладает избыточным положительным зарядом и представляет собой потенциальную ловушку для электронов, однако возможность восстановления каждого из них определяется в основном структурой электронной оболочки. Электронные конфигурации f^0, f^7 и f^{14} отличаются особой устойчивостью. Конфигурация f^0 объясняет существование Ce^{4+}, f^7— Eu^{2+}, f^{14}—Yb^{2+}. Близкие к пустым, наполовину или полностью заполненные орбитали также могут благоприятствовать устойчивости (Sm^{2+} — f^6, Tm^{2+}—f^{13}). Ионизации каждого из центров TR^{2+} должен соответствовать один максимум термовысвечивания. Наличие в облученном сульфате кальция ионов Eu^{2+}, Yb^{2+}, Sm^{2+}, Tm^{2+} установлено по спектрам фотолюминесценции. Термическая ионизация этих ионов происходит при высокой температуре. Так, на кривых термовысвечивания $CaSO_4$-Tm имеется только один максимум ($T_{max} = 540°C$) (см. рис. 121), который можно связать с процессом окисления Tm^{2+}. Характер зависимости интенсивности фотолюминесценции Sm^{2+} от температуры предварительной прокалки образцов свидетельствует об обусловленности пиков в области $T = 490°$ С процессами термоокисления $Sm^{2+} - e^- \rightarrow Sm^{3+}$ (рис. 123). Для остальных двухвалентных TR-ионов экспериментально (по исчезновению соответствующих полос фотолюминесценции) установлены лишь температурные пределы термической ионизации: Dy^{2+} — около 600° С, Eu^{2+} — после 700° С. В общем следует

заключить, что все основные термолюминесцентные свойства природных ангидритов обусловлены вхождением в их кристаллическую решетку редкоземельных элементов. Отличительной особенностью центров, создаваемых TR-ионами, является то, что TR^{3+} представляют собой также классические центры свечения, благодаря чему энергия электронно-дырочной рекомбинации излучается в виде света.

Центр SO_4^- — TR^{2+}. Возбуждение сульфата кальция жестким излучением (γ или рентгеновскими лучами) сопровождается образованием неравновесных зарядов (электронов и дырок), причем рождению свободных дырок соответствует образование нестабильных радикалов SO_4. Стабилизация их может осуществляться любой расположенной рядом изоморфной примесью, валентное состояние которой определяет энергию стабилизации. При замещении $Ca^{2+} \rightarrow M^{2+}$ (Mn^{2+}, Eu^{2+}, Pb^{2+} и т. д.) образуются устойчивые ион-радикалы SO_4^- лишь при низких температурах [6]. Трехвалентные примеси, чаще всего TR^{3+}, обусловливают большую термическую устойчивость центров SO_4^-, так как они выступают в качестве акцепторов электронов и способны при возбуждении переходить в двухвалентное состояние. Таким образом происходит образование ассоциативного электронно-дырочного центра SO_4^- — TR^{2+}. Существование в возбужденных образцах рядом с TR^{3+} дырочного центра SO_4^- объясняет отсутствие индивидуального для каждого редкоземельного элемента пика термовысвечивания, как это имеет место в случае CaF_2 [23]. С другой стороны, отсутствие характерного для каждого TR-иона пика свидетельствует о том, что рассматриваемый центр не может существовать при высоких температурах. Этот центр можно связать с широко распространенным на кривых термовысвечивания природных и синтетических образцов пиком 80° С. При этом электронную ($TR^{2+} - e^- \rightarrow TR^{3+}$) и дырочную ($SO_4^- - e^+ \rightarrow SO_4^{2-}$) рекомбинации можно рассматривать как равноценные. Однако стабильность максимума для всех $CaSO_4$-TR при заведомо разной энергии термической ионизации TR^{2+} позволяет отдать предпочтение дырочному механизму: освобожденная дыра рекомбинирует с электронным центром TR^{2+}, а энергия рекомбинации излучается ионом TR^{3+}.

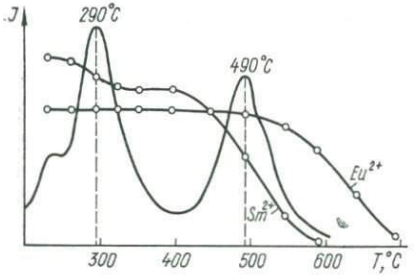


Рис. 123. Кривые термовысвечивания ангидрита и термической ионизации центров Sm^{2+} и Eu^{2+}.

Электронный центр Eu+ обусловливает широко распространенный на кривых термовысвечивания максимум 180° С [239]. Как

указывалось выше, этот максимум имеется только на кривых высвечивания фосфоров $CaSO_4$-Eu (см. рис. 121) и, следовательно, прямо или косвенно связан с европием. Так как фосфор $CaSO_4$-Eu обладает яркой фотолюминесценцией в ультрафиолетовой области (полоса Eu^{2+} с $\lambda_{max} = 380$ нм), можно исследовать валентные изменения Eu. После рентгеновского возбуждения интенсивность полосы 380 нм заметно падает, что свидетельствует об уменьшении концентрации ионов Eu^{2+}. Нагрев до $T = 200\,^\circ$C полностью восстанавливает прежнюю интенсивность фотолюминесценции. Учитывая то, что интенсивность полос излучения Eu^{3+} при этом оставалась неизменной, можно заключить, что Eu в решетке ангидрита при облучении способен восстанавливаться до одновалентного состояния с образованием электронного центра Eu^+. Ионизация этого центра происходит при температуре 180° С, а освобожденный электрон рекомбинирует на ближайшем центре Ce^{4+}, что подтверждается спектрами термовысвечивания (см. рис. 122). Аналогичный центр (Eu^+) установлен при изучении термолюминесценции и рентгенолюминесценции кристаллов CaF_2-Eu [507].

Электронный центр Y^{2+}. Одной из самых распространенных примесей в ангидритах, способных к легким валентным переходам, а следовательно, к образованию центров захвата, является иттрий. Участие иттрия в образовании центров окраски в некоторых кристаллах (в том числе и ангидрите) установлено методом ЭПР [314], причем среди рассматриваемых центров как главные можно выделить Y^{2+} и YO_2^0. В природных образцах ангидрита от концентрации иттрия зависит интенсивность пика термовысвечивания 290° С. Высвечивание в этой области происходит почти исключительно в полосах излучения Ce^{3+} (рис. 122). Из многочисленных одно- и двуактиваторных фосфоров $CaSO_4$ пик 290° С наблюдается только на кривых термовысвечивания $CaSO_4$-Y, Ce. Существование явно выраженной донорно-акцепторной связи Y — Ce позволяет предположить, что термовысвечивание в данной области температур обусловлено ионизацией электронного центра Y^{2+} с последующей рекомбинацией освобожденного электрона на дырочном центре Ce^{4+} ($Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$). В пользу этого предположения свидетельствует также исчезновение при $T = 300\,^\circ$C окраски ангидрита, обусловленной полосами поглощения. С другой стороны, участие дырочного центра YO_2^0 в термовысвечивании маловероятно, так как рекомбинация электрона на нем происходит безызлучательно (Y^{3+} не является активирующей примесью).

Высокотемпературные пики термовысвечивания ангидрита обусловлены, вероятно, центрами захвата двух типов: $SO_3^- - TR^{3+}$ и $SO_4^- - TR^{3+}$, которые аналогично с YO_2^0 можно рассматривать как центр (TRO_2^0). В первом центре роль трехвалентной примеси сводится к простой стабилизации F-центра, причем энер-

гия стабилизации слабо зависит от редкоземельного иона. При термической ионизации центра SO_4^- освобожденный электрон, по-видимому, рекомбинирует с дырочным ассоциативным центром SO_4^- — TR^{3+} (что свидетельствует о большей термической устойчивости этого центра) или с Ce^{4+}. Во втором центре трехвалентная примесь является структурной частью псевдомолекулы $(TRO_2)^0$ [37]. Поэтому энергия термической ионизации этого центра сильно зависит от типа редкоземельного иона, что проявляется на температурных положениях соответствующих пиков термовысвечивания в области 400—460° С.

§ 5. Полевые шпаты

В последнее время, особенно после выхода в свет обобщающей работы А. С. Марфунина [153], наибольший интерес исследователей привлекали явления структурной упорядоченности полевых шпатов. Появилось много работ в области радиоспектроскопического (ЭПР и ЯМР) их изучения [37, 99, 157].

Люминесценция полевых шпатов изучалась также довольно интенсивно, что диктовалось необходимостью поисков новых типоморфных признаков полевых шпатов различного состава и генезиса. Это в первую очередь относится к термолюминесценции, результаты исследования которой, однако, в большинстве случаев интерпретировались чисто эмпирически и, естественно, не могли быть надежными корреляционными критериями. К тому же до настоящего времени нет структурных моделей центров в полевых шпатах и единого понимания процессов, происходящих при их термовысвечивании.

Сложная природа полевошпатовых минералов обусловила их подразделение на большое число разновидностей, отличающихся друг от друга химическими, физическими и структурными свойствами. Из наиболее типичных их представителей, являющихся породообразующими минералами большинства горных пород, для исследования природы центров термолюминесценции были подобраны эталонные образцы, детально изученные химическими, рентгеновскими и оптическими методами [153].

Качественный анализ данных исследования термолюминесценции этих минералов (рис. 124, 125) позволяет установить следующие особенности термовысвечивания полевых шпатов.

1. Полевые шпаты различного состава довольно четко различаются по интенсивности термовысвечивания. Среди плагиоклазов наибольшей интенсивностью свечения обладают образцы альбита, причем в ряду альбит — анортит интенсивность уменьшается с увеличением содержания анортитовой молекулы; в основных плагиоклазах (лабрадоре и анортите) она почти на целый порядок слабее, чем в щелочных.

2. Калиевые полевые шпаты значительно превосходят плагиоклазы по интенсивности термовысвечивания. При этом микроклины термолюминесцируют сильнее, чем ортоклазы.

3. Наблюдается определенная закономерность в распределении интенсивности свечения по температурным интервалам. Для калиевых полевых шпатов в большинстве случаев характерны два пика термовысвечивания $T_{max} = 190 — 220°$ С (более интенсивный) и $T_{max} = 300 — 320°$ С. В плагиоклазах характер кривой термовысвечивания меняется в зависимости от состава образца. Для аль-

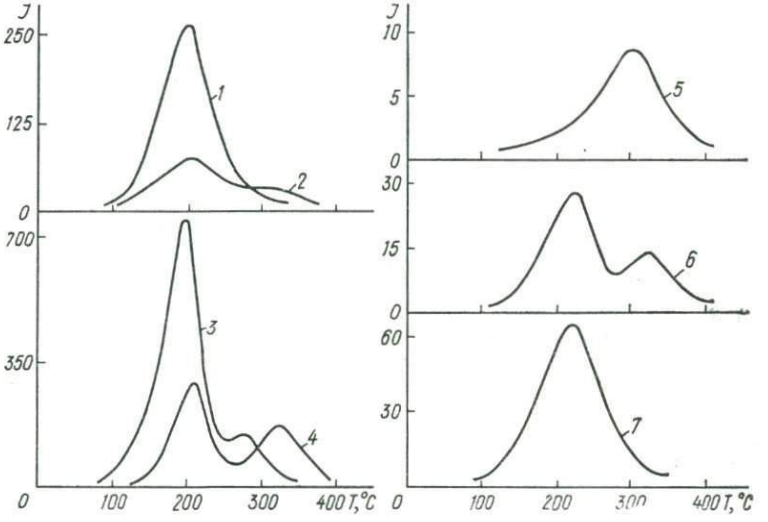


Рис. 124. Кривые термолюминесценции полевых шпатов:
1—2 — ортоклаз, *3—4* — микроклин, *5* — лабрадор, *6* — олигоклаз, *7* — альбит.

бита и олигоклаза более характерен пик $T_{max} = 200 — 220°$ С. В андезинах, а также некоторых образцах олигоклаза фиксируется два пика $T_{max} = 200 — 220$ и $300 — 320°$ С, причем интенсивность первого заметно выше. В лабрадорах, как правило, отмечается только высокотемпературный максимум. Согласно наблюдениям К. Бахтигера [309], в плагиоклазах пик $400 — 440°$ С более характерен для составов $20 — 60\%$ *Ab*.

При рентгеновском возбуждении как природных, так и прогретых образцов интенсивность термолюминесценции значительно возрастает. В области более низких температур появляются интенсивные, характерные почти для всех полевых шпатов пики 60, 110 и редко 150° С, нестабильные даже при комнатной температуре (например, интенсивность пика 110° С падает до нуля в течение нескольких суток после облучения).

Следовательно, в общем случае полевые шпаты характеризуются следующим набором пиков термовысвечивания: 60, 110, 150, 190, 220, 320, 350° С. Последний характерен в основном для

амазонитов. Расчет энергетических параметров показал, что процесс термовысвечивания в области температур 200—220 и 290° С происходит по кинетике второго порядка:

T_{max}, °С	E_T, эВ	γp_0
200	0,88	$2{,}45 \cdot 10^{-4}$
220	0,95	$2{,}92 \cdot 10^{-4}$
290	1,34	$2{,}34 \cdot 10^{-4}$

Совместное исследование ЭПР и термолюминесценции полевых шпатов [37, 99, 185] позволило установить, что их термолюминесцентные свойства связаны с образованием в их кристаллической решетке электронно-дырочных центров, наиболее распространенным из которых является дырочный центр Al— O^- — Al, возникающий благодаря изоморфным замещениям $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$. В результате два алюминиевых тетраэдра (структурный и примесный) оказываются связанными общей вершиной через атом кислорода. Избыток отрицательного заряда приводит при возбуждении кристалла к отдаче электрона спаренными тетраэдрами AlO_4, причем дырка локализуется на общем для них ионе кислорода с образованием дырочного центра Al — O^- — Al [157]. Параметры этих центров очень близки для различных полевых шпатов. Их количество обусловлено наличием в кристалле достаточно глубоких ловушек, способных длительное время удерживать удаленные с алюмокислородных тетраэдров электроны. По предположению некоторых авторов [99, 202], такими электронными центрами захвата в полевых шпатах могут служить щелочные катионы. Например, ионы Na^+, изоморфно замещающие ионы K^+ в решетке калиевого полевого шпата, вряд ли могут рассматриваться в качестве классических электронных ловушек ввиду одинакового заряда и весьма незначительной разницы в значениях первых потенциалов ионизации. Однако изоморфное вхождение ионов натрия в матрицу калиевого полевого шпата, несомненно, создает нарушения калиевого континуума за счет существенно меньшего размера и большего эффективного заряда ионов Na^+. Это приводит к образованию донорных центров, способных стабилизировать дырочные центры O^-. Иначе говоря, в этом случае возможно образование устойчивых донорно-акцепторных пар Na — O^-. Подобные центры (Na — O^-, Ag— O^-, Pb — O^- и др.) наблюдались методом ЭПР в природных микроклинах [157]. Сигнал ЭПР от дырочного центра Al — — O^- —Al исчезает в результате прокалки образцов до температу-

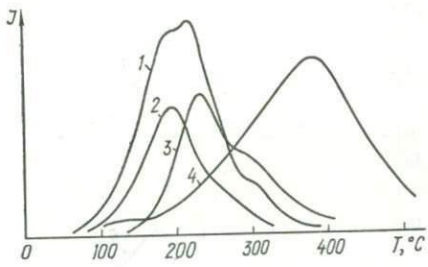


Рис. 125. Кривые термолюминесценции амазонитов:
1 — из Забайкалья, *2* — с Кольского полуострова, *3* — с Урала, *4* — из Приазовья

ры 200 — 240° С, что свидетельствует о связи с ним пика 220° С на кривой термовысвечивания природных полевых шпатов.

Возникновение центров захвата на ионах щелочных металлов может быть следствием предраспадных явлений в гомогенных калий-натриевых полевых шпатах, когда они концентрируются в междуузлиях и дефектных участках (дислокации, границы субрентгеновских двойников и т. д.) калишпатовой фазы. Так или иначе возникновение дефектов, способных выступать в качестве электронно-дырочных центров, обусловливающих термолюминесценцию полевых шпатов, происходит при структурно-химических изменениях в их решетке.

В работе [37] было установлено, что рентгено- или γ-облучение, приводящее к образованию центров Al — O⁻ — Al, выявляет существующее в кристалле распределение алюминия. В этом случае концентрация «предцентров» (спаренных Al-тетраэдров) определяет как бы степень дефектности кремний-алюминиевого каркаса полевошпатовой структуры.

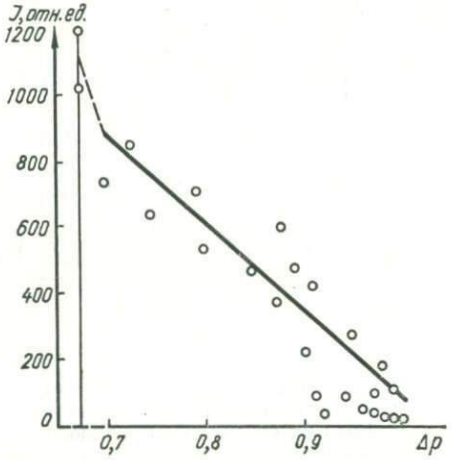


Рис. 126. Зависимость интенсивности термолюминесценции калиевых полевых шпатов от степени рентгеновской триклинности.

Сопоставление данных по фазовому составу калиевых полевых шпатов (дифрактометрические данные) и их термолюминесценции (интенсивность термовысвечивания возбужденных после предварительного прогрева образцов) показало (рис. 126), что между интенсивностью свечения и степенью триклинности существует прямая зависимость. Это позволило сделать вывод, что концентрация электронно-дырочных центров, определяющая интенсивность термолюминесценции, или иначе, степень «микродефектности» калиевых полевых шпатов зависит от степени структурной упорядоченности последних. Следовательно, интенсивность термолюминесценции должна увеличиваться с увеличением степени разупорядоченности ионов Al и Si. Это обстоятельство позволяет заключить, что термолюминесцентные свойства полевых шпатов являются одним из показателей их структуры. Зависимость характера термолюминесценции от структурного состояния полевых шпатов свидетельствует о существовании структурного контроля при образовании электронно-дырочных центров и, с другой стороны, дает возможность связать «микродефектные» состояния полевых шпатов с условиями образования последних. Следовательно, все физико-химические и геологические факторы, определяющие

структурное состояние полевых шпатов, можно с полным основанием перенести на термолюминесцентные свойства. К числу таких факторов следует отнести температуру, состав полевого шпата, давление, возраст, способ кристаллизации, тектоническое положение интрузии и т. д.

Учесть долю влияния каждого из этих факторов на структурное состояние полевых шпатов чрезвычайно трудно. Здесь, очевидно, возможен только один подход, а именно, фиксация определенной комбинации этих факторов, определяющих условия формирования

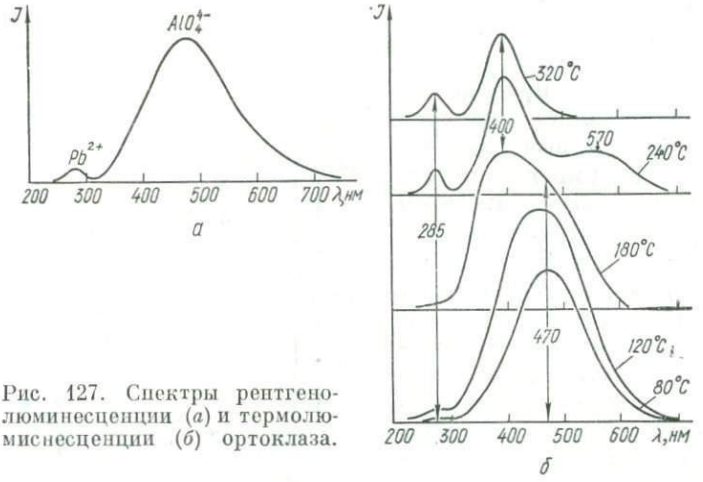


Рис. 127. Спектры рентгенолюминесценции (*а*) и термолюминесценции (*б*) ортоклаза.

данного типа гранита. По крайней мере, особенно с применением статистических методов, можно выделять типы гранитов, характеризующиеся определенными термолюминесцентными свойствами полевых шпатов. Это особенно важно для корреляции трудно расчленяемых комплексов.

Распространяя геологическую интерпретацию структурных типов полевых шпатов на термолюминесцентные свойства последних, можно коррелировать все стадии формирования определенных комплексов — от гнейсов и мигматитов до гранитов. Последнее предположение представляется нам особенно интересным, поскольку при экспериментальном подтверждении позволит достаточно определенно выявить все составляющие магматического комплекса.

Среди других центров в природных полевых шпатах наиболее распространены электронный центр Pb^+, характерный для амазонитов [37] и играющий значительную роль в их термовысвечивании [242], а также электронный центр Ti^{3+}, образующийся при изоморфном замещении $Ti^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ в алюмокислородном тетраэдре и последующем захвате электрона при облучении кристалла $Ti^{4+} + e^- — Ti^{3+}$. По данным ЭПР, этот центр устойчив до темпера-

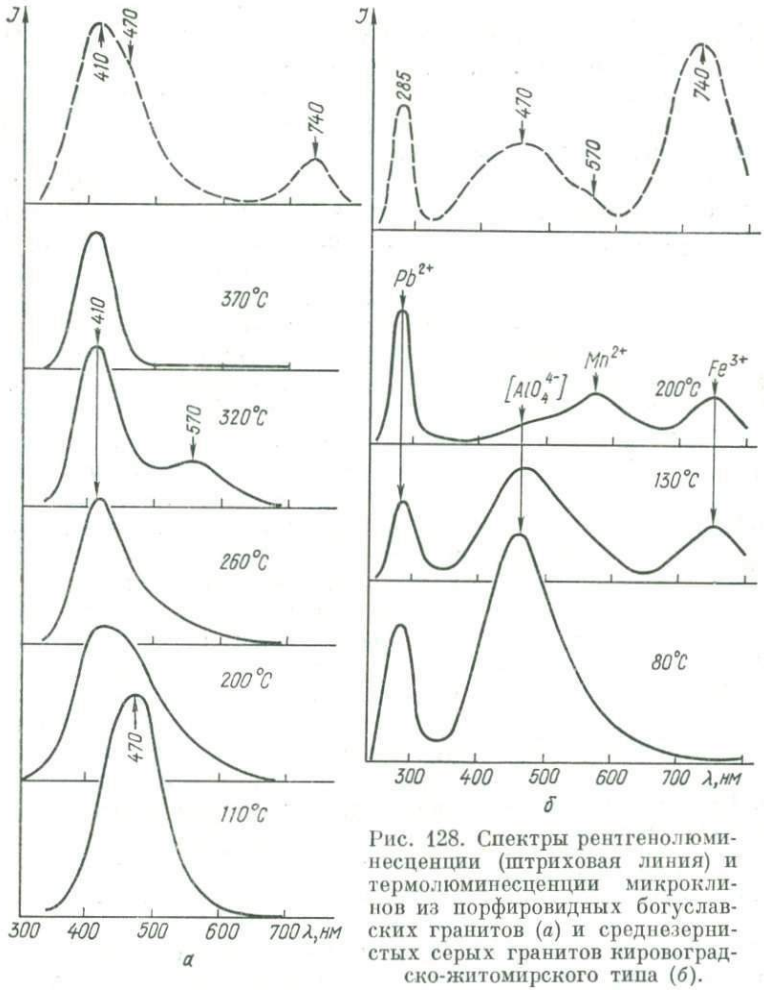


Рис. 128. Спектры рентгенолюминесценции (штриховая линия) и термолюминесценции микроклинов из порфировидных богуславских гранитов (*а*) и среднезернистых серых гранитов кировоградско-житомирского типа (*б*).

туры 300 — 320° С, что позволяет предположительно связать его с пиком 290° С на кривых термовысвечивания полевых шпатов.

Отсутствие прямой корреляции между концентрацией центров и интенсивностью термовысвечивания свидетельствует явно в пользу того, что последняя определяется не только центрами захвата. Это заключение подтверждается результатами исследования спектров термовысвечивания полевых шпатов (рис. 127—130). При сравнительно простых кривых термовысвечивания спектры излучения в каждой температурной области оказались довольно сложны — с расположением полос по всей ультрафиолетовой, видимой и близкой ИК-областям спектра. Так, в спектре термовысвечивания олигоклаза наблюдается шесть полос (рис. 130), четыре

из которых активаторные — 285 нм (Pb^{2+}), 330 нм (Ce^{3+}), 570 нм (Mn^{2+}) и 740 нм (Fe^{3+}), а две приписываются центрам SiO_4^{3-} (400 нм) и AlO_4^{4-} (470 нм) (см. гл. 6). При этом с увеличением температуры высвечивания происходит перераспределение интенсивностей полос; в спектрах высвечивания при высоких температурах наблюдаются полосы Pb^{2+} и Mn^{2+}. Для спектров ортоклаза и микроклина более характерны полосы в сине-голубой области (400, 470 нм) (рис. 130). В спектрах термовысвечивания амазонитов преобладают активаторные полосы (см. рис. 129). Причем даже для однотипных минералов, например микроклинов, наблюдаются значительные изменения спектров от образца к образцу. Приведенные результаты показывают, сколь сложны процессы, происходящие при термовысвечивании природных полевых шпатов: светосумма, запасенная на центрах одного типа (одинаковые температурное положение максимума T_{max}, энергия ионизации и т. д.), может высвечиваться на большом количестве центров излучения.

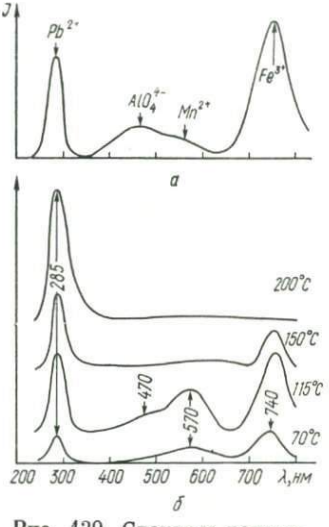


Рис. 129. Спектры рентгенолюминесценции (*а*) и термолюминесценции (*б*) синевато-зеленого амазонита (Кольский полуостров).

Наблюдается такая закономерность: по мере увеличения интенсивности активаторных полос происходит ослабление излучения тетраэдрических центров. Полосы ~400 и ~470 нм характеризуются максимальной интенсивностью в спектрах микроклинов (см. рис. 128), что подтверждается также методом ЭПР [37]. Интенсивность полосы Pb^{2+} не зависит от интенсивности «сине-голубых» и других активаторных полос.

Исследование кинетики термовысвечивания и характера спектров излучения в каждом из максимумов позволяет сделать заключение, что дырочные центры O^- наиболее устойчивы в полевых шпатах и принимают активное участие при высвечивании всей запасенной светосуммы как центры рекомбинации. Это позволяет заключить, что процессы термовысвечивания носят направленный электронный характер.

В полевых шпатах излучение запасенной светосуммы (или, вернее, энергии рекомбинации) может происходить, как мы видели ранее, на центрах нескольких типов.

1. В довольно чистых кристаллах, чаще всего в микроклинах, центры рекомбинации являются одновременно и центрами излучения (см. рис. 128):

$$AlO_4^{4-} + e^- \rightarrow (AlO_4^{5-})^* \rightarrow AlO_4^{5-} + h\nu_{470\ нм}.$$

2. По мере увеличения концентрации примесей в кристаллах постепенно ослабевает интенсивность полосы 470 нм (внешнее тушение излучения 470 нм). При этом имеют место два крайних случая:

а) примесный центр образуется при изоморфном замещении

$$M_{пр} \rightarrow K, Na, Ca_{стр};$$

б) примесный центр образуется при изоморфном замещении

$$M_{пр} \rightarrow Al, Si.$$

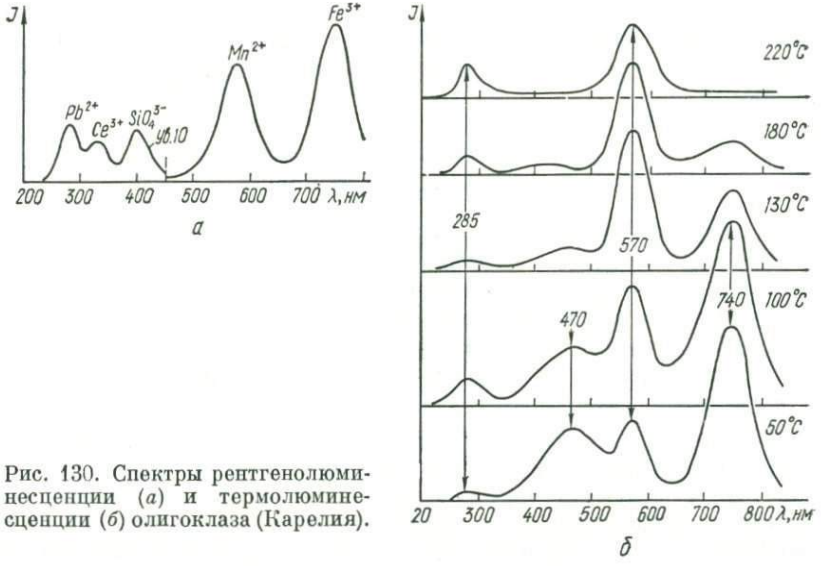


Рис. 130. Спектры рентгенолюминесценции (*а*) и термолюминесценции (*б*) олигоклаза (Карелия).

В соответствии с этим разделением и следует рассматривать дальнейшие пути миграции энергии рекомбинации:

а) подобные примесные центры, по-видимому, наиболее распространены в природных полевых шпатах и не связаны обменным взаимодействием с центрами AlO_4^{4-}. В случае нейтральной примеси, полосы поглощения которой не перекрываются с полосами центра рекомбинации, излучение в полосе 470 нм не должно испытывать тушения. В противном случае (например, примеси Mn^{2+} или Fe^{3+}) энергия рекомбинации излучается активаторным центром в другой области спектра (см. рис. 127—130):

$$AlO_4^{4-} + e^- \rightarrow (AlO_4^{5-})^* \rightarrow (AlO_4^{5-}) \xrightarrow{Ep} (Mn^{2+})^* \rightarrow Mn^{2+} + h\nu_{570\ нм};$$

б) при изоморфных замещениях в тетраэдрах все примеси ведут себя активно: одни являются активаторами (например, $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$), причем образованный дырочный центр Fe — O^- — Fe (или Fe — O^- — Si) имеет несколько отличительные от центра

Al — O^- — Al энергетические параметры; другие способствуют рассеиванию энергии рекомбинации на тепловых колебаниях решетки. В общем примесные центры в этом случае связаны сильным обменным взаимодействием с центрами рекомбинации.

Вполне понятно, что такой анализ процессов термолюминесценции полевых шпатов слишком схематичен и неполон. Не учитываются многие факторы, влияющие как на интенсивность свечения, так и на форму кривых. Тем не менее, даже такой упрощенный подход к проблеме показывает, что механизм термолюминесценции полевых шпатов даже в первом приближении намного сложнее, чем представлялось до сих пор, а это, соответственно, предъявляет более жесткие требования к практическому применению данного метода в минералогических и геологических исследованиях.

§ 6. Каркасные алюмосиликаты с добавочными анионами

Каркасные алюмосиликаты с добавочными анионами (минералы группы скаполита, канкринита, усингита, содалита) являются широко распространенными минералами, особенно характерными для щелочных пород, где они выступают в роли породообразующих. В отличие от других силикатов, в частности полевых шпатов, где электронные и дырочные центры образуются главным образом в результате замещений Al и Si, все многообразие центров в этих группах связано с добавочными анионами Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} и др., входящими в крупные пустоты, образованные специфическим сочленением кремнеалюмокислородных тетраэдров, и координированными катионами Ca и Na [191]. Добавочные анионы и изоморфные катионные примеси являются предцентрами, способствующими образованию при облучении кристалла разнообразных свободных радикалов, молекулярных ионов, F-центров и т. д. [157, 188] и играющих большую роль в окраске (синяя и зеленая лазуритов, синяя и голубая содалитов, выцветающая розовая гакманитов, желтая, желтовато-оранжевая и голубая канкринитов и т. д.) и термолюминесценции этой группы минералов.

В соответствии с этим каркасные алюмосиликаты с добавочными анионами дают и значительно большее количество пиков термовысвечивания по сравнению с другими силикатными минералами. В области 20 — 500°C на кривых термовысвечивания фиксируется от одного до пяти-шести пиков (рис. 131, 132), причем характер кривых определяет типоморфные особенности минералов. Так, содалиты из различных месторождений характеризуются определенным набором пиков термовысвечивания или различной их интенсивностью: для содалитов из микроклин-нефелиновых пегматитов Ильменских гор характерны пики ~170, 360 и 460°C, из микроклин-нефелиновых пегматитов Октябрьского массива (Приазовье) — 210, 360, и 450°C, из нефелиновых сиенитов Барсуксай-

ского массива (Юж. Урал) — 270°С. Подобные отличия установлены для минералов всех изученных групп.

Расчет энергетических параметров центров захвата, обусловливающих появление наиболее характерных пиков термолюминесценции (табл. 47, рис. 133—135), показал, что процесс термовысвечивания происходит в основном по кинетике второго порядка. Это позволяет сделать вывод о значительной пространственной разделенности центров захвата и центров излучательной электронно-дырочной рекомбинации.

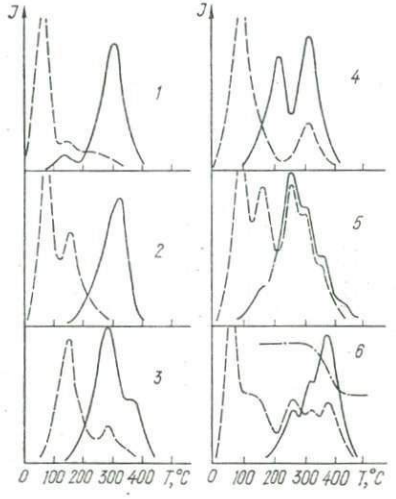


Рис. 131. Кривые термолюминесценции минералов групп скаполита и канкринита:

1 — скаполит, *2* — мейонит *3* — главколит, *4* — желтый канкринит, *5* — розовый канкринит, *6* — вишневит. Сплошные линии — природные образцы, штриховые — облученные рентгеновскими лучами, штрихпунктирная линия — кривая термообесцвечивания.

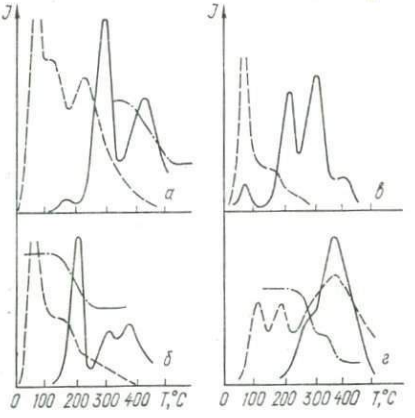


Рис. 132. Кривые термолюминесценции минералов группы содалита:

а — содалит, *б* — гакманит, *в* — бериллсодалит, *г* — уссингит. Сплошные линии — природные образцы, штриховые — облученные, штрихпунктирные — кривые термообесцвечивания.

Вопрос о природе центров захвата решался комплексно с привлечением различных методов (оптическая спектроскопия, ЭПР, люминесценция, метод термообесцвечивания), что позволило в некоторых случаях установить генетическую связь центров окраски с пиками термовысвечивания.

Тип электронно-дырочных центров в каркасных алюмосиликатах с добавочными анионами обусловливается, прежде всего, типом добавочных анионов и характером их размещения в крупных полостях алюмосиликатного каркаса, т. е. в наиболее «рыхлых» фрагментах структуры, весьма удобных для изоморфных замещений, диффузии ионов и агрегации дефектов. В этой связи представляется несомненной тождественность центров каркасных алюмосиликатов и минералов, в которых группы CO_3, SO_4, Cl, F и т. д. являются видообразующими анионными группами (карбонаты,

сульфаты, галоиды и др.). Подобная аналогия полностью подтверждается результатами спектроскопического исследования [188].

Образование электронно-дырочных центров в конкретных минералах этих групп определяется:

1) характером изоморфных замещений в пределах полиэдрических фрагментов структуры («фонарей») как в катионной ($Ca^{2+} \rightleftarrows K^+$, Na^+, Pb^{2+}, Mn^{2+}), так и в анионной (Cl^-, $OH^- \rightleftarrows MO_n^m$, X_n^m) их частях. Методом ЭПР в каркасных алюмосиликатах с добавочными анионами установлены следующие парамагнитные центры

Таблица 47. *Энергетические параметры некоторых центров захвата в каркасных алюмосиликатах с добавочными анионами*

Минерал	Центр захвата	T_{max}, °C	E_T, эВ	p_0, $с^{-1}$	γp_0, $с^{-1}$
Канкринит (Вишневые горы)	CO_3^{3-}	170	0,88	$3{,}5 \cdot 10^8$	—
Гакманит (Гренландия)	*F*-центр	205	0,90	$4{,}01 \cdot 10^7$	—
Бериллсодалит (Гренландия)	*F*-центр	223	1,13	—	$1{,}58 \cdot 10^7$
Гакманит (Кольский п-ов)	*F*-центр	250	1,44	—	$1{,}24 \cdot 10^7$
Главколит (Слюдянка)	SO_3^-	280	1,27	—	$1{,}4 \cdot 10^{6{,}4}$
Бериллсодалит (Гренландия)	—	305	1,04	$3{,}5 \cdot 10^{12}$	—
Скаполит (Карелия)	—	340	1,47	—	$1{,}0 \cdot 10^{7{,}7}$
Уссингит (Кольский п-ов)	SO_4^-	365	1,36	—	$1{,}7 \cdot 10^5$
Скаполит (Слюдянка)	SO_4^-	385	1,38	—	$1{,}3 \cdot 10^7$
Содалит (Памир)	SO_4^-	440	1,81	—	$0{,}98 \cdot 10^8$

[37, 207]: CO_3^- (канкринит), CO_2^- (скаполит), SO_4^- (содалит, вишневит, уссингит), SO_3^- (скаполит, главколит, лазурит, темноокрашенный гакманит), SO_2^+ (скаполит, главколит), S_3^-, SSO^- (лазурит, темноокрашенный гакманит), O_2^-, O^- (содалит), *F*-центр (гакманит);

2) размером полостей и каналов (а также способами их сочленения) в алюмосиликатном каркасе, что определяет возможность образования сложных центров (донорно-акцепторных пар, молекулярных ионов, радикальных групп), т. е. степенью компактности структуры. В частности, замещение $SO_4^{2-} \rightarrow Cl^-$ в содалите приводит к избытку отрицательного заряда, в результате чего может образоваться один из наиболее устойчивых и широко распространенных в каркасных алюмосиликатах дырочный центр O^-.

Естественно поэтому рассматривать электронно-дырочные центры в каркасных алюмосиликатах по принципу химической классификации добавочных анионов.

Карбонатные центры. CO_3^- — центр желтой окраски карбонат-канкринитов и скаполитов. Энергия термической ионизации приблизительно 0,65 эВ (пик высвечивания 110°C).

CO_3^{3-} является центром розовой окраски канкринитов и некоторых скаполитов, обычно образуется в ассоциации с дырочным

центром Pb^{3+}. С этим центром связано термовысвечивание в пике 170°С (E_T = 0,88 эВ). Отмечается несомненное сходство спектроскопических и энергетических характеристик указанных минералов с розовыми кальцитами, в которых механизм образования и терморазрушения этих центров происходит по схеме:

$$Pb^{2+} + CO_3^{2-} \underset{T}{\overset{\gamma}{\rightleftarrows}} Pb^{3+} + CO_3^{3-}.$$

Сульфатные центры. Центр SO_4^- установлен во всех образцах голубых и синих содалитов, в голубых вишневитах и уссингитах. Термическая устойчивость его зависит от типа матрицы, в которой он находится, вследствие чего происходит смещение пика термолюминесценции в сторону низких температур от содалита (T_{max} = = 440 — 450°С) до сульфат-канкринита (T_{max} = 350 — 360° С). Центры голубой окраски в уссингитах разрушаются с термоизлучением в интервале температур 350 — 500°С (T_{max} = 360 — 380° С). Во всех случаях в спектрах термовысвечивания преобладает полоса излучения Mn^{2+}.

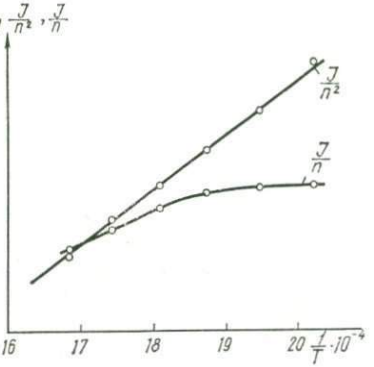


Рис. 133. График определения порядка кинетики термовысвечивания в области пика T_{max} = = 280° С.

Центры SO_3^- и SO_2^+ установлены в голубых, синих и лиловых скаполитах из г. Слюдянки и г. Питкяранты. При нагревании образцов линии этих центров в спектрах ЭПР исчезают одновременно, что сопровождается обесцвечиванием минерала. Такая зависимость позволяет предположить, что в процессе облучения и термического воздействия эти центры взаимосвязаны электронным обменом, т. е.

$$SO_3 + SO_2 \underset{T}{\overset{\gamma}{\rightleftarrows}} SO_3^- + SO_2^+.$$

Термообесцвечивание скаполитов сопровождается интенсивной термолюминесценцией в области T = 200 — 300°С (T_{max} = = 280°С). Энергия термической активации центров SO_3^- составляет, согласно расчетам, 1,23—1,27 эВ.

F-центры. Исследование природных гакманитов и синтетических серусодержащих фотохромных содалитов методами ЭПР показало [428], что центр розовой окраски является типичным *F*-центром (V_{Cl}^-). Заполнение *F*-центров при облучении происходит за счет электронов донорной примеси — сульфидной серы для фотохромных гакманитов и берриллсодалитов. Образование центров окраски в этих минералах происходит по схеме $S^{2-} \rightarrow Cl^- + V_{Cl}^-$:

образуется как бы донорно-акцепторная пара S^{2-}— V_{Cl}^{-}, радиационный или термический перенос электронов между партнерами которой приводит к окрашиванию или обесцвечиванию. Термообесцвечивание сопровождается интенсивной термолюминесценцией в области 200 — 250°С (положение пика несколько различно для разных минералов).

Наличие F-центров предполагается также в некоторых облученных содалитах и скаполитах, в оптических спектрах которых появляются характерные полосы поглощения 500 — 520 нм, обусловливающие фиолетовый или сиреневый оттенок.

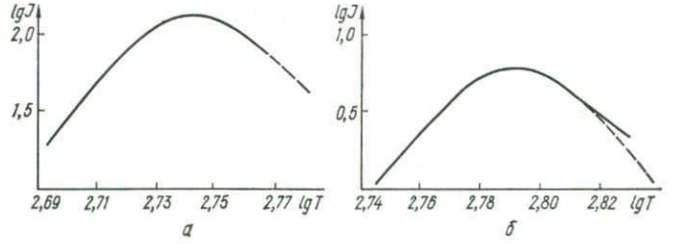


Рис. 134. Зависимость I от T для пиков 280 (*а*) и 340° С (*б*) (квадратичный случай)

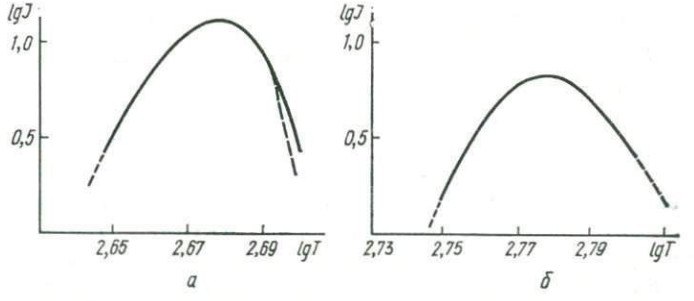


Рис. 135. Зависимость I от T для пиков термовысвечивания:
а — 205° С (линейный случай), *б* — 308° С (квадратичный случай).

F-центры, судя по характеру оптического поглощения и термолюминесценции, образуются также в структуре уссингита, который нередко, развиваясь по гакманиту, как бы наследует спектроскопические особенности замещаемого минерала.

Таблица 1. *Относительное значение энергетической яркости* (или интенсивности свечения) *черного тела при различных цветовых температурах*

λ, нм	Цветовые температуры, К								
	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000	3250	3500
400	1,808	3,194	5,096	7,512	10,44	13,82	17,66	22,97	28,73
410	2,601	4,374	6,706	9,551	12,91	16,71	20,87	26,57	32,60
420	3,660	5,878	8,676	12,00	15,78	19,94	24,44	30,42	36,67
430	5,063	7,781	11,08	14,85	19,03	23,54	28,33	34,56	40,90
440	6,882	10,14	13,94	18,16	22,71	27,52	32,52	38,88	45,30
450	9,194	13,01	17,32	21,95	26,83	31,86	36,99	43,43	49,79
460	12,11	16,49	21,26	26,25	31,36	36,55	41,78	48,15	54,38
470	15,72	20,63	25,82	31,07	36,38	41,60	46,81	53,03	59,06
480	20,14	25,52	31,03	36,45	41,80	47,03	52,08	58,07	63,70
490	25,50	31,24	36,92	42,39	47,69	52,71	57,54	63,21	68,47
500	31,94	37,85	43,55	48,95	53,99	58,78	63,22	68,41	73,14
510	39,52	45,40	50,95	56,03	60,75	65,08	69,11	73,67	77,82
520	48,46	54,03	59,13	63,67	67,88	71,64	75,08	79,01	82,39
530	58,82	63,70	68,06	71,92	75,37	78,45	81,23	84,29	86,94
540	70,81	74,49	77,94	80,72	83,26	85,45	87,43	89,56	91,36
550	84,45	86,57	88,52	90,04	91,49	92,68	93,71	94,84	195,69
560	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
570	117,4	114,5	112,3	110,4	108,8	107,4	106,3	105,1	104,0
580	137,1	130,5	125,4	121,2	117,9	115,1	112,7	110,2	108,0
590	158,9	147,7	139,3	132,6	127,1	122,7	119,0	115,1	111,8
600	182,9	166,3	153,9	144,2	136,6	130,4	125,3	119,9	115,4
610	209,5	186,3	169,5	156,4	146,3	138,1	131,5	124,6	118,9
620	238,5	207,7	185,5	168,9	156,1	145,8	137,5	129,0	122,1
630	270,0	230,2	202,4	811,7	165,9	153,5	143,4	133,3	125,2
640	303,9	254,3	220,0	194,7	175,9	161,1	149,3	137,6	128,2
650	340,7	279,4	238,2	208,1	185,9	168,6	155,0	141,6	130,9
660	380,2	306,0	256,9	221,8	195,7	176,1	160,5	145,4	133,5
670	422,2	334,0	276,0	235,5	205,8	183,2	166,0	149,1	135,9
680	467,0	362,9	295,7	249,3	215,6	190,5	171,2	152,6	138,1
690	514,6	393,1	316,2	263,1	225,6	197,5	176,3	155,8	140,1
700	564,8	424,7	336,8	277,2	235,3	204,4	181,2	158,8	142,0
710	618,0	456,8	357,6	291,1	244,9	211,3	185,8	161,8	143,6
720	672,9	490,1	378,6	305,2	254,4	217,7	190,1	164,4	145,1

Таблица 2. *Технические характеристики наиболее распространенных фотоумножителей*

Тип фотоумножителя	Область спектральной чувствительности, нм	Максимум спектральной чувствительности, нм	Спектральная характеристика фотокатода	Интегральная чувствительность фотокатода, мкА/лм	Диаметр или площадь фотокатода, мм	Анодная чувствительность, А/лм		Напряжение питания, В		Темновой ток, $\times 10^{-8}$ А		Порог чувствительности, лм	Количество каскадов усиления	Диаметр, мм	Длина, мм
						1	2	1	2	1	2				
ФЭУ-11	330—650	440±30	с—4	50	45	5	—	1700	—	80	—	—	12	52	179
ФЭУ-12А	330—750	470—510	с—5	50	45	5	—	1700	—	80	—	—	12	52	179
ФЭУ-13	330—650	440±30	с—4	60	45	6	—	1700	—	40	—	—	12	52	129
ФЭУ-14	330—750	470—510	с—5	60	45	6	—	1700	—	40	—	—	12	52	129
ФЭУ-15А	330—750	470—510	с—5	40	20	30	—	1700	—	10	—	—	12	34,5	113
ФЭУ-16А	330—700	440±30	с—5	40	20	30	—	1700	—	6	—	—	12	34,5	113
ФЭУ-17А	300—600	380—420	с—6	20	16×5	10	1000	900	1400	0,3	30	$1 \cdot 10^{-11}$	13	48,5	181
ФЭУ-18А	220—600	340—400	с—3	20	16×5	10	1000	900	1400	0,3	30	$1 \cdot 10^{-11}$	13	48,5	181
ФЭУ-19А	300—600	380—420	с—6	15—20	34	100	1000	1100	1400	5	50	—	13	48,5	200
ФЭУ-20	300—600	380—420	с—6	20—30	10×5	1—5	—	900	—	0,8	—	$1,1 \cdot 10^{-11}$	8	34	95
ФЭУ-22	400—1000	800±100	с—1	8	16×5	1	—	1300	—	1	—	—	13	48,5	181
ФЭУ-26	320—600	380—420	с—6	20	5×2	1	—	850	—	5	—	$5 \cdot 10^{-11}$	7	22,5	67
ФЭУ-27	320—750	480—520	с—7	30	25	1	100	1100	2000	0,5	—	$6,7 \cdot 10^{-12}$	11	29,5	105
ФЭУ-28	400—1100	650—850	с—1	15	25	1	10	1300	1800	20	200	$5 \cdot 10^{-10}$	11	34	122
ФЭУ-29	300—600	390	с—6	30	34	10	1000	1400	2300	3	300	—	13	48,5	200
ФЭУ-31А	300—600	380—420	с—6	20	18	1	10	850	1300	—	50	$1,1 \cdot 10^{-11}$	8	22,5	79
ФЭУ-38	300—820	400—440	с—11	100	34	1	100	1100	1600	0,2	3	$2 \cdot 10^{-11}$	13	48,5	200
ФЭУ-39	160—600	380—420	с—15	25	34	10	100	1200	1700	0,3	30	—	13	48,5	178
ФЭУ-51	300—820	420±20	с—11	60	25	10	100	1600	2300	—	30	$2 \cdot 10^{-12}$	11	34	110
ФЭУ-53	250—650	390—460	с—4	25	45	25	2000	1800	2500	10	—	—	14	51	120
ФЭУ-60	300—600	390±50	с—6	20	10	30	—	1600	—	3	—	—	10	15	70
ФЭУ-62	400—1200	800±100	с—1	15	10	1	—	1300	—	6	—	$1 \cdot 10^{-10}$	11	34	95
ФЭУ-64	300—600	380—420	с—6	25	10	100	1000	1200	1500	—	5	$5 \cdot 10^{-13}$	11	48,5	175
ФЭУ-67А	300—600	380—420	с—6	40	10	3	—	1050	—	0,3	—	$2 \cdot 10^{-12}$	8	22,5	79
ФЭУ-68	300—820	440±30	с—11	60	10	1	—	1400	—	1	—	—	10	15	75
ФЭУ-79	300—830	400—440	с—11	100—200	6	100	1000	1600	1900	0,1	1,5	$1,9 \cdot 10^{-13}$	11	48,5	175
ФЭУ-93	330—650	380—480	с—4	30—50	40	10	100	1500	2000	0,1	0,3	—	12	52	110
M12FS 35	335—700	450	s—11	50	33	100	—	1400	—	0,1	—	$5 \cdot 10^{-11}$	12	37	124
M12FQS 35	220—700	450	s—13	50	33	100	—	1400	—	0,1	—	$5 \cdot 10^{-11}$	12	37	124
M12F 35	335—1400	800	s—1	15	33	100	—	1400	—	100	—	—	12	37	124
61РК 412	350—650	—	—	35—90	42	10	—	1400	—	3	—	—	10	51	120
61РК 441	350—650	—	—	30—60	30	10	—	1100	—	0,5	—	—	10	58	120
61РК 413	350—800	—	—	80—190	42	10	—	1400	—	5	—	—	10	51	120

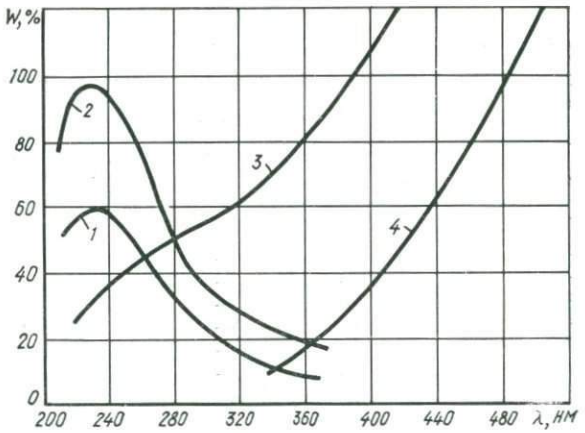


Рис. 1. Относительное распределение энергии излучения по спектру ламп:

1 — водородной, *2* — дейтериевой, *3* — ксеноновой, *4* — накаливания.

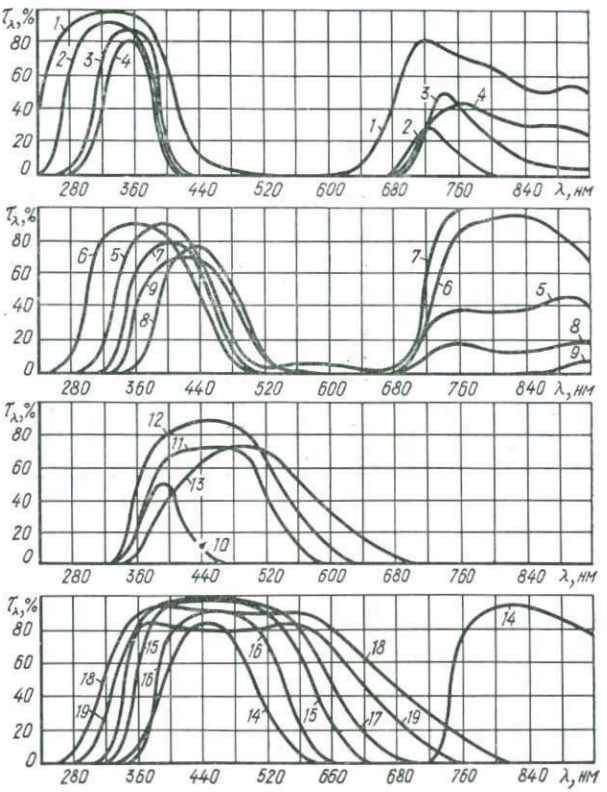


Рис. 2. Кривые пропускания избирательных светофильтров:

1 — УФС1, *2* — УФС2, *3* — УФС6, *4* — УФС3, *5* — ФС1, *6* — ФС6, *7* — СС4, *8* — СС5, *9* — СС8, *10* — СС14, *11* — СЗС5, *12* — СЗС7, *13* — СЗС8, *14* — СЗС20, *15* — СЗС21, *16* — СЗС22, *17* — СЗС23, *18* — СЗС24, *19* — СЗС25.

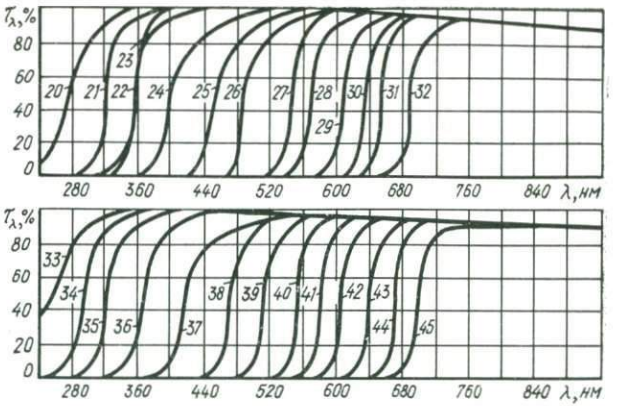


Рис. 3. Кривые пропускания заграждающих светофильтров:

20 — БС5, *21* — БС5, *22* — БС7, *23* — БС10, *24* — ЖС10, *25* — ЖС12, *26* — ЖС17, *27* — ОС11, *28* — ОС13, *29* — КС10, *30* — КС13, *31* — КС15, *32* — КС18, *33* — БС12, *34* — БС4, *35* — БС6, *36* — БС8, *37* — ЖС11, *38* — ЖС16, *39* — ЖС18, *40* — ОС12, *41* — ОС14, *42* — КС11, *43* — КС14, *44* — КС17, *45* — КС19.

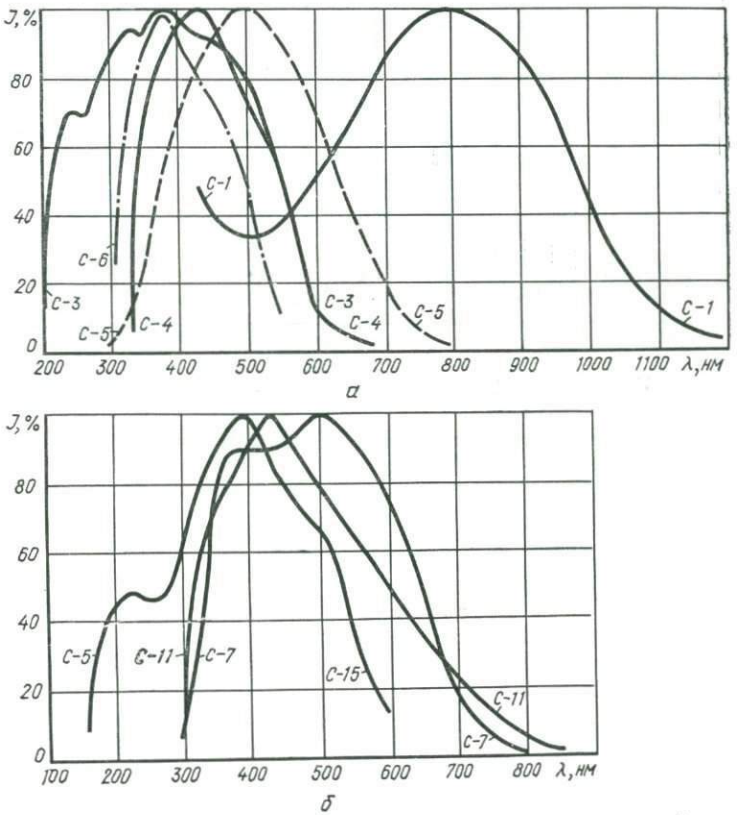


Рис. 4. Спектральные характеристики чувствительности фотокатодов.

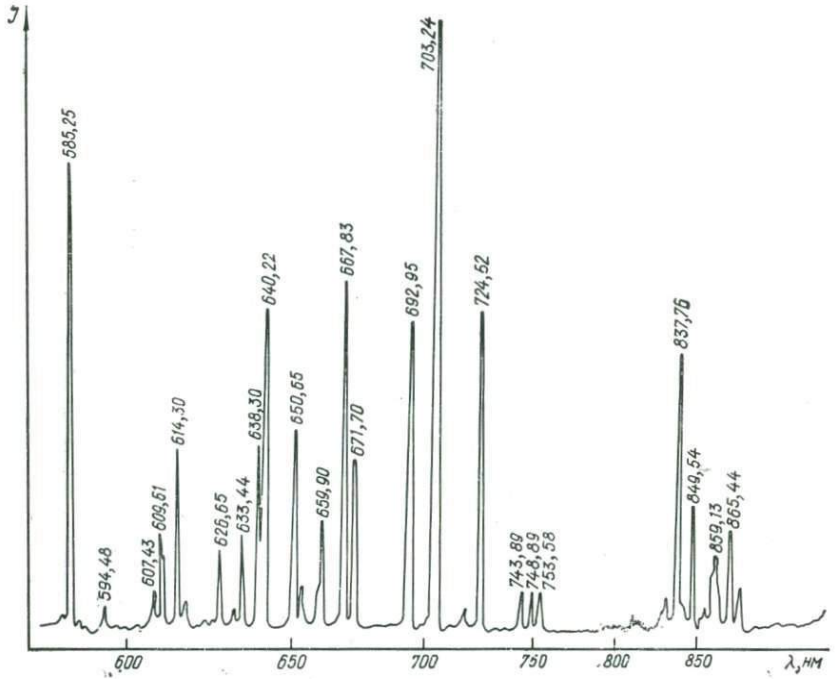


Рис. 5. Спектр излучения неоновой лампы МН-8.

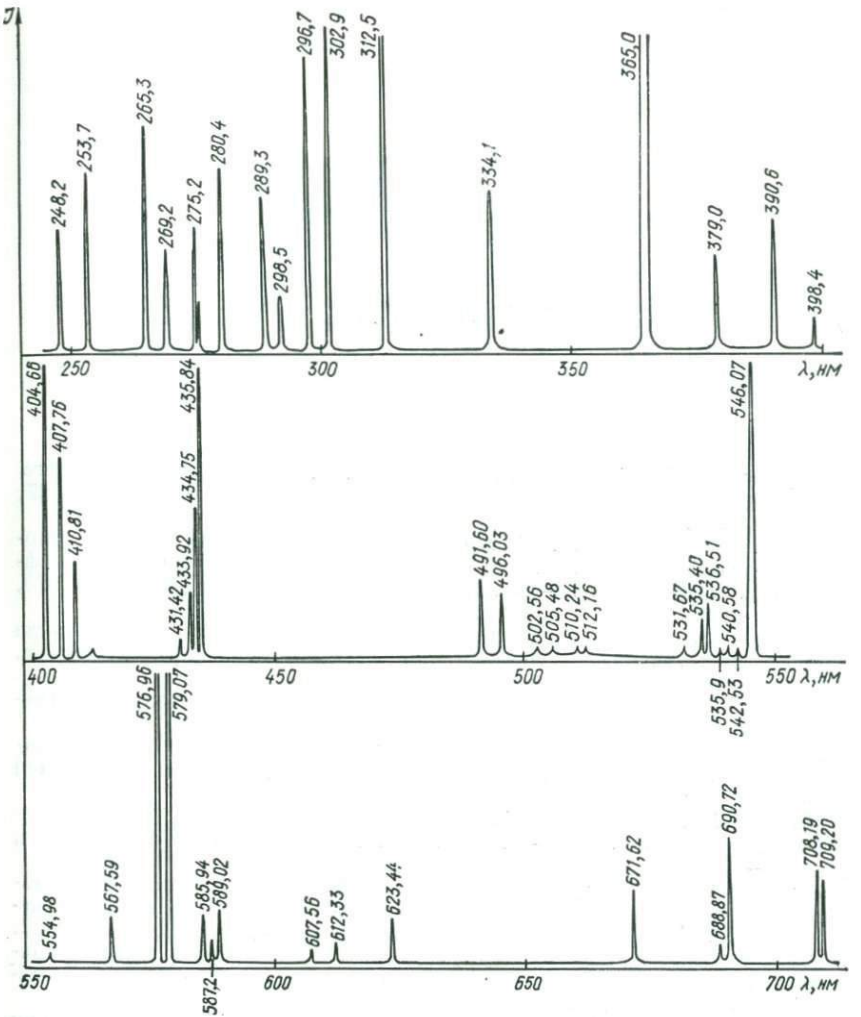


Рис. 6. Спектр излучения ртутной лампы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамова И. Н., Абрамов А. П., Толстой Н. А.* Сечение возбужденного поглощения ураниловых ионов.— Оптика и спектроскопия, 1969, **27**, вып. 3, с. 540—542.
2. *Аваева И. Г., Гейгерова Л. С., Кравченко В. Б.* Электронные и электронно-колебательные спектры ионов Eu^{3+} в щелочноземельных и двойных вольфраматах и молибдатах.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1975, с. 305—308.
3. *Авармаа Р. А.* Синглет-триплетные переходы в примесной молекуле при низких температурах.— Изв. АН СССР, 1972, **36**, Сер. физ., № 5, с. 1066—1069.
4. *Адирович Э. И.* Некоторые вопросы люминесценции кристаллов. М., Гостехиздат, 1956. 350 с.
5. *Азаров В. В., Щербина Е. В.* Об эффективности возбуждения рентгенолюминесценции ионов РЗЭ в монокристаллах LaF_3.— Журн. прикладной спектроскопии, 1972, **17**, вып. 3, с. 519—521.
6. *Алимов Ш. А., Носенко Б. М., Шанин Г. И.* О роли парамагнитных дефектов на основе $CaSO_4$.— Науч. труды Ташк. ун-та, 1971, вып. 393, с. 58—79.
7. *Алиханова З. М., Золин В. Ф., Розман С. И.* и др. О механизме проявления внутренних колебаний лигандов в спектрах люминесценции соединений уранила.— Оптика и спектроскопия, 1971, **31**, вып. 2, с. 325—327.
8. *Альтшулер Н. С., Еремин М. В., Лукс Р. К., Столов А. Л.* Анализ кубических центров MeF_2—Dy по спектрам люминесценции.— Физика твердого тела, 1969, **11**, № 12, с. 3484—3489.
9. *Альтшулер Н. С., Кораблев С. Л., Столов А. Л.* Спектры люминесценции кристаллов типа перовскита, активированных редкоземельными ионами.— В кн.: Состав, структура и свойства минералов. Казань, 1973, с. 46—56.
10. *Антонов-Романовский В. В.* Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., «Наука», 1966. 324 с.
11. *Арапова Э. Я.* Свечение самоактивированного цинксульфидного сублиматфосфора.— Оптика и спектроскопия, 1962, **13**, вып. 3, с. 416—420.
12. *Архангельская В. А.* Термолюминесценция активированных монокристаллов CaF_2, SrF_2, BaF_2.— Оптика и спектроскопия, 1964, **16**, вып. 4, с. 628—637.
13. *Архангельская В. А.* Центры захвата в монокристаллах фторидов Ca, Sr и Ba, активированных редкоземельными элементами.— Изв. АН СССР, 1965, **29**. Сер. физ., № 3, с. 454—459.
14. *Архангельская В. А.* Центры окраски в кристаллах типа флюорита, активированных редкоземельными элементами.—В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1970, с. 143—152.

15. *Архангельская В. А.* Термообесцвечивание субстрактивной окраски кристаллов типа флюорита, обусловленной двухвалентными редкими землями.— Оптика и спектроскопия, 1965, **18**, вып. 1, с. 92—97.
16. *Архангельская В. А., Киселева М. Н.* О радиохимическом восстановлении кристаллов $MeF_2 : RFe^{3+}$.— Физика твердого тела, 1967, **9**, № 12, с. 3523—3526.
17. *Архангельская В. А., Киселева М. Н.* О механизме переноса электрона при изменении валентности редкоземельных активаторных центров в MeF_2.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1970, с. 164—167.
18. *Бадалов С. Т., Волков Ю. А., Туресебеков А.* О термолюминесценции ангидритов.— В кн.: Геология и рудоносность Узбекистана. Ташкент, 1971, с. 128—135.
19. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов. М., «Мир», 1964. 360 с.
20. *Барабанов В. Ф., Гончаров Г. Н.* К вопросу о зависимости спектров люминесценции флюорита от его генезиса.— ДАН СССР, 1967, **173**, № 6, с. 1408—1410.
21. *Барсанов Г. П., Щевелева В. А.* Материалы по изучению люминесценции минералов.— Труды Мин. музея, 1952, вып. 4, с. 5—31; 1953, вып. 5, с. 7—18; 1954, вып. 6, с. 29—48; 1955, вып. 7, с. 3—11.
22. *Батыгов С. Х., Осико В. В.* Термовысвечивание γ-облученных кристаллов CaF_2—Dy и CaF_2—Dy, Ce.— Изв. АН СССР, 1968, **32**, Сер. физ., № 1, с. 8—14.
23. *Батыгов С. Х.* Процессы окисления — восстановления в γ-облученных кристаллах CaF_2 — TR^{3+}.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1970, с. 167—170.
24. *Батыгов С. Х., Микаэлян Р. Г., Осико В. В. и др.* О влиянии примесей на оптические свойства лазерных кристаллов CaF_2 — Dy^{3+}.— Изв. АН СССР, 1967, **3**. Неорганические материалы, № 5, с. 760—767.
25. *Батыгов С. Х.* Электронно-дырочные процессы в кристаллах CaF_2, активированных редкоземельными ионами.— В кн.: Спектроскопия лазерных кристаллов с ионной структурой. М., 1972, с. 131—148.
26. *Бахтин А. И., Мошонкин В. П.* Люминесценция апатитов.— В кн.: Физика минералов. Вып. 3. Казань, 1971, с. 60—66.
27. *Бахтин А. И., Мошонкин В. П.* Люминесценция ионов Nd^{3+} в природных апатитах.— В кн.: Состав, структура и свойства минералов. Казань, 1973, с. 109—113.
28. *Бахтин А. И., Хасанов Р. А., Винокуров В. М.* ЭПР и оптические спектры поглощения некоторых дефектных центров в баритах и целестинах.— В кн.: Состав, структура и свойства минералов. Казань, 1973, с. 84—90.
29. *Бацанов С. С., Кобец Л. И., Казаков В. П.* Ультрафиолетовые спектры поглощения и спектры люминесценции кристаллов CaF_2-Tb.— Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим., 1967, вып. 4, № 9, с. 14—16.
30. *Белометных В. И., Бурков В. И., Казель В. А. и др.* Закономерности проявления молекулярных колебаний в спектрах люминесценции оксалатофторидных соединений уранила.— Журн. прикладной спектроскопии, 1974, **20**, вып. 5, с. 814—818.
31. *Белый М. У., Кумеский В. Р., Кушниренко М. Я.* Спектроскопические свойства стеклообразных растворов с примесью молекулярных анионов.— Оптика и спектроскопия, 1973, **34**, вып. 1, с. 91—100.
32. *Берсукер И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., «Химия», 1971. 352 с.
33. *Бершов Л. В., Самойлович М. И., Лушников В. Т., Андрусенко Н. И.* О природе розовой окраски кальцита. — Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1968, ч. 97, № 3, с. 357—360.
34. *Бершов Л. В., Мартиросян В. О., Марфунин А. С., Платонов А. Н., Таращан А. Н.* Центры окраски в литиевом турмалине (эльбаните).— Кристаллография, 1968, **13**, № 4, с. 730—732.
35. *Бершов Л. В., Самойлович М. И., Таращан А. Н., Лушников В. Г.* Электронно-дырочные центры в природных и синтетических кальцитах с примесью фосфора.— Журн. структурной химии, 1968, **9**, № 2, с. 309—311.

36. *Бершов Л. В., Таращан А. Н., Самойлович М. И., Мартиросян В. О.* Исследование методом ЭПР и люминесценции неорганических радикалов в природных сульфатах кальция.— В кн.: Строение молекул и квантовая химия. К., 1970, с. 81—85.
37. *Бершов Л. В.* Экспериментальное исследование радиационных электронно-дырочных центров в минералах. Автореф. докт. дис., М., 1972, 54 с.
38. *Бирман Дж.* Теория центров и процессов люминесценции в соединениях A^2B^6 типа ZnS.— В кн.: Физика минералов. М., 1971, с. 52—77.
39. *Блохинцев Д. И.* Современное состояние теории фосфоресценции.— Изв. АН СССР, 1945, **9**. Сер. физ., № 4—5, с. 391—401.
40. *Богословский М. Г., Савицкая П. В., Соломкина С. Р.* Люминесцирующие минералы.— Сов. геология, 1938, **8**, № 10, с. 99—100.
41. *Бодруг С. Н., Валяшко Е. Г., Медникова В. Н. и др.* *f-f*-Переходы в спектрах кристаллов $KMgF_3$, $NaMgF_3$, активированных Eu^{2+}.— Оптика и спектроскопия, 1973, **34**, вып. 2, с. 312—314.
42. *Бокий Г. Б., Кравченко В. Б.* Кристаллохимические проблемы активации.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1973, с. 7—15.
43. *Бокша О. Н., Грум-Гржимайло С. В.* Об определении валентности и координации иона Mn^{2+} в кристаллах по оптическим спектрам.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1970, с. 313—320.
44. *Бонч-Бруевич А. М., Тищенко А. М., Феофилов П. П.* Длительность люминесценции центров окраски в ионных кристаллах.— Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, вып. 1, с. 136—140.
45. *Бундель А. А., Вишняков А. В., Галактионов С. С. и др.* О влиянии препаративных условий на формирование электронных ловушек в люминофорах на основе ZnS и ZnO и влиянии предраспадных явлений в твердых растворах Cu_2S в ZnS на их люминесценцию.— Изв. АН СССР, 1966, **30**. Сер. физ., № 4, с. 637—643.
46. *Бундель А. А., Русанова А. Н., Яковлева Е. В.* Влияние железа на свойства цинк-сульфидных люминофоров.— Изв. АН СССР, 1945, **9**. Сер. физ. № 4—5, с. 543—545.
47. *Бурков В. И., Кизель В. А., Красилов Ю. А. и др.* Связь свойств люминесценции и гиротропии ураниловых соединений с их структурой.— Изв. АН СССР, 1970, **34** . Сер. физ., № 3, с. 572—575.
48. *Бурьянова Е. З.* Определитель минералов урана и тория. М., «Недра», 1972. 51 с.
49. *Бьюб Ф.* Фотопроводимость твердых тел. М., «Мир», 1962. 430 с.
50. *Быковский П. И., Писаренко В. Ф.* Люминесценция двухвалентного самария в сульфатах щелочноземельных металлов.— В кн.: Люминесценция лантанидов в ионных кристаллах. Краснодар, 1969, с. 47—65.
51. *Вавилов С. И.* Микроструктура света. М., Изд-во АН СССР, 1950. 198 с.
52. *Василькова Н. Н., Соломкина Н. Г.* Типоморфные особенности флюорита и кварца. М., «Недра», 1965. 134 с.
53. *Василькова Н. Н., Горобец В. С.* Люминесценция и ее применение в минералогии.— В кн.: Современные методы минералогического исследования. М., 1969, с. 221—225.
54. *Василькова Н. Н., Кукушкина О. А.* Состав, свойства и условия образования флюорита из месторождений, связанных с гранитоидами.— Геохимия, 1973, № 5, с. 689—700.
55. *Вахидов Ш. А., Каипов Б., Тавмунский Г. А.* Свечение кристаллов CaF_2 — TRF_3 в поле γ-лучей Co^{60}.— Оптика и спектроскопия, 1970, **28**, вып. 5, с. 949—954.
56. *Вахидов Ш. Х., Каипов Б.* Радиационно-стимулированные явления в кристаллах CaF_2 и CdF_2, активированных ионами редких земель.— В кн.: Радиационные эффекты в монокристаллах. Ташкент, 1973, с. 152—169.
57. *Винокуров Л. А., Левшин В. Л.* Исследование затухания люминесценции фосфоресцирующих веществ, активированных органическими активаторами.— ДАН СССР, 1936, **2**, с. 133—137.

58. *Винокуров В. М.* ЭПР-спектроскопия и изоморфизм в минералах.— В кн.: Проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., 1971, с. 172—181.
59. *Винокуров В. М., Гайнулина Н. М., Низамутдинов Н. М., Краснобаев А. А.* Об особенностях распределения примесных ионов Fe^{3+} в монокристаллах циркона из кимберлитов трубки «Мир».— Геохимия, 1972, № 11, с. 1402—1405.
60. *Витулис Э. С., Пензина Э. Э.* Спектры возбуждения и свечения якутских алмазов.— Оптика и спектроскопия, 1965, **18**, вып. 3, с. 446—449.
61. *Володько Л. В., Комяк А. И., Слепцов Л. Е.* Абсорбционные спектры и возможная классификация электронных состояний ураниловых соединений.— Оптика и спектроскопия, 1967, **23**, вып. 5, с. 730—736.
62. *Воронов Ю. В.* Ультрафиолетовая люминесценция сульфида цинка при электронном и оптическом возбуждении.— Труды ФИ АН СССР, 1973, **68**, с. 3—94.
63. *Воронько Ю. К., Денкер Б. И., Осико В. В.* Рентгенолюминесценция кристаллов CaF_2 — TR^{3+}.— Физика твердого тела, 1971, **13**, № 8, с. 2133—2137.
64. *Воронько Ю. К., Осико В. В., Прохоров А. М., Щербаков И. А.* Некоторые вопросы спектроскопии лазерных кристаллов с ионной структурой.— Труды ФИ АН СССР, 1972, **60**, с. 3—31.
65. *Гаевой Г. М., Дружинин А. Н., Кизель В. А. и др.* Особенности люминесценции кристаллических фосфатных и арсенатных соединений уранила.— Изв. АН СССР, 1971, **7**. Неорганические материалы, № 2, с. 255—262.
66. *Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С.* Спектры люминесценции европия. М., «Наука», 1964, 195 с.
67. *Герлих П., Каррас Х., Кетитц Г., Леман Р.* Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. М., «Наука», 1966. 207 с.
68. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М., Изд-во иностр. лит., 1949. 410 с.
69. *Гильфанов Ф. З., Лукс Р. К., Столов А. Л.* Возбуждение центров с нелокальной компенсацией заряда в системе MeF_2—TR^{3+}.— Физика твердого тела, 1969, **11**, № 9, с. 2502—2505.
70. *Гомон Г. О.* Алмазы. М., «Машиностроение», 1966. 147 с.
71. *Горобец Б. С.* О люминесценции фторапатита, активированного редкоземельными элементами.— Оптика и спектроскопия, 1968, **25**, вып. 1, с. 292—294.
72. *Горобец Б. С., Сидоренко Г. А.* Люминесценция вторичных минералов урана при низкой температуре.— Атомная энергия, 1974, **36**, вып. 1, с. 6—13.
73. *Горобец Б. С.* Явление реабсорбции люминесцентного свечения в минералах, связанное с примесью неодима.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1975, **104**, вып. 3, с. 357—359.
74. *Горобец Б. С., Научитель М. А.* Фотолюминесценция минералов группы шеелита.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 9. К., 1975, с. 98—105.
75. *Горобец Б. С., Портнов А. М.* О центрах зеленой люминесценции в кремнях, халцедонах и аллофанах из палеозойских отложений Русской платформы.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1973, **102**, № 3, с. 357—360.
76. *Гречушников Б. Н., Корягин В. Ф.* Фоточувствительные парамагнитные центры в кристаллах кальцита.— Кристаллография, 1970, **15**, вып. 5, с. 985—987.
77. *Грум-Гржимайло С. В., Толстихина К. И., Рудницкая Е. С.* Об исследовании люминесценции минералов.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1955, **84**, № 4, с. 445—449.
78. *Гурвич А. М.* Развитие представлений о химической природе центров свечения цинк-сульфидных люминофоров.— Успехи химии, 1966, **35**, вып. 8, с. 1495—1526.

79. *Гурвич А. М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., «Высш. школа», 1971. 336 с.
80. *Гурвич А. М., Ильмас Э. Р., Савихина Т. И., Томбак М. И.* Исследование электронных процессов, происходящих при возбуждении стационарной люминесценции и фосфоресценции вольфрамата кальция.— Журн. прикладной спектроскопии, 1971, **14**, № 6, с. 1027—1032.
81. *Гурвич А. М., Михалев А. А., Томбак М. К.* Люминесценция самоактивированных кислородсодержащих соединений переходных элементов типа $CaWO_4$.— В кн.: Материалы междунар. конф. по люминесценции. Л., 1972, с. 191—192.
82. *Гуров Е. П., Гурова Е. П.* О некоторых особенностях спектров термолюминесценции флюоритов.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 4. К., 1970, с. 78—81.
83. *Даниэльс Ф., Бойд Ч., Саундерс Д.* Термолюминесценция как средство научного исследования.— Успехи физ. наук, 1953, **51**, вып. 2, с. 271—286.
84. *Денисенко Г. И., Пионтковская М. А., Нейморк И. Е.* Люминесценция цеолитной воды.— В кн.: Строение молекул и квантовая химия. К., 1970, с. 92—95.
85. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 5. М., «Мир», 1966. 408 с.
86. *Добролюбская Т. С.* Люминесцентные методы определения урана. М., «Наука», 1968. 96 с.
87. *Дяткина М. Е., Михайлов Ю. Н.* Строение уранила и его аналогов.— Журн. структурной химии, 1962, **3**, № 6, с. 724—747.
88. *Дяткина М. Е.* Основы теории молекулярных орбиталей. М., «Наука», 1975. 191 с.
89. *Ежик И. И.* ИК-люминесценция *F*-центров в рентгенизированных кристаллах флюорита.— Оптика и спектроскопия, 1962, **12**, с. 92—94.
90. *Ельяшевич М. А.* Спектры редких земель. М., Гостехиздат, 1953. 456 с.
91. *Еременко Г. К.* Новая электронно-колебательная серия в спектре люминесценции природного алмаза.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 5. К., 1971, с. 82—84.
92. *Жаботинский М. Е., Рудницкий Ю. П., Цапкин В. В., Эллерт Г. В.* Передача возбуждения от кристаллической решетки к ионам редких земель.— Журн. экспер. и теор. физики, 1965, **49**, вып. 6, с. 12—19.
93. *Жаботинский М. Е., Изынеев А. А., Краевский С. Л. и др.* Роль обменного взаимодействия в переносе энергии между Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} и UO_2^{2+}.— Оптика и спектроскопия, 1972, **32**, вып. 4, с. 758—763.
94. *Зазубович С. Г.* Поляризованная люминесценция ртутеподобных центров в кубических кристаллах.— Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР, 1964, № 28, с. 20—38.
95. *Закономерности* распределения примесных центров в ионных кристаллах. Вып. 2. М., Изд. ВИМСа, 1971. 88 с.
96. *Зверева Г. А., Макаров В. П.* Об оптическом спектре кристалла CaF_2 — Sm^{2+}.— Физика твердого тела, 1967, **9**, вып. 10, с. 2994—2995.
97. *Золотков В. Д., Скреблюков А. Е., Морозова Т. И. и др.* Центры окраски в галофосфатных люминофорах.— Изв. АН СССР, 1974, **38**. Сер физ., № 6, с. 1164—1166.
98. *Ильин В. Е., Юрьева О. П., Соболев Е. В.* Спектры возбуждения и поглощения центра *S*1 кристаллов природного алмаза.— Журн. прикладной спектроскопии, 1971, **14**, № 1, с. 158—160.
99. *Иоффе В. А., Янчевская И. С.* Исследование термолюминесценции и ЭПР облученных алюмосиликатов.—Оптика и спектроскопия, 1967, **23**, вып.3, с. 494—496.
100. *Казанский С. А., Рыскин А. И.* Фотоперенос дырок с ионов Ni^{2+} на ионы Cu^{+} в кристалле ZnS-Ni, Cu.—Оптика и спектроскопия, 1972, **33**, вып.2, с. 273—283.
101. *Калдер К. А., Малышева А. Ф.* Экситонные и электронно-дырочные про-

цессы в кристаллофосфорах на основе CaF_2 и SrF_2.—Оптика и спектроскопия, 1971, **31**, вып. 2, с. 252—258.
102. *Каминский А. А.* Лазерные кристаллы. М., «Наука», 1975. 256 с.
103. *Кан З. М.* О термолюминесцентных свойствах германиеносных сфалеритов.— Изв. вузов. Сер. Геология и разведка, 1971, № 3, с. 61—63.
104. *Каплянский А. А., Москвин Н. А.* Пьезоспектроскопическое исследование центров люминесценции кристаллов щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном.—Оптика и спектроскопия, 1963, **14**, вып. 5, с. 676—686.
105. *Каплянский А. А., Медведев В. Н., Феофилов П. П.* Спектры трехвалентных ионов церия в кристаллах щелочноземельных фторидов.—Оптика и спектроскопия, 1963, **14**, вып. 5, с. 664—675.
106. *Карисс Я. Э., Толстой М. Н., Феофилов П. П.* О люминесценции и поглощении трехвалентного неодима в кристаллах типа флюорита.—Оптика и спектроскопия, 1965, **18**, вып. 3, с. 440—445.
107. *Кац М. Л.* Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочногалоидных соединений. Изд-во Сарат. ун-та, 1960. 271 с.
108. *Кизель В. А., Красилов Ю. И., Бурков В. И. и др.* О гиротропии кубических кристаллов уранильных соединений.—Оптика и спектроскопия, 1969, **27**, вып. 4, с. 635—642.
109. *Кизель В. А., Красилов Ю. И., Бурков В. И. и др.* О природе спектров люминесценции соединений уранила.— Изв. АН СССР, 1972, **36**. Сер. физ., № 5, с. 1034—1036.
110. *Комов И. Л., Николенко В. Л., Никитин А. В.* Термолюминесценция природных кристаллов кварца.— Изв. АН СССР, 1971. Сер. геол., № 4, с. 88—93.
111. *Комов И. Л., Хетчиков Л. Н.* Термолюминесценция природного кварца.— В кн.: Физические исследования кварца. М., 1975, с. 57—62.
112. *Комовский Г. Ф., Ложникова О. Н.* Люминесцентный анализ при изучении руд и минералов. М., Госгеолтехиздат, 1954. 92 с.
113. *Комовский Г. Ф., Ложникова О. Н., Никольский В. С.* Термолюминесценция минералов.—Изв. АН СССР, 1957, **21**. Сер. физ., № 5, с. 711—714.
114. *Комовский Г. Ф., Ложникова О. Н.* Опыт определения относительного возраста гранитоидов термолюминесцентным методом.—Изв. АН СССР, 1959. Сер. геол., № 11, с. 101—104.
115. *Комплексные* соединения урана. М., «Наука», 1965. 491 с.
116. *Комяк А. И., Севченко А. Н., Сидоренко М. М.* Спектры люминесценции и поглощения кристаллов хлоридов уранила в поляризованном свете.— Изв. АН СССР, 1970, **34**. Сер. физ., № 3, с. 576—581.
117. *Комяк А. И., Слепцов С. Е., Витковский Г. П.* Спектр поляризованной люминесценции кристалла рубидийуранилнитрата при температуре жидкого гелия.— Журн. прикладной спектроскопии, 1973, **18**, № 3, с. 410—415.
118. *Кононов О. В.* Природа и структурные типы центров стационарной люминесценции шеелита.—Журн. прикладной спектроскопии, 1975, **21**, вып. 4, с. 644—648.
119. *Кононов О. В.* Нестехиометричность состава и люминесценция шеелита.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 9. К., 1975, с. 105—108.
120. *Корнетова В. А., Васильева З. О.* О розовом апатите из пегматитовой линзы.— Труды Мин. музея, 1961, вып. 11, с. 163—166.
121. *Константинова-Шлезингер М. А.* Зависимость люминесцентных свойств люминофоров от их кристаллохимической и физико-химической природы.— Изв. АН СССР, 1942. Сер. физ., № 4, с. 520—524.
122. *Константинова-Шлезингер М. А.* Люминесцентный анализ. М., Физматгиз, 1961. 400 с.
123. *Константинова-Шлезингер М. А.* Факторы, определяющие различие спектров люминесценции Mn^{2+} в кристаллофосфорах.— Изв. АН СССР, 1966, **30**. Сер. физ., № 4, с. 707—712.

124. *Кордюков Н. И., Шульгин Б. Б. , Гаврилов Ф. Ф. и др.* Люминесценция ортованадатов $NaMoVO_4$.—Изв. вузов. Сер. Физика, 1973, № 3, с. 89—93.
125. *Корниенко Л. С., Рыбалтовский А. О.* Парамагнитный резонанс редкоземельных ионов в радиационно-окрашенных кристаллах флюорита.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1975, с. 204—213.
126. *Корсунский М. И., Осипов А. Н.* К вопросу о долгих ловушках аморфного селена.—Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат., № 2, 1966, с. 83—92; № 2, 1969, с. 67—70.
127. *Красильщикова О. А., Куц В. П.* Спектры люминесценции акцессорных флюоритов из кристаллических пород Приазовья.—В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 3. К., 1969, с. 36—42.
128. *Красильщикова О. А., Поваренных А. С.* Связь спектров люминесценции флюорита с его минералого-геохимическими особенностями.—Геол. журн., 1970, **130**, вып. 5, с. 29—39.
129. *Краснобаев А. А.* О термолюминесценции цирконов.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1964, ч. 93, вып. 6, с. 713—720.
130. *Кристофель Н. Н.* Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., «Наука», 1974. 336 с.
131. *Кюри Д.* Люминесценция кристаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1961. 199 с.
132. *Лаверов Н. П., Таращан А. Н., Власов Б. П., Пудан Г. Ф.* О возможности определения относительного возраста гранитоидов термолюминесцентным методом.— Геология рудных месторождений, 1961, № 6, с. 91—101.
133. *Лапшин А. И.* О спектролюминесцентных свойствах ионов Eu^{2+} с различным координационным окружением в ионных кристаллах.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1973, с. 199—201.
134. *Леонов Ю. С.* Люминофор $3MgO \cdot B_2O_3$ (Ce, Sm) со свечением, сенсибилизированным Ce^{4+}.— Журн. прикладной спектроскопии, 1965, **2**, вып. 5, с. 434—439.
135. *Левшин В. Л., Аленцев М. Н.* Опыт внедрения количественных методов исследования в люминесцентный анализ минералов.— Труды МГРИ, 1936, **1**, с. 207—213.
136. *Левшин В. Л., Тугаринов В. Н.* Происхождение излучения большой и малой длительности в фосфорах с органическими активаторами.— ДАН СССР, 1940, **28**, с. 114—118.
137. *Левшин В. Л.* Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М., Гостехиздат, 1951. 456 с.
138. *Ловиковский Х., Холуй Ф.* Люминесценция фенакита.— В кн.: Физика минералов. М., 1971, с. 22—32.
139. *Ловиковский Х., Уилсон Р., Холуй Ф.* Исследование дырочных центров в фенаките методом ЭПР.— В кн.: Физика минералов. М., 1971, с. 77—86.
140. *Лукьянович М. В.* Исследование центров свечения и химического состава некоторых разновидностей природных алмазов. Автореф. канд. дис. М., 1973. 122 с.
141. *Лунтер С. Г., Карапетян Г. О., Бокин Н. М., Юдин Д. М.* Изменение характера химических связей в стеклах, активированных двухвалентным марганцем.—Физика твердого тела, 1967, **9**, вып. 10, с. 2874—2881.
142. *Лущик Н. Е., Лущик Ч. Б.* О модели центров люминесценции в щелочногалоидных кристаллофосфорах.—Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР, 1957, № 6, с. 5—62.
143. *Лущик Ч. Б.* Исследование центров захвата в щелочногалоидных кристаллофосфорах.— Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР, 1955, № 3, с. 3—229.
144. *Лущик Ч. Б.* Физические процессы в люминесцирующих ионных кристаллах.— Изв. АН СССР, 1965, **29**. Сер. физ., № 1, с. 10—18.
145. *Лущик Ч. Б., Элангo М. А.* Экситонный механизм создания радиационных дефектов в ионных кристаллах.— В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Минск, 1970, с. 195—202.

146. *Люминесценция* лантаноидов в ионных кристаллах. Краснодар, Изд. Краснодарск. пед. ин-та, 1969. 70 с.
147. *Лысаков В. С., Сахну И. Э. Серебренников А. И., Солнцев В. П.* О природе центров захвата и свечения в кварце и нефелине.— ДАН СССР, 1969, **186**, № 1, с. 177—180.
148. *Мак Глин С., Азуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., «Мир», 1972. 371 с.
149. *Макагон В. М., Серебренников А. И., Афонина Г. Г.* Связь термолюминесценции барийсодержащих калиевых полевых шпатов с их составом и структурой.— Ежегодник Ин-та геохимии Сиб. отд -ния АН СССР, 1971. Новосибирск, 1972, с. 134—138.
150. *Максенков В. Г.* Термолюминесценция минералов и ее использование в геологии. Автореф. канд. дис., Свердловск, 1965. 242 с.
151. *Максенков В. Г., Бушляков И. Н., Земляниченко Ю. И.* Некоторые закономерности термовысвечивания породообразующих минералов из гранитоидов Верхнетурского — Верхнесетского мегантиклинория. — Труды И-та геологии и геохимии Уральск. науч. центра АН СССР, 1972, вып. 93, с. 217—220.
152. *Максимова Г. В., Соболь А. А.* Локальная компенсация заряда иона в кристаллах фторапатита.—Изв. АН СССР, 1972, 8. Неорганические материалы, № 6, с. 1077—1082.
153. *Марин Ю. Б., Архипович Е. Н.* Исследование закономерностей изменения термолюминесценции пород гранитоидных серий.—Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1971, ч. 100, вып. 5, с. 565—577.
154. *Марковский Л. Я., Перекман Ф. М., Петошина Л. Н.* Люминофоры. Л., «Химия», 1966. 234 с.
155. *Маркова Г. А., Шанов М. Ф.* Определение некоторых редкоземельных элементов в природном шеелите люминесцентным методом.—Труды Ин-та геологии Коми Фил. АН СССР, 1968, вып. 9, с. 163—169.
156. *Марфунин А. С.* Введение в физику минералов. М., «Недра», 1974. 324 с.
157. *Марфунин А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., «Недра», 1975. 327 с.
158. *Матяш И. В., Пионтковская М. А., Тарасевич Я. М., Тютюнник Р. С.* Протонная релаксация в цеолитной воде.—Журн. структурной химии, 1963, 4, с. 106—107.
159. *Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч.* Поиски месторождений урана. М., Госгеолтехиздат, 1957. 219 с.
160. *Минералы* Т. 1. М., «Наука», 1960. 616 с.
161. *Мокеева Г. А., Худолеева А. Г., Бокин Н. М. и др.* Люминесценция трехвалентного хрома в фосфатных и германатных стеклах.—В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1973, с. 308—312.
162. *Моргенштерн З. Л., Неуструев В. Б.* О квантовых потерях при возбуждении люминесценции рубина.—Изв. АН СССР, 1973, **37**. Сер. физ., № 3, с. 641—644.
163. *Моргенштерн З. Л., Неуструев В. Б.* Влияние электрического поля на поглощение и люминесценцию рубина.—В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1973, с. 291—296.
164. *Морозов А. М., Морозова Л. Г., Трофимов А. К., Феофилов П. П.* Спектральные и люминесцентные характеристики монокристаллов фторапатита, активированных редкоземельными ионами.— Оптика и спектроскопия, 1970, **29**, вып. 6, с. 1106—1118.
165. *Москвин А. В.* Катодолюминесценция. Ч. I, 1948. 383 с.; Ч. 2, 1949. 699 с.
166. *Новицкий Г. Г., Умрейко Д. С., Акимов А. Н., Никонович М. В.* Спектры люминесценции дейтерированных гидратов уранилнитратов.— Журн. прикладной спектроскопии, 1972, **17**, вып. 6, с. 1004—1008.
167. *Овсянкин В. В., Феофилов П. П.* Кооперативная люминесценция в кристаллах с редкоземельными активаторами.—В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1970, с. 135—143.

168. *Овчаренко В. К., Еременко Г. К.* Люминесценция циркона из пород Октябрьского щелочного массива.—В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 4. К., 1970, с. 58—62.
169. *Овчинников Л. Н., Максенков В. Г.* Об использовании термолюминесценции в геологии.— В кн.: Проблемы геохимии. М., 1965, с. 507—516.
170. *Овчинников Л. Н., Максенков В. Г.* Термолюминесценция минералов и факторы, влияющие на ее интенсивность.—В кн.: Труды I Уральского петрограф. совещ. Свердловск, 1963, с. 215—227.
171. *Оргел Л. Е.* Введение в химию переходных металлов. М., «Мир», 1964. 210 с.
172. *Осико В. В., Панасюк Е. Н.* Оптические свойства монокристаллов ZnS-Mn. — Оптика и спектроскопия, 1963, **1**, с. 239—244.
173. *Осико В. В.* Термодинамика оптических центров в кристаллах CaF_2—TR^{3+}. — Физика твердого тела, 1965, **7**, № 5, с. 12—94.
174. *Осико В. В.* Статистика оптических центров в кристаллах типа флюорита, корунда, граната и шеелита.— Изв. АН СССР, 1969, 5. Неорганические материалы, № 3, с. 433—440.
175. *Панов Е. Н., Свердлов З. М., Алексеева Л. Н.* Термолюминесценция кварца, плагиоклаза и калиевого полевого шпата из гранитоидов Северо-Восточного Забайкалья.— Геология и геофизика, 1969, № 11, с. 68—77.
176. *Парфианович И. А., Шуралева Е. И.* О центрах окраски и рекомбинационной люминесценции щелочногалоидных фосфоров.—Изв. АН СССР 1965. Сер. физ., **29**, № 1, с. 19—26.
177. *Петров И. П.* Спектральное исследование термолюминесценции кварца с примесью алюминия и германия.—Кристаллография. 1967, **12**, вып. 1, с. 144—145.
178. *Пилипенко П. П.* Опыт изучения минералов в ультрафиолетовом свете.— Труды МГРИ, 1936, **1**, с. 174—206; 1937, **8**, с. 17—25.
179. *Пилипенко Г. И., Гаврилов Ф. Ф., Оконечников А.* Фотоиндуцированный электронный парамагнитный резонанс кристаллофосфоров ZnS-Ag. — В кн.: VII Уральская конф. по спектроскопии. Вып. 3. Свердловск, 1971, с. 95—97.
180. *Пилипенко Г. И., Гаврилов Ф. Ф., Оконечников А. П.* Неизотермическая релаксация парамагнитных центров и термолюминесценция в монокристаллах ZnS-Ag.— В кн.: VII Уральская конференция по спектроскопии. Вып. 3. Свердловск, 1971, с. 97—99.
181. *Писаренко В. Ф., Быковский П. И.* Влияние состава шихты на люминесценцию кристаллофосфоров $CaSO_4$-Sm^{3+}.—Изв. АН СССР, 1969, 5. Неорганические материалы, № 4, с. 701—704.
182. *Платонов А. Н., Таращан А. Н.* О красной фотолюминесценции природных сфалеритов.— ДАН СССР, 1967, **177**, № 2, с. 415—417.
183. *Платонов А. Н., Таращан А. Н.* К вопросу о форме нахождения таллия в колломорфных сфалеритах.—Мин. сб. Львовск. ун-та, 1969, вып. 1, № 23, с. 74—77.
184. *Платонов А. Н., Таращан А. Н., Беличенко В. П., Поваренных А. С.* Спектроскопическое исследование серы в природном гаюине.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1969, вып. 3, № 23, с. 311—314.
185. *Платонов А. Н., Рокачук Т. А., Таращан А. Н., Щербаков И. Б.* О связи термолюминесцентных свойств полевых шпатов с их структурными особенностями.— Геол. журн., 1971, **31**, вып. 2, с. 92—95.
186. *Платонов А. Н., Поваренных А. С., Таращан А. Н., Бондарь В. В.* О влиянии кристаллохимических факторов на оптические спектры поглощения уранила в минералах.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1972, вып. 4, № 26, с. 393—398.
187. *Платонов А. Н., Поваренных А. С., Таращан А. Н., Бондарь В. В.* Окраска уранилсодержащих минералов.— Зап. Всесоюз. Мин. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 6, с. 423—428.
188. *Платонов А. Н.* Природа окраски минералов. К., «Наук. думка», 1976. 270 с.

189. *Платонов А. Н., Марфунин А. С.* Об изоморфном замещении в сфалеритах по спектроскопическим данным.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., 1971, с. 268—281.
190. *Поваренных А. С.* К вопросу о природе люминесценции минералов.— Труды Криворож. горнорудн. ин-та, 1958, вып. 2, с. 3—35.
191. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., «Наук. думка», 1966. 547 с.
192. *Портнов А. М., Горобец Б. С.* Люминесценция апатита из различных типов горных пород.— ДАН СССР, 1969, **184**, № 1, с. 199—202.
193. *Принсгейм П.* Флуоресценция и фосфоресценция. М., Изд-во иностр. лит., 1951. 622 с.
194. *Пшибрам К.* Флуоресценция флюорита и двухвалентных TR.— ДАН СССР, 1947, **56**, с. 31—35.
195. *Пшибрам К.* Окраска и люминесценция минералов. М., Изд-во иностр. лит., 1959. 458 с.
196. *Рабинович Е., Белфорд Р.* Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М., Атомиздат, 1968. 343 с.
197. *Ракчеев А. Д.* Термолюминесценция минералов и горных пород и ее значение для геологии.— Геология рудных месторождений, 1962, № 5, с. 84—95.
198. *Раух Р.* Фотолюминесценция центров окраски в кристаллах щелочноземельных фторидов.—Изв. АН СССР, 1973, **37**. Сер. физ., № 3, с. 394—395.
199. *Ребане К. К.* Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., «Наука», 1968. 232 с.
200. *Ребане К. К.* Молекулярные центры свечения O_2^- и S_2^- в щелочногалоидных кристаллах.—Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР, 1968, **37**, с. 3—13.
201. *Ребане Л. А.* Люминесценция примесной молекулы O_2^- в щелочногалоидных кристаллах.— Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР, 1968, **37**, 14—45.
202. *Рокачук Т. А., Платонов А. Н., Таращан А. Н.* О термолюминесценции полевых шпатов из гранитоидов Западного Забайкалья.— Изв. АН СССР, 1972. Сер. геол., № 9, с. 97—110.
203. *Саар Т. И., Мууринг Т. Х.* Активирование щелочногалоидных солей примесными ионами S_2^-.—Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР, 1968, **37**, с. 100—103.
204. *Савихин А. А.* Сверхлинейные эффекты в термостимулированной люминесценции ZnS-фосфоров.— Журн. прикладной спектроскопии, 1972, **17** № 1, с. 75—80.
205. *Савихин Ф. А.* Диффузия электронов и дырок в ZnS-фосфорах и приповерхностные потери энергии.—Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР, 1972, **39**, с. 306—318.
206. *Самойлович М. И.* Исследование спектров ЭПР молекулярных ионов-радикалов и оптического поглощения в радиационно окрашенных кристаллах кальцита.— В кн.: Физика минералов. Вып. 2. Казань, 1970, с. 6—19.
207. *Самойлович М. И.* Исследование серусодержащих ионов-радикалов в минералах методом ЭПР.— Геохимия, 1971, № 4, с. 477—483.
208. *Сарсембаева Х. К., Жилкыбаева М. Ш.* Оптическое поглощение и люминесценция монокристаллов естественного флюорита.— В кн.: Физика. Вып. 2. Алма-Ата, 1971, с. 74—79.
209. *Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Грум-Гржимайло С. В.* Ионы Cr^{3+} в тригональном поле.—В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., с. 266—270.
210. *Свиридова Р. К., Щеткова А. А., Черепанов В. И.* Поляризационные зависимости интенсивности R-линий в рубине и изумруде.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1975, с. 246—254.

211. *Севастьянов Б. К.* Спектроскопия возбужденных кристаллов, активированных ионами Cr^{3+}.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1975, с. 122—155.
212. *Севченко А. Н.* Спектры люминесценции и затухания ураниловых соединений.— Изв. АН СССР, 1951, **15**. Сер. физ., № 5, с. 613—622.
213. *Севченко А. Н., Степанов Б. И.* Влияние кристаллизационной воды на спектр флуоресценции уранилнитрата.—Журн. экспер. и теор. физики, 1951, **21**, вып. 2, с. 212—219.
214. *Сергеев В. М., Барсанов Г. П.* Типы и механизм образования радиационных дефектов в карбонатах.—Вестн. Моск. ун-та. Геология. 1974, № 4, с. 44—51.
215. *Серебренников А. И.* Экспериментальное исследование механизмов образования центров захвата и центров свечения в природном кварце.— Автореф. канд. дис., К., 1974. 148 с.
216. *Серебренников А. И., Таращан А. Н.* Люминесцентные свойства аметиста.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 7. К., 1973, с. 111—117.
217. *Смолянский П. Л.* Об условиях образования *M*-центров в кристаллах флюорита под действием ионизирующей радиации.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 1, с. 16—22.
218. *Смолянский П. Л.* Ромбические центры $Er^{3+}_{Ca^{2+}}$— $Na^{+}_{Ca^{2+}}$ в кристаллах флюорита.—Зап. Всесоюз. Мин. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 1, с. 74—79.
219. *Соболев Е. В., Ильин В. Е., Юрьева О. П.* Электрон-фотонные взаимодействия в некоторых электронно-колебательных сериях спектров люминесценции алмаза.—Физика твердого тела, 1969, **11**, № 5, с. 1152—1158.
220. *Соболев Е. В., Ильин В. Е., Ленская С. В., Юрьева О. П.* О проявлении «пластинчатых дефектов» в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции природных алмазов.— Журн. прикладной спектроскопии, 1968, **9**, с. 654—657.
221. *Соболева М. В., Пудовкина И. А.* Минералы урана. М., Госгеолтехиздат, 1957. 409.
222. *Соколов В. А., Горбань А. Н.* Люминесценция и адсорбция. М., «Наука», 1969. 187 с.
223. *Солнцев В. П., Щербакова М. Я.* Изучение методом ЭПР структурных дефектов в облученных цирконах.—ДАН СССР, 1973, **212**, № 1, с. 156—158.
224. *Солнцев В. П., Щербакова М. Я., Счастнев П. В.* Изучение структурных нарушений $CaWO_4$ по спектрам ЭПР.—Журн. структурной химии, 1973, **14**, № 2, с. 222—229.
225. *Солнцев В. П., Лысаков В. С.* Исследование электронных центров захвата в облученном кварце методом ЭПР и люминесценции.—Журн. прикладной спектроскопии, 1975, **22**, вып. 3, с. 450—452.
226. *Спектроскопия* лазерных кристаллов с ионной структурой.— Труды ФИАН СССР, 1972, **60**. 152 с.
227. *Старостин Н. В., Груздев П. Ф., Ганин В. А., Чеботарева Т. Е.* Расчет состояний иона Ce^{3+} в кристаллах типа флюорита.—Оптика и спектроскопия, 1973, **35**, вып. 3, с. 476—481.
228. *Старостин Н. В.* Интерконфигурационные $4f$-$5d$-переходы в трехвалентных редкоземельных активаторных центрах.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1975, с. 12—24.
229. *Степанов И. В., Феофилов П. П.* О двух типах спектров люминесценции редких земель в искусственных кристаллах флюорита.— ДАН СССР, 1956, **108**, № 4, с. 615—618.
230. *Таращан А. Н.* Спектры люминесценции синтетических аналогов минералов.— В кн.: Итоги науки. М., 1965, с. 137—151.
231. *Таращан А. Н., Платонов А. Н.* Люминесценция природных сфалеритов.—В кн.: Новые методы исследования минералов и горных пород. М., 1967, с. 15—16.

232. *Таращан А. Н., Платонов А. Н.* Спектры люминесценции сфалеритов.— Геохимия, 1968, № 2, с. 173—179.
233. *Таращан А. Н., Марфунин А. С.* О природе люминесценции апатита.— Изв. АН СССР, 1969. Сер. геол., № 3, с. 102—108.
234. *Таращан А. Н., Платонов А. Н., Бершов Л. В., Беличенко В. П.* О люминесценции молекулярных центров в содалите.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 4. К., 1970, с. 63—65.
235. *Таращан А. Н., Платонов А. Н., Беличенко В. П., Поваренных А. С.* О природе электронно-колебательных спектров люминесценции некоторых серусодержащих каркасных алюмосиликатов.— ДАН УССР. Сер. Б, 1970, № 3, с. 219—222.
236. *Таращан А. Н., Платонов А. Н., Кузнецов Г. В., Орса В. И.* О природе центров термолюминесценции в акцессорных апатитах.— ДАН УССР. Сер. Б., 1971, № 10, с. 911—915.
237. *Таращан А. Н., Платонов А. Н.* О линейных спектрах люминесценции природных кальцитов.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 5. К., 1971, с. 77—81.
238. *Таращан А. Н., Платонов А. Н., Таращан А. А. и др.* Природа центров и особенности кинетики термолюмовысвечивания ангидрита.—В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 6. К., 1972, с. 82—91.
239. *Таращан А. Н., Кузнецов Г. В.* О люминесценции сульфата кальция, активированного европием.—В кн.: Междунар. конф. по люминесценции. Л., 1972, с. 174—174.
240. *Таращан А. Н., Максимчук В. Г., Платонов А. Н.* О влиянии газовой среды на термолюминесценцию карбонатов и гипса.—В кн.: Новые методы исследования минералов и горных пород. М., 1973, с. 49—52.
241. *Таращан А. Н., Платонов А. Н.* О люминесценции ионов свинца в некоторых минералах.— В кн.: Новые методы исследования минералов и горных пород. М., 1973, с. 38—42.
242. *Таращан А. Н., Серебренников А. И., Платонов А. Н.* Люминесценция ионов Pb^{2+} в амазоните. — В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 7. К., 1973, с. 106—111.
243. *Таращан А. Н., Платонов А. Н.* Изоморфизм и валентные превращения редкоземельных ионов в природных ангидритах (по люминесцентным данным). — Геохимия, 1973, № 8, с. 1203—1210.
244. *Таращан А. Н., Красильщикова О. А., Платонов А. Н., Поваренных А. С.* Природа центров люминесценции флюорита.— Мин. сб. Львовск. геол. о-ва, 1974, вып. 1, № 28, с. 8—18.
245. *Таращан А. Н., Красильщикова О. А., Платонов А. Н., Поваренных А. С.* Люминесценция минералов уранила.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 8, К., 1974, с. 107—122.
246. *Таращан А. Н., Платонов А. Н.* О люминесценции молекулярных ионов O_2^- в природных минералах.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 8. К., 1974, с. 122—127.
247. *Таращан А. Н., Галий С. А., Платонов А. Н.* Исследование взаимосвязи люминесцентных свойств и генетических особенностей сфалеритов из месторождений Украины.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 4, с. 443—458.
248. *Таращан А. Н., Красильщикова О. А., Платонов А. Н.* Исследование рентгенолюминесценции природных флюоритов.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 9. К., 1975, с. 111—120.
249. *Таращан А. Н., Платонов А. Н.* Краевое излучение сульфидных минералов.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 9. К., 1975, с. 108—111.
250. *Таращан А. Н., Кузнецов Г. В.* Связь процессов термоокисления ионов TR^{2+} с высокотемпературной термолюминесценцией апатита.— Геол. журн., 1974, 34, вып. 5, с. 34—42.

251. *Таращан А. Н., Кузнецов Г. В., Поваренных А. С.* Люминесцентные свойства марганца в природных апатитах.—Геол. журн., 1976, **36**, вып. 2, с. 57—62.
252. *Таращан А. Н., Кузнецов Г. В. , Поваренных А. С.* О структурном положении редкоземельных центров излучения в апатите.— Геол. журн., 1975, **35**, вып. 5, с. 82—87.
253. *Таращан А. Н., Серебренников А. И.* Люминесцентные свойства аметиста.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Вып. 7. К., 1973, с. 111—116.
254. *Толстой Н. А., Лю Шунь-Фу.* Релаксационный спектр кианита.— Оптика и спектроскопия, 1960, **9**, вып. 6, с. 787—790.
255. *Толстой М. Н.* Безызлучательная передача энергии между редкоземельными ионами в кристаллах и стеклах.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1970, с. 124—135.
256. *Трофимов А. К.* Природа линейчатого спектра люминесценции цирконов.— Геохимия, 1962, № 11, с. 972—975.
257. *Теория* кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненными *d*-оболочками. М., «Наука», 1969. 179 с.
258. *Теренин А. Н.* Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М., Изд-во АН СССР, 1947. 353 с.
259. *Типоморфизм* минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972. 260 с.
260. *Феофилов П. П.* Поляризованная люминесценция *F*-центров в CaF_2.— ДАН СССР, 1953, **92**, № 3, с. 545—549.
261. *Феофилов П. П.* Поглощение и люминесценция двухвалентных ионов редких земель в кристаллах искусственного и природного флюорита.— Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, вып. 8, с. 992—1001.
262. *Феофилов П. П.* О природе зеленой окраски флюорита.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1956, ч. 85, № 4, с. 569—570.
263. *Феофилов П. П.* Природа центров люминесценции в кристаллах искусственного флюорита, активированного TR и ураном.— В кн.: Материалы V совещ. по люминесценции. Тарту, 1957, с. 3—16.
264. *Феофилов П. П.* О спектрах поглощения и люминесценции ионов Ce^{3+}.— Оптика и спектроскопия, 1969, **6**, вып. 2, с. 234—236.
265. *Феофилов П. П.* Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., Физматгиз, 1959. 288 с.
266. *Феофилов П. П.* О спектрах и кинетике люминесценции монокристаллов CaF_2-Tb^{3+}.—Оптика и спектроскопия, 1961, **10**, вып. 1, с. 142—144.
267. *Феофилов П. П.* Линейчатая люминесценция активированных кристаллов.— Изв. АН СССР, 1962, **26**. Сер. физ., № 4, с. 465—474.
268. *Феофилов П. П.* Некоторые вопросы спектроскопии редкоземельных ионов в кристаллах.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1966, с. 87—98.
269. *Феофилов П. П., Архангельская В. А.* Термолюминесцентный метод исследования высоких возбужденных состояний примесных редкоземельных ионов в кристаллах.—Журн. прикладной спектроскопии, 1966, **4**, с. 73—75.
270. *Физика* апатита. Новосибирск, «Наука», 1975. 114 с.
271. *Флоровская В. Н.* Люминесцентно-битуминологический метод в нефтяной геологии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1957. 291 с.
272. *Флоровская В. Н., Теплицкая Т. А., Зедин Р. Б., Овчинникова Л. И.* Об окраске и люминесценции гекманита.— ДАН СССР, 1965, **163**, № 2, с. 450—453.
273. *Фок М. В.* Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М., «Наука», 1964. 283 с.
274. *Хасанов Р. А., Низамутдинов Н. М., Винокуров В. М.* ЭПР дефектных сульфатных центров в ангидрите.—В кн.: Физика минералов. Вып. 3. Казань, 1971, с. 23—28.

275. *Хасанов Р. А., Низамутдинов Н. М., Винокуров В. М.* ЭПР дырочных центров в монокристаллах целестина.—В кн.: Состав, структура и свойства минералов. Казань, 1973, с. 79—84.
276. *Ходос М. Я., Шульгин Б. В., Фотиев А. А. и др.* Механизм возбуждения люминесценции и перенос энергии в ванадатах.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1973, с. 216—220.
277. *Целлер Э.* Термолюминесценция карбонатных отложений.— В кн.: Ядерная геология. М., 1956, с. 238—247.
278. *Ченцова Л. Г., Гречушников Б. Н., Батрак Е. Н.* Исследование температурного высвечивания кристаллического кварца, возбужденного рентгеновскими лучами.— Оптика и спектроскопия, 1957, 3, вып. 6, с. 619—624.
279. *Чистяков В. К.* Определение содержания минералов термолюминесцентным методом.—В кн.: Новые методы исследования минералов и горных пород. М., 1973, с. 42—49.
280. *Чесноков Б. В.* О люминесценции пирохлора из Вишневых гор на Урале.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1960, 89, вып. 1, с. 96—99.
281. *Шамовский Л. М., Жванко Ю. Н.* Щелочно-галоидные фосфоры, активированные европием.— В кн.: Материалы VII совещ. по люминесценции. Тарту, 1959, с. 66—80.
282. *Шамовский Л. М.* Кристаллофосфоры на основе аномальных твердых растворов внедрения.— В кн.: Закономерности распределения примесных центров в ионных кристаллах. Вып. 3. М., 1974, с. 7—15.
283. *Шварц К. К., Грант З. А., Межс Т. К., Трубе М. М.* Термолюминесцентная дозиметрия. Рига, «Знатне», 1968. 185 с.
284. *Шеотцер Г., Кеттиц Г., Герлих П.* Донорно-акцепторные пары в анионных кристаллах.—Изв. АН СССР, 1973, 37. Сер. физ., № 4, с. 812—817.
285. *Щелоков Р. Н., Красилов Ю. И., Карасев В. Е., Орлова И. М.* Спектроскопические свойства сульфатоуранилатов с нейтральными лигандами.— Изв. АН СССР, 1972, 8. Неорганические материалы, № 11, с. 75—79.
286. *Щербина Е. В., Скоробогатов Б. С.* Изменение валентности примесных ионов TR^{2+} в щелочногалоидных кристаллах.—В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1970, с. 172—173.
287. *Щербов Д. П.* Флуорометрия в химическом анализе минерального сырья. М., «Недра», 1965. 260 с.
288. *Эксина Т. И.* Катодолюминесценция кристаллофосфоров, активированных ртутеподобными ионами.— Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР, 1963, № 23, с. 189—198.
289. *Эллерт Г. В., Лебедев В. Г., Жаботинский М. Е. и др.* Спектры люминесценции и структура ближайшего окружения европия в жидкостях.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1970, с. 225—226.
290. *Эткинс П., Саймонс М.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., «Мир», 1970. 310 с.
291. *Якунин А. Я., Штамбур И. В., Кушнир А. С.* Роль примесных ионов хрома и железа в люминесценции ZnS-фосфоров.— В кн.: Материалы XIX совещ. по люминесценции. Рига, 1970, с. 216—217.
292. *Ярош П. Я., Юрин Ю. Ф.* Фотолюминесценция сфалерита из колчеданных месторождений Урала.— ДАН СССР, 1965, 165, № 3, с. 545—549.
293. *Ярош П. Я., Юрин Ю. Ф.* Использование фотолюминесценции сфалерита при решении некоторых вопросов генезиса колчеданных руд.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1966, ч. 95, вып. 6, с. 748—755.
294. *Ясколко В. Я., Ешина Л. Л.* Термолюминесценция сульфатов при низких температурах.—В кн.: Материалы XIX совещ. по люминесценции. Рига, 1970, с. 217—218.
295. *Ясколко В. Я., Розенштейн А. З.* Спектры люминесценции $CaSO_4$-TR.— В кн.: Труды Ташк. ун-та. Вып. 393. Ташкент, 1971, с. 47—57.
296. *Abba F., Margueton Y., Dekamps E. A.* Comparative study of optical absorption of several single crystals of calcium fluoride irradiated by X-rays.— Phys. status solidi, 1969, 35, N 2, k. 129.

297. *Adams J. W.* The visible region absorption spectra of rare earth minerals.— Amer. Miner., 1965, **50**, N 3—4, p. 356—366.
298. *Aia M. A., Lublin P.* Blue luminescence in calcium chlorvanadates.— J. Electrochem. Soc., 1966, 113, N 12, p. 1331—1333.
299. *Aitken M. J., Fleming S. J., Doell R. R., Tanguy J. C.* Thermoluminescent study of lavas from MtEtna and other historic flows: preliminary results.— Thermoluminescence of Geol. Materials, London — New York, Acad. Press, 1968, p. 359—366.
300. *Aitken M. J.* Thermoluminescence, Science Journal, 1965, **1**, N 4., p. 32—38.
301. *Apple E. F.* ZnS phosphors with P, As, Sb coactivators.— J. Electrochem. Soc., 1959, **106**, N 3, p. 611—616.
302. *Apple E. F., Williams F. E.* Associated donor-acceptor luminescent centers in ZnS-Phosphors.—J. Electrochem. Soc., 1959, **106**, N 3, p. 224—230.
303. *Apple E. F., Ishler W. E.* Effects of cooling rate on calcium halophosphate phosphors.— Luminescence Organ. and Inorgan. Mater. New York—London, 1962, p. 576—595.
304. *Arbell H., Halperin A.* Thermoluminescence of ZnS single crystals.— Phys Rev., 1960, **117**, N 1, p. 45—52.
305. *Arends J.* Color centers in additively colored CaF_2 and BaF_2. Phys. stat. sol., 1964, **7**, N 3, p. 805—815.
306. *Arpiarian N.* Fe-ions in ZnS-phosphors.— J. Phys. Radium, 1956, **17**, p. 674—679.
307. *Arkhangelskaya V., Feofilov P. P.* Thermo- and phototransfer of charge between activator centres in fluorite-type crystals.—Proc. Internat. Conf. Luminescence, Budapest, 1966, **2**; Budapest, 1968, p. 1682—1688.
308. *Ashby G. E., Kellagher R. C.* An apparatus for study of thermoluminescence from minerals.— Amer. Miner., 1958, **43**, N 7—8, p. 695—706.
309. *Bächtiger K.* Die Thermolumineszenz einiger skandinavischer und nord amerikanischer Plagioklase.—Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1967, **47**, N 1, S. 365—384.
310. *Barnes D. F.* Infrared luminescence of minerals.— U. S. Geol. Surv., Bull., 1958, p. 1052—1094.
311. *Beard G. B., Kelly W. H., Mallory M. L.* Temperature dependent luminescence of $CaWO_4$ and $CdWO_4$.—J. Appl. Phys., 1962, **33**, N 1, p. 144—147.
312. *Beaumont J. H., Hayes W., Kirk D. L., Summers G. P.* An investigation of trapped hole and trapped exciton in alkaline earth fluorides.— Proc. Roy. Soc. Lond., 1970, **A315**, N 1520, p. 69—97.
313. *Beaumont J. H., Harmer A. L., Hayes J. W.* An investigation of ⟨110⟩ oriented F_2 centers in CaF_2 and SrF_2.— J. Phys. Chem. Solid State Phys., 1972, **5**, N 12, p. 1475—1483.
314. *Bershov L. V., Martirosyan V. O., Marfunin A. S., Speranskii A. V.* The yttrium-stabilised electron-hole centers in anhydrite.— Phys. Stat. Sol., 1971, **44**, № 2, p. 505—512.
315. *Bessent R. G., Hayes J. W., Hodby P. H. S.* An investigation of the effects of X-rays on undoped and on hydrogen-doped alkaline earth fluorides.— Proc. Roy. Soc., London, 1969, **A309**, N 1496, p. 69—71.
316. *Bettinali C., Ferraresso G.* Adsorption thermoluminescence of $CaCO_3$.— Thermoluminescence of Geol. Materials, London — New York, Acad. Press, 1968, p. 143—152.
317. *Bhalla R. J., White E. W.* Polarized cathodoluminescence emission from willemite (Zn_2SiO_4 : Mn) single crystals.—J. Appl. Phys., 1970, **41**, N 5, p. 2267—2268.
318. *Bill H.* Investigation on colour centers in alkaline earth fluorides.— Helv. Phys. acta, 1969, **42**, N 5, p. 771—782.
319. *Birman I. L.* Electronic structure of the centers in ZnS.— Phys. Rev., 1961, **121**, N 1, p. 144—146.
320. *Blanchard F. N.* Thermoluminescence of synthetic fluorite.— Amer. Miner., 1967, **52**, N 3—4, p. 371—379.

321. *Blanchard F. N.* Thermoluminescence of fluorite and age of deposition.— Amer. Mineral., 1966, **51**, p. 474—479.
322. *Blasse G.* Luminescence of the tungstate group in scheelite and fergusonite.— Philips. res. rept., 1970, **25**, N 4, p. 75—82.
323. *Bollmann W., Reimann R.* Concentration and mobility of interstitial fluorine ions in CaF_2.—Phys. status solidi (a), 1973, **16**, N 1, p. 187—196.
324. *Bolwijn P. T., Schipper D. J., Van Doorn C. Z.* Cathodochromic properties of sodalite.— J. Appl. Phys., 1972, **43**, N 1, p. 132—137.
325. *Bonfiglioli G.* Thermoluminescence: What it can and cannot show.— Thermoluminescence of Geol. Materials, London — New York, Acad. Press, 1968, p. 15—25.
326. *Botden Th. P. J., Kröger F. A.* Energy transfer in tungstates and molibdates activated with samarium.— Physica, 1949, **15**, N 8—9, p. 747—768.
327. *Bradbury R. E., Wong E. Y.* Fluorescent spectra of Sm^{2+} in KCl. I. Evidence for C_{2V} site-symmetry of $^7F_3$ lines. II. Site-symmetry identification of prominent lines in the $^7F_1$ regions by the second-order Zeeman effects including polarization, selection rules and intensities.— Phys. Rev. B. Solid-State, 1971, **4**, N 3, p. 690—711.
328. *Braunlich P.* Thermoluminescence and thermally stimulated current-tools for the determination of trapping parameters.— Thermoluminescence of Geol. Materials, London—New York, Acad. Press, 1968, p. 61—88.
329. *Bryant F. J., Cox A. F. J.* Energy level structure for the infra-red luminescence of cadmium sulphide and zinc sulphide.— Brit. J. Appl. Phys., 1965, **16**, N 4, p. 463—469.
330. *Bruin S. L., de Dieleman J., Doorn C. Z.* Structure of a silver centre in ZnS.— Acta phys. polon., 1964, **26**, N 3—4, p. 579—588.
331. *Burns G., Geiss E. A., Jenkins B. A., Nathan M. J.* Cr^{3+} fluorescence in garnets and other crystals.—Phys. Rev., 1965, **139**A, N 5, p. 1687—1693.
332. *Burr K. F., Penhale L. G.* Gamma-irradiation produced colour centers in English fluorite.— J. Phys. Chem. Sol., 1966, **27**, N 11—12, p. 1949—1957.
333. *Butler K. H.* Emission spectra of silicate phosphors with manganese activation.— J. Electrochem. Soc., 1948, **93**, N 5, p. 143—156.
334. *Castle J. G., Feldman D. W. a. o.* Electron spin-lattice relaxation at defect sites: E'-centers in synthetic quartz at 3 kilo-oesteds.—Phys. Rev., 1963, **130**, N 2, p. 577—584.
335. *Chao C. C.* Charge-transfer luminescence of Cr^{3+} in magnesium oxide.— J. Phys. and Chem. Solids, 1971, **32**, N 11, p. 2517—2528.
336. *Christodoulides C., Ettinger K. V.* Some useful data from the Randall — Wilkins equation.— Mod. Geol., 1971, **2**, p. 235—238.
337. *Chomse H.* Organophosphors with anorganic host substance I—II. —Zs. f. anorg. Chem., 1937, **223**, p. 140—145.
338. *Claffy E. W.* Composition, tenebrescence and luminescence of spodumene minerals.— Amer. Miner., 1953, **38**, N 11—12, p. 919—931.
339. *Collins W. C. Crawford J. H. Jr.* Polarization of luminescence in NaCl : Pb^{2+} and KCl : Pb^{2+}.— Phys. Rev., B. Solid State, 1972, **5**, p. 633—641.
340. *Crowther P. A., Dean P. J.* Phonon interactions, piezooptical properties and the interrelationship of the N 3 and N 9 absorption-emission system in diamond.— J. Phys. Chem. Sol., 1967, **28**, p. 1115—1136.
341. *Collins W. C.* The M^+ center in CaF_2.— Phys. Status solidi (b), 1973, **56**, N 1, 291—298.
342. *Collins W. C.* M-center reorientation in CaF_2— Phys. status solidi (b), 1973, **57**, N 1, p. 291—294.
343. *Crosswhite H. M., Schwiesow R. L., Carnall W. T.* Energylevel structure of Gd^{3+} in CaF_2.— J. Chem. Phys., 1969, **50**, N 11, p. 5032—5037.
344. *Curie D.* Symmetrie du champ cristallin agissant sur l'ion Mn^{++} dans les ZnS (Mn).— C. r. Acad. sci., 1964, **258**, N 12, p. 3269—3271.
345. *Dean P. J.* Lattices of the diamond type.— In: Luminescence of inorganic solids. London — New York, Acad. Press, 1966, p. 220—205.

346. *Daniels F.* Early studies of thermoluminescence in geology.—Thermolum. of Geol. Materials, London — New York, 1968, p. 3—15.
347. *Deb S. K., Gallivant J. B.* Photoluminescence of O_2^- and S_2^- ions in synthetic sodalites.— J. Luminescence, 1972, **5**, N 5, p. 348—360.
348. *Debenedetti A.* On the mechanical activation of thermoluminescence in calcite.— Nuovo cimento, 1958, **7**, N 2, p. 251—254.
349. *De Hair J. Th. W., G. Blasse.* Luminescence of hexavalent uranium in ordered perovskites.— J. Luminescence, 1973, 8, N 1, p. 97—100.
350. *De Ment J.* Handbook of fluorescent gems and minerals. Oregon, 1949. 210 p.
351. *Deribere M.* The phenomenon of luminescence in minerals. — Ann. Chim. Anal., 1939, **21**, p. 119—145.
352. *Duetschbein O.* Untersuchungen des Emission und Absorption Spectren des Chromium Phosphores.— Ann. D. Phys., 1932, **14**, p. 712—729.
353. *Dieke G., Duncan A.* Spectroscopic properties of uranium compounds.— New York, 1949. 290 p.
354. *Dieke G. H., Crosswhite H. M.* The spectra of the doubly and triply ionized rare earths.— Appl. Optica, 1963, **2**, p. 675—683.
355. *Dieleman J., Title R. S., Smith W. V.* Paramagnetic resonance studies of Cr^+ in cubic and hexagonal ZnS — Phys. Rev. Lett., 1962, **1**, N 8, p. 334 — 335.
356. *Dieleman J., Bruin S. H., Doorn C. Z., Haanstra J. H.* Structure of the «orange» centres in self-coactivated ZnS—Ag, Cu, Au—Philips Res. Repts., 1964, **19**, N 4, p. 311—318.
357. *Doorn C. Z., van Sphipper D. J., Bolwiin P. T.* Optical investigation of cathodochromic sodalite.—J. Electrochem. Soc., 1972, **119**, N 1, 85—92.
358. *Fair H. D., Ewing R. D., Williams F. E.* Electron paramagnetic resonance of photoexcited donor — acceptor pairs in zinc-sulfide systems.— Phys. Rev. Lett., 1965, **15**, N 8, p. 355—356.
359. *Fairbank W. M. Jr., Klauminzer G. K.* Tetragonal-field aplittings of levels in MgO-Cr^{3+}.— Phys. Rev. B : Sol. State, 1973, **7**, N 1, p. 500—510.
360. *Faye G. H.* The optical absorption spectrum of tetrahedrally — bounded Fe^{3+} in orthoclase.— Canad. Mineral., 1969, **10**, N 1, p. 112—117.
361. *Garlick G. F. J.* Luminescence in solids.— Sci. Progress, 1964, **52**, N 205, p. 3—25.
362. *Geake J. E., Walker G., Telfer D. J. a. o.* Luminescence of lunar terrestrial and synthesized plagioclase, caused by Mn^{2+} and Fe^{3+}.— Proc. 4th Lunar Sci. Conf. Houston, Tex., New York, 1973, **3**, p. 3181—3189.
363. *Gobrecht H., Heinsohn G.* Untersuchungen der lumineszenz der Alkali- und Erdalkalivanadate.— Phys. Verhandl., 1955, **6**, N 9, p. 203—204.
364. *Goldstein B., Dropkin S. S.* Infrared sensitivity of the ZnS-Cu, Co-phosphors.— Phys. Rev., 1962, **126**, N 3, p. 966—970.
365. *Goni J., Remond G.* Localization and distribution of impurities in blende by cathodoluminescence.— Miner. Mag., 1969, **37**, N 286, p. 153—155.
366. *Görlich P., Ullmann P.* Reversible photochemical reactions in additively coloured CaF_2-crystals.— Phys. Status solidi (b), 1973, N 1, p. 371—377.
367. *Görller-Warland C., De Jaegere S.* Correlation between the vibronic spectra of the uranyl ion and the geometry of its coordination.—Spectrochim. acta, 1972, A28, N 2, p. 257—268.
368. *Greenwood R.* Effect of chemical impurities on scheelite fluorescence.— Econ. Geol., 1943, **38**, N 1, p. 56—64.
369. *Guzzi M., Baldini G.* Luminescence and energy levels of Sm^{2+} in alkali halides.— J. Luminescence, 1973, **6**, N 4, p. 270—284.
370. *Haberlandt H.* Luminescence experiments of fluorite Sitz Ben Akad. Wiss. Wien, Abt., IIa, 1932, **141**, p. 441—449; 1933, **142**, p. 29—37.
371. *Haberlandt H., Karlik B., Przibram K.* Zur Fluoreszenz des Fluorites II, Sitzber.— Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, 1934, **143**, p. 151—161.
372. *Haberlandt H., Köhler A.* Über die blaue Fluorezcenz von natürlichen Silikaten in UV lichte und über syntetischen verzeiche an silikatschmelzen

mit eingebautem zweiwertigem Europium.— Naturwiss., 1939, **27**, S. 275—281.
373. *Haberlandt H.* Über den Nachweis von Porphyrin und anderen organischen Substanzen im Kalkspat und Aragonit.— Naturwiss., 1931, **27**, S. 613—617.
374. *Haberlandt H., Hernegger F., Scheminsky F.* The fluorescence spectra of uranium minerals in filtered ultraviolet light. — Spectrochim. acta, 1950, **4**, N 1, p. 21—35.
375. *Haberlandt H., Schroll E.* Luminescing growth zones in zinc blend from Bleiberg, Kreuth (Kärnten).— Experientia, 1950, **6**, p. 91—97.
376. *Hagston W. E.* A unified treatment of the theory of donor acceptor pair recombination emission.— J. Luminescence, 1972, **5**, N 4, p. 285—296.
377. *Hayes W., Lambourn R. F.* Production of F- and F-aggregate centers in CaF_2 and SrF_2 by irradiation. — Phys. status solidi (b), 1973, **57**, N 2, p. 693—699.
378. *Hall T. P. P., Leggent A., Twidell J. W.* The structure of some trapped hole centers in CaF_2.— J. Phys. Chem., 1970, **3**, N 11, 3475—3479.
379. *Hall M. R., Ribbe P. H.* An electron microscope study of luminescence centers in cessiterite.— Amer. Min., 1971, **56**, N 1—2, p. 31—45.
380. *Harvey E. N. A.* A history of luminescence from the earliest times until 1900.— Philadelphia, 1957. 692 p.
381. *Hill J. J., Aron J.* An investigation of the thermoluminescence of fluorite colored by *X*-ray irradiation.—J. Chem. Phys., 1953, **21**, N 2, p. 573—578.
382. *Hoogenstraaten W.* The chemistry of traps in zinc sulfide phosphors. — J. Electrochem. Soc., 1953, **100**, N 8, p. 356—365.
383. *Holloway W. W., Prohofsky E. W., Kestigian M.* Magnetic ordering and the fluorescence of concentrated Mn systems.— Phys. Rev., 1965, **139A**, p. 954—961.
384. *Hoshina Teruhiko, Kuboniwa Shigeo.* 4f-5d transition of Tb^{3+} and Ce^{3+} in MPO_4 (M-Sc, Y, Lu). — J. Phys. Soc. Jap., 1971, **31**, N 3, p. 828—840.
385. *Holton W. C., Schneider J., Estle T. L.* Electron paramagnetic resonance of photosensitive iron transition group impurities in ZnS and ZnO.—Phys. Rev., 1964, **133**, N6A, p. 1638—1641.
386. *Hummel F. A., Sarver J. F.* The cathodoluminescence of Mn^{2+} and Fe^{3+} activated magnesium aluminate spinel.—J. Electrochem. Soc., 1964, **111**, N 2, p. 252—253.
387. *Ichikawa Y.* Thermoluminescence of natural quartz irradiated by gamma rays.— Jap. J. Appl. Phys., 1968, **7**, N 3, p. 1311—1315.
388. *Iimori S.* On the constitution of phosphorescent centers in fluorite. — Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1933, **20**, p. 189—194.
389. *Iimori S., Iwase E.* Spectrographic investigation of the thermoluminescence of feldspar.— Sci. Pap., Inst. Phys. Chem. Res., 1935, **28**, p. 147—151.
390. *Iimori S.* The photoluminescence of feldspar. — Sci. Par. Inst. Phys. Chem. Res., 1936, **29**, p. 79—85.
391. *Imbush G. F., Darvnieks F.* Optical absorption in MgO-Cr^{3+} — Phys. Rev. B : Sol. Stat., 1973, **7**, N 1, p. 425—500.
392. *Iwase E.* The photochemical properties of sodalite from Kishu. — Korea. Z. Kristallogr., 1938, **A99**, p. 314—317.
393. *Iwase F.* The study of cathodoluminescence of inorganic crystals, containing Mn.— Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1940, **38**, p. 67—74.
394. *Jaffe P. M., Banks E.* Iron activated ZnS phosphors.— J. Electrochem. Soc., 1964, **111**, N 1, p. 52—61.
395. *Jaffe P. M.* The cathodoluminescence spectra and coordination of Mn^{2+}, Fe^{3+} and Cr^{3+} in $LiAl_5O_8$.— J. Electrochem. Soc., 1968, **115**, N 11, p. 1203—1205.
396. *Yamashita T., Nada N. J., Onishi H., Kitamura S.* Calcium sulfate activated by thullium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry.— Health. Phys., 1971, **21**, N 2, p. 295—300.
397. *Judge D. L., Lee L. C.* Cross sections for production of CO fluorescence through photodissociation of CO_2.—J. Chem. Phys., 1973, **58**, N 1, p. 104—113.

398. *Kasai P. H., Otomo Y.* Electron paramagnetic resonance studies of the ZnS—A- and B-centers.— J. Chem. Phys., 1962, **37**, N 6, p. 1263—1275.
399. *Kaul J. K., Bhattacharya P. K., Tolpadi S.* Factors in Age determination by thermoluminescence of smoky quartz.—Thermoluminescence Geol. Materials, London — New York, Akad. Press, 1968, p. 327—341.
400. *Kelly P., Bräunlich P.* Phenomenological theory of thermoluminescence.— Phys. Rev., 1970, **1**, N 4, p. 1587—1595.
401. *Kirk R. D.* Role of sulfur in the luminescence and coloration of some aluminosilicates.— J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, p. 461—465.
402. *Kirk R. D.* Thermoluminescence and tenebrescence of natural and synthetic sodalite.— Amer. Miner., 1955, **40**, N 1—2, p. 22—31.
403. *Klassens H. A.* On the nature of fluorescent centers and traps in ZnS.— J. Electrochem. Soc., 1953, **100**, p. 72—80.
404. *Klick C. C., Scuman J. H.* On the luminescence of divalent manganese in solids.— J. Opt. Soc. Amer., 1952, **42**, N 12, p. 910—916.
405. *Klick C. C.* Mn^{2+} as a luminescent center.— Brit. J. Appl. Phys., 1955, N 5, p. 116—124.
406. *Koda T., Shionoya S.* Optical symmetry of the self-activated luminescence center in ZnS Single crystal.— Phys. Rev. Lett., 1963, **11**, 2, p. 77—80.
407. *Koda T., Schionoya S.* Nature of the self-activated blue luminescence center in cubic ZnS — Cl single crystals.— Phys. Rev., 1964, **136**, N2A, p. 541—556.
408. *Köhler A., Leitmeier H.* Die natürliche Thermolumineszenz bei Mineralien und Gesteinen.— Z. Krist., 1934, **87**, S. 146—154.
409. *Köhler A., Haberlandt H.* The blue fluorescence of natural silicates in UV and experiments on synthetic preparations of silicate melts with addition of divalent Eu.— Naturwiss., 1939, **27**, p. 275—279.
410. *Komiyama Töru, Ueno Tsutomu.* Compositional and temperature dependence of emission spectra of Eu^{3+} in glasses.— J. Ceram. Soc. Jap., 1972, **80**, N 922, p. 227—232.
411. *Kotera Y., Yonemura H., Sekine T.* Activation by anions in the oxy-acid phosphors.— J. E. C. S., 1961, **108**, N 6, p. 540—545.
412. *Kröger F. A.* Photoluminescence in the quaternary system $MgWO_4$—$ZnWO_4$ — $MgMoO_4$ — $ZnMoO_4$.— Philips Res. Repts., 1947, **2**, N 3, p. 117—182.
413. *Kröger F. A., Zaml P.* The origin of multiple bands in luminophors activated by divalent manganese.—J. Electrochem. Soc., 1951, **98**, N 5, p. 177—181.
414. *Kuboniwa S., Teruhiko H.* Luminescent properties of Tb^{3+} in oxygen-dominated compound.—J. Phys. Soc. Japan, 1972, **32**, N 4, p. 1059—1064.
415. *Laitano R. F., Martinelli M.* The role of Sm and Mn as activators in calcium sulphate and lithium tetraborate.— Phys. stat. sol. (a), 1972, **11**, N 1, p. 343—350.
416. *Laud K. R., Gibons E. F., Tien T. Y., Stadler H. L.* Cathodoluminescence of Ce^{3+} and Eu^{2+} — activated alkaline earth feldspars.— J. Electrochem. Soc, 1971, **118**, N 6, p. 918—923.
417. *Leckebusch R., Recker K.* Die Ursache der grünen Lumineszenz des Sternquarzes und der roten Lumineszenz des Calcits von Göptersgrün.— Aufschluss, 1972, **23**, N 2, S. 67—69.
418. *Lewis D. R., Whitacker T. N., Chapman C. W.* Thermoluminescence of rocks and minerals.—Amer. Miner., 1955, **44**, N 11—12, p. 1121—1140.
419. *Lewis D. R.* Effect of grinding on thermoluminescence of dolomite, calcite and halite.— Thermoluminescence Geol. Materials, London — New York, Acad. Press., 1968, p. 125—132.
420. *Lewis D. R.* The thermoluminescence of dolomite and calcite.— J. Phys. Chem., 1956, **60**, p. 698—701.
421. *Linwood S., Weyl W.* Fluorescence of manganese in glasses and crystals.— J. Optl. Soc. Amer., 1942, **32**, p. 443—447.

422. *Louisnathan S. J., Gibbs G. V.* Bond length variation in TO_4^{n-} tetrahedral oxyanions of the third row elements: T-Al, Si, P, S, C, Cl— Mater. Res. Bull., 1972, **7**, N 11, p. 1281—1292.
423. *Manning P. G.* Racah parameters and their relationship to lengths and covalencies of Mn^{2+} and Fe^{3+} — oxygen bonds in silicates.— Canad. Mineral., 1970, **10**, p. 4, p. 677—689.
424. *Manning P. G.* Optical absorption spectra of Fe^{3+} in octahedral and tetrahedral sites in natural garnets.—Can. Miner., 1972, **11**, N 4, p. 826—839.
425. *Mao H. K., Bell P. M., Dickey J. S.* Comparison of the crystal-field of natural and synthetic chrom diopside.— Carnegie Inst. Ann. Rapt. Dir. Geophys. Lab., 1971—1972, p. 538—541.
426. *Marfunin A. S., Berschov L. V., Meilman M. L., Mischulie G.* Paramagnetic resonance of Fe^{3+} in some feldspars.—Schweiz. Miner. und Petrogr. Mitt., 1967, **47**, N 1, p. 13—20.
427. *Mariano A. N., Ito J., Ring P. J.* Cathodoluminescence of plagioclase feldspars.— Geol. Soc. Am. Abstr. with Programs., 1973, **5**, p. 726—729.
428. *Marschall D. J., McLaughlan S. D.* Paramagnetic resonance of sulphur radicals in synthetic sodalites.—J. Phys. Chem., 1970, **74**, N 6, p. 1359—1363.
429. *Marshall S. A., Mc. Millan J. A., Serway R. A.* Electron spin resonance absorption spectrum of Y^{3+} stabilized CO_3^{3-} molecule-ion in single-crystal calcite.— J. Chem. Phys., 1968, **48**, N 11, p. 5131—5137.
430. *Matsuzaki T., Setaka M. Gromov V. V., Kwan T.* Stable paramagnetic species in natural sulfate crystals.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, **45**, N 9, p. 2773—2775.
431. *McClure D. S., Kiss Z.* Survey of the spectra of the divalent rare-earth ions in cubic crystals.— J. Chem. Soc., 1963, **39**, p. 3251—3257.
432. *McNicol B. D., Pott G. T.* Luminescence of Mn^{2+} ions in ordered and disodered $LiAl_5O_8$.— J. Luminescence, 1973, **6**, N 4, 320—327.
433. *Medlin W. L.* Thermoluminescent properties of calcite.— J. Chem. Phys., 1959, **30**, N 2, p. 451—458.
434. *Medlin W. L.* Thermoluminescence in anhydrite.— J. Phys. and Chem. Solids, 1961, **18**, N 2—3, p. 238—252.
435. *Medlin W. L.* Emission centers in thermoluminescent calcite, dolomite, magnesite, aragonite and anhydrite.—J. Opt. Soc. America, 1963, **53**, N 11, p. 1276—1285.
436. *Medlin W. L.* Trapping centers in thermoluminescent calcite.— Phys. Rev., 1964, **135**, N 6A, p. 1770—1779.
437. *Medlin W. L.* Normalization of thermoluminescence data.— The Amer. Miner., 1964, **49**, p. 53—60.
438. *Medlin W. L.* The nature of traps and emission centers in thermoluminescence rock materials.—Thermoluminescence Geol. Materials, London — New York, Acad. Press., 1968, p. 193—223.
439. *Medved D. B.* The optical properties of natural and synthetic hackmanite.— J. Chem. Phys., 1953, **21**, N 7, p. 301—312.
440. *Melamed N. T., F. de Barras, Viccaro P. J. Artman J. O.* Optical properties of Fe^{3+} in ordered and disodered $LiAl_5O_8$.— Phys. Rev. B: Solid State, 1972, **5**, N 9, p. 3377—3383.
441. *Merz S. Z., Pershan P. S.* Charde conversion of irradiated rare — earth ions in galcium fluoride.— Phys. Rev., 1967, **162**, p. 217—247.
442. *Mollwo E.* On electronic conductivity and *F*-centers in fluor spar.— Göttinger Nachr., 1934, **1**, p. 79—87.
443. *Morton J. R.* Identification of some sulfur-containing radical trapped in single crystals.— J. Phys. Chem., 1967, **71**, N 1, p. 89—91.
444. *Muer D. de.* Development of a universal method for calculating the thermoluminescence parameters.— Physica, 1970, **48**, N 1, p. 1—12.
445. *Mukerji A., Tanton G. A., Williams J. E.* *X*-ray induced *F*-centers in CaF_2.— Phys. Stat. Sol., 1967, **2**, N 1, 167—175 p.

446. *Nagy E.* Luminescence phenomena in willemite phosphors.— Acta Phys. Hung., 1951, **1**, p. 115—126.
447. *Nambi K. S. V., Higashimura T.* Thermoluminescence properties of dysprosium- and thullium-activated calcium sulphate phosphors at high gamme doses.— J. Nucl. Sci. and Technol., 1970, **7**, N 11, p. 595—597.
448. *Nash D. B.* Proton-excited luminescence of silicates: experimental results and lunar implications.—J. Geophys. Res., 1966, **71**, N 10, p. 2517—2534.
449. *Nicholas J. V.* Luminescence of hexavalent uranium in CaF_2 and SrF_2 powders.— Phys. Rev. Ser. 11, 1967, **155**, N 2, p. 151—156.
450. *Nicholas J. V.* Origin of the luminescence in natural zircon.— — Nature, 1967, **215**, p. 1476.
451. *Ogier M.* Limites d'utilisation des methodes de thermoluminescence des feldspaths en stratigraphie.—Mem. Bur. rech. geol. et mineeres, 1972, N 77/2, p. 917—919.
452. *Okuno E., Watanabe Sh.* U. V.— Induced thermoluminescence on natural calcium fluoride.— Health Phys., 1972, **23**, N 3, p. 377—382.
453. *Orgel L. E.* Phosphorescence of solids containing the manganous or ferric ions.— J. Chem. Phys., 1955, **23**, N 10, p. 1958.
454. *Oszy A. J.* The excitation spectra of some tungstates.— J. of the Opt. Soc. Amer., 1951, **41**, N 1, p. 57—58.
455. *Palumbo D. T.* Electronic states of Fe^{3+} in $LiAlO_2$ and $LiAl_5O_8$ phosphors.— J. Luminescence, 1971, **4**, N 2, p. 89—97.
456. *Perrin A., Priquent J.* Etude spectroscopique de l'ion diuranyle.— Bull. Soc. Chim. France, 1969, N 9. p. 3077—3085.
457. *Pissarenko V. F., Bykovskii P. J.* Luminescence of Sm^{2+} in $CaSO_4$.— Phys. Stat. Sol., 1968, **26**, N 1, p. K. 13—K.14.
458. *Pott G. T., McNicol B. D.* The phosphorescence of Fe^{3+} ions in oxide host lattices. Zero-phonon transition in $Fe^{3+}/LiAl_5O_8$.—Chem. Phys. Letters, 1971, **12**, N 1, p. 62—63.
459. *Pott G. T., McNicol B. D.* Zero-phonon transition and fine structure in the phosphorescence of Fe^{3+} ions in ordered and disodred $LiAl_5O_8$.— J. Chem. Phys., 1972, **56**, N 11, p. 5246—5251.
460. *Pott G. T., NcNicol B. D.* The luminescence of Fe^{3+} and Cr^{3+} in γ-Al_2O_3. — J. Luminescence, 1973, N 6, p. 225—228.
461. *Povarennykh A. S., Platonov A. N., Tarashchan A. N., Belichenko V. P.* The colour and luminescence of tugtupite (berillosodalite) from Illimaussaq, South Greenland.— Medd. am Gronland. Bd. 1971, **181**, N 14, p. 5—11.
462. *Prener J. S., Williams F. E.* Self-activation and self-coactivation in zinc sulfide phosphors.— J. Chem. Phys., 1956, **25**, N 2, p. 361—362.
463. *Presland M. J., Marshall R., Franks J.* Yellow and red emitting ZnS-Cu phosphors.— J. Electrochem. Soc., 1964, **111**, N 5, p. 628—629.
464. *Przibram K.* Neue Fluoreszenzbeobachtungen an Mineralien.— Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1958, **6**, N 4, p. 419—423.
465. *Przibram K.* Über die weite Verbreitung einer bläulichen Fluoreszenz organischen ursprung.— Naturwiss., 1959, **46**, H. 24, p. 666—670.
466. *Przibram K.* Über die weite Verbreitung einer bläulichen Fluoreszenz organischen ursprungs.—Anz. Österr. Akad. Wiss. Math. naturwiss., K1, 1960, **97**, N 1—14, p. 65—68.
467. *Rabiner N.* Fluorescence of Dy^{3+} in CaF_2.— Phys. Rev., 1963, **132**, N 1, p. 224—228.
468. *Rabiner N.* Fluorescence of Sm^{3+} in CaF_2.—Phys. Rev., 1963, **130**, p. 502—506.
469. *Randall J. T.* Fluorescence of Mn-containing compounds.— Proc. Phys. Soc., 1939, **A170**, p. 272—277.
470. *Ratnam V. V., Bose H. N.* Thermoluminescence and thermoluminescence spectra of CaF_2 crystals irradiated by *X*-rays.—Phys. status solidi, 1966, **15**, N 1. p 309—316.

471. *Ratiner H. X*-ray-exscited optical fluorescence of ten rare earth ions in Y_2O_2S, La_2O_2S and Gd_2O_2S.— Phys. Stat. sol. (a), 1972, **12**, N 2, p. 447—451.
472. *Reihl N.* Experiments on natural luminescence of zinc blend from Tsumeb.— Fundam. Radiol., 1949, **4**, p. 3—12.
473. *Riehl N.* Einführung in die Lumineszenz. München. Thieming K. G., 1971. 370 p.
474. *Rolfe J., Lipseft E. R., King W. J.* Optical absorption and fluorescence of oxygen in alkali halide crystals.— Phys. Rev., 1961, **123**, N 2, p. 447—454.
475. *Sastry S. B. S., Viswanatham V., Ramasastry C.* Lead centers in alkaline halides: NaCl, KCl and KBr.— J. Phys. Soc. Jap., 1973, **35**, № 2, p. 508—513.
476. *Saunders D. F.* Thermoluminescence and surface correlation of limestones.— Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geol., 1953, **37**, N 1, p. 114—124.
477. *Scharmann A., Schwarz G.* Luminescence decay and delayed spectra of $CaWO_4$ single crystals.— Phys. status solidi, 1970, **42**, N 2, p. 781—785.
478. *Schlesinger M.* Thermoluminescence in aluminium-containing quartz.— Phys. Lett., 1964, **10**, N 1, p. 49—50.
479. *Schlesinger M.* Optical studies of electron and hole trapping levels in quartz.— J. Phys. Chem. Sol., 1965, **26**, N 12, p. 1761—1766.
480. *SchlesingerM., Menon K.* Analysis of thermal glow cirves in rare-earth-doped CaF_2 crystals.— Canad. J. Phys., 1969, **47**, N 15, p. 1637—1638.
481. *Schneider J., Räuber A., Discher B. a. o.* Direct confirmation of the *A*-center model in ZnS by observation of hyperfine structure in EPR spectra.— J. Chem. Phys., 1965, **42**, N 5, p. 1839—1891.
482. *Schuman J. H., Evans L. W., Ginter R. J., Murata K. J.* The sensitized luminescence of manganese-activated calcite.— J. Appl. Phys., 1947, **18**, N 8, p. 732—839.
483. *Schulman J. H., Kirk R. D.* Luminescence sulfur centers in alkali halides and other inorganic solids.— Solid State Comm., 1964, **2**, p. 105—108.
484. *Scouler W. J., Smakula A.* Coloration of pure and doped calcium fluoride crystals at 20 and — 196° C.— Phys. Rev., 1960, **120**, N 4, p. 1154—1161.
485. *Shionoya Sh., Koda T., Era K., Fujiwara H.* Associated defects showing luminescences in zinc sulfide.— J. Phys. Soc. Japan, 1963, **18**, Suppl. 2, p. 229—305.
486. *Shionoya S., Kodayashi J., Koda T.* Polarisation of the green-copper luminescence in hexagonal ZnS single crystal.— J. Phys. Soc. Japan, 1965, **20**, N 11, p. 2046—2053.
487. *Shionoya S., Urabe K., Koda T., Era K., Fujiwara H.* Nature of the red-copper luminiscence center in ZnS crystals as elucidated by polarization measurements.— J. Phys. Chem. Soc., 1966, **27**, p. 865—879.
488. *Shionoya Sh.* Luminescence of lattices of the ZnS type.— Lum of inorg. sol., New York — London, 1966, p. 206—286.
489. *Shionoya Sh.* Review of luminescence in II—VI compounds.— J. of luminescence, 1970, **1—2**, p. 17—38.
490. *Slack G. A., O'Meura B. M.* Infrared luminescence of Fe^{2+} in ZnS.—Phys. Rev., 1967, **163**, N 2, p. 335—338.
491. *Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H.* Multiplets of transition-metal ions in crystals. New York — London, Acad. Press., 1970. 332 p.
492. *Sugibushi K., Mita Y.* Electron-spin resonance studies in ZnS-Cu, ZnS-Si.— Phys. Rev., 1966, **147**, N 1, p. 151—154.
493. *Sunta C. M.* Thermoluminescence spectrum of gamma-irradiated natural calcium fluoride.— J. Phys. C. Solid State phys., 1970, **3**, N 9, p. 1978—1983.
494. *Suzuki A., Shionoya S.* Mechanism of the green-cooper luminescence in ZnS crystals. 1. Direct evidence for the pair emission mechanism.— J. Phys. Soc. Japan, 1971, **31**, N 3, p. 413—417.

495. *Szerenci P., Dearman H. H.* Triplet energy transfer in polyadenylic acid: temperature dependence of phosphorescence quenching by Mn^{2+}.— J. Chem. Phys., 1973, 58, N 6, p. 2467—2476.
496. *Thermoluminescence* of geological materials. London — New York, Acad. Press., 1968. 678 p.
497. *Tomar M. S.* Color centers in pure and doped CaF_2.— Proc. Nucl. Phys. and Sol. State Phys. Symp. Bombay, 1972, **14**, S. 1, p. 147.
498. *Townsend P. D.* Measurement of charge trapping centers in geological specimens.— Thermoluminescence Geol. Material, London — New York, Acad. Press, 1968, p. 51—60.
499. *Urbach F.* The absorption bands of solids. S. B. Akad. Wiss. Wien, 1929, IIa, **138**, p. 389—418.
500. *Van Gool W.* Fluorescence centers in ZnS.— Philips Res. Repts. Suppl. 1961, N 3, p. 1—119.
501. *Van Uitert L. G.* Factors influencing the luminescent emission states of the rare earths.— J. Electrochem. Soc., 1960, **107**, N 10, p. 803—806.
502. *Vaz J. E., Eduardo K., Sentfle F. E.* Thermoluminescence study of the natural radiation damage in zircon.— J. Geophys. Res., 1971, **76**, N 8, p. 2038—2050.
503. *Wachtel A.* The effect of Li and Ti on ZnS : Cu and ZnS : Ag phosphors.— J. Electrochem. Soc., 1962, **109**, N 4, p. 309—312.
504. *Wachtel A.* Thallium-activated ZnS phosphors.— J. Electrochem. Soc., 1962, **109**, N 4, p. 306—309.
505. *Walzel W.* Luminescence analysis and sedimentary petrology.— Zbl. Min. Geol. Paläont., 1939, **225**, p. 73—81.
506. *Wanmaker W. L., ter Vrugt J. W., Meester E. P. J.* Luminescence of alkaline earth zirconium silicates.— J. Electrochem. Soc., 1972, **119**, N 9, p. 1237—1240.
507. *Ward R. W., Whippey P. W.* Thermoluminescence and *X*-ray stimulated luminescence of CaF_2 — Eu crystals.— Can. J. Phys., 1973, **51**, N 4, p. 382—388.
508. *Wilkins R. W. T.* U—O bond lengths and force constants in some uranyl minerals.— Z. Kristallogr., 1971, **134**, N 3—4, p. 285—290.
509. *Wight D. R., Dean P. J.* Extrinsic rescombination radiation from natural diamond: exiton luminescence associated with the N 9 center.—Phys. Rev., 1967, **154**, N 3, p. 689—696.
510. *Williams F. E.* Theory of the energy levels of donor-acceptor pair.— J. Phys. Chem. Sol., 1960, **12**, N 3/4, p. 265—271.
511. *Witzmann H., Heezog G., Wuntke K.* Thermolumineszenz von $CaSO_4$ Sm.— Zeitschtr. Phys. Chem. (Leipzig), 1964, **225**, S. 325—328.
512. *Wybourne B. G.* Spectroscopic properties of rare earths. New York, 1965, 236 p.
513. *Wood D. L., Kaiser W.* Absorption and fluorescence of Sm^{2+} in CaF_2, SrF_2 and BaF_2 — Phys. Rev., 1962, **126**, N 6, p. 2079—2088.
514. *Zeller E. J., Wray J. L., Daniels F.* Thermoluminescence induced by pressure and by crystallization.— J. Chem. Phys., 1955, **23**, N 11, p. 2187—2189.

Абернатиит **143**
Агат 148, 154
Адамин 154
Адуляр **72,** 78, 79
Аксинит **73**
Александрит 57, **58, 59,** 62—65
Аллофан 148, **149,** 154
Алмаз 13—15, 18, 31, **45**—47, 48, 194
Алунит 154
Альбит **73,** 78, 191, 250, 251
Альстонит **153,** 154, 195
Амазонит 77, 81, **82, 83,** 84, 85, 154, 169, 191, 199, 252, 256
Амблигонит **73,** 78, 154, 194
Анальцим **73,** 154, 194
Ангидрит 2, 68, 69, 70, 73, 86, 92, 93, 97, **99,** 100—102, 104, 105, 107—117, 126—130, 154, **189,** 194, 197, 209, 210, 241—249, 230, 231
Англезит **73,** 154
Андерсонит **135,** 137, 138, 140, 143
Анортит 250
Антофиллит **73**
Апатит 2, 68—70, 73, 85, 86, 90, 92—96, 100—103, 105—112, 114—117, **179—188,** 194, 197, 210, 228—241
Апофиллит 70, 71, 72, 73, 86, 92, 93, 154, 194
Арагонит 16, 73, 86, 104, **106,** 107, 108, **111,** 154, 195, 197
Аргентит 33
Афганит **129,** 130
Барилит 154
Барит 14, **73,** 86, 128, 129, 130, 152, 154, 194
Баритокальцит 154
Баритоцелестин 109, 110
Бейлиит **135,** 137, 138, 141
Бергенит **138**
Берилл 18, 76, **78,** 79, 194
Бериллсодалит **129,** 130, 259, 260, 261
Болтвудит **137**
Борнит 39
Брусит **72, 73,** 154, 194
Бура 154

Вавеллит 154
Вальпургин **138**
Ванадинит 19, **164,** 165, 167, 194
Ванденбрандеит **136**
Вантгоффит 154
Вануралит **136,** 144
Виллемит 13, 15, 67, 69, 70, 71, 73, 194
Виллиомит 194
Витерит 73, 153, 154, 195
Вишневит 128, **129,** 130, 259, 260, 261
Волластонит 69, **70,** 73, 154, 194
Вульфенит 19, **164,** 165, 167, 194

Гакманит 22, 128, **129,** 130, 194, **258, 259, 260, 261, 262**
Галит 154, 194
Галлуазит 154
Ганит **72, 73,** 194
Гаюин **129,** 130, 194
Геарксутит 154
Гиалит 148, **149**
Гидраргиллит **154**
Гидроборацит **153,** 154
Гидромагнезит 154
Гидроцинкит 154
Гипс **73,** 154, 194
Главколит **73,** 154, 259, 260
Глауберит 154
Говлит 154
Гранат 58, 62, 63, 64
Гринокит 18, 29, **41,** 44, 194

Датолит 86, **92,** 93
Диаспор **72, 73,** 194
Диопсид 18, 58, **60,** 62, 63, 64, 65, 72, 73, 78, 194
Доломит **72, 73,** 154, 196, 197

Изумруд 14, 57, **58, 59,** 60, 61—63
Индерборит 154
Иригинит **136**

Казолит **143**
Каламин 154
Калиборит **153**
Калькурмолит **136**
Кальцит 11, 14, 15, 16, 19, 67, 68, 69, **70,** 73, 74, 81—84, 85, 86, 92, 93, 104, 106, 108, 115, 119, 149, 150, 151, 154, 155, 174, **188,** 195, 196, 197, 199, 209, 240, 261
Каолинит 154
Карнотит **136,** 144
Кварц 19, 73, 78, 79, 80, 169, 174, 190, 194
Кианит 57, **61—64,** 65, 80, 194

Киноварь 18, 29, 41, 42, 44, 45, 194
Клевеландит **72, 73**
Колеманит 154
Корунд 14, **58,** 65, 194
Кридит 154
Криолит 194
Крокоит 19, **164,** 165, 167, 194
Ксонотлит 154
Кунцит 15, 73
Кюрит 145, **146**

Лабрадор 250, 251
Лавровит 72
Лазурит 128, **129,** 130, 194, 258, 260
Левигит 154
Ледгиллит 154
Лейкофанит 18, 86, 104, **105,** 107, 108, 110, 111, 114, 115, 117, 194
Лейцит 154
Леонгардит 154
Лорандит **41,** 43, 44

Магнезит 73, **153,** 154, 195
Мезолит 154
Мейонит 73, **78,** 154, 194, 259
Метаторбернит **143,** 144
Метаотенит 133, **134,** 140, 143, 144
Метановачекит **138**
Метаураноспинит **136**
Метацейнерит **143**
Микроклин 73, 78, 191, 199, 200, 251, 255, 256
Мирабилит 152, 154, 194
Моктецумит **145**

Натролит 154

Олигоклаз 73, **77,** 78, 110, 111, 154, 251, 257
Опал 148, **149,** 150, 154, 194
Ортоклаз 73, 76, **77, 78,** 79, 191, 251, 254, 256
Окись магния 64
Отенит 137, **138,** 144, 146, 147, 148

Пандермит 154
Парсонсит **134,** 138, 144
Пектолит **73**
Петалит **73,** 194
Пирит 39
Пироморфит 126, 127, 128, 154, 194
Пирохлор 86, 95, 194
Пирофиллит 154
Плагиоклаз 76, **78,** 79, 92, 93, 250, 251
Повеллит 13, 154, **164,** 167, 194
Полевой шпат 2, 15, 18, 19, 69, 76, 77, 79, 85, 86, 108, 169, 191, 194, **250—258**
Поллуцит **72, 73,** 154, 194
Пренит **73,** 194

Разерфордин 137, **138,** 143
Реальгар 18, **41**—45, 194
Ренардит **134,** 138, 144
Родохрозит **73**
Рубин 14, 17, 22, 57, 58, 60, 61, **62, 63**

Сабугалит **138,** 140, 148
Салеит **134,** 138, 140, 148
Санидин **73,** 78, 191
Сапфир 14
Селлаит 73, 194
Скаполит 15, 73, 76, 78, 126, 127—130, 154, 194, 258, **259—262**
Склодовскит **143**
Сколецит 154
Скупит **145**
Смитсонит **153,** 154, 195
Содалит 15, 76, 128, 129, 130, 154, 192, 194, **258—262**
Соддиит **137**
Сподумен **70, 72, 73,** 194
Станнин 33
Стронцианит 73, 86, 154, 195
Сфалерит 2, 18, 29, **31,** 32, 33, 35—42, 44, 45, 69, 70, 71, 73, 80, 213—219, 194

Тааффеит 194
Тальк 154
Тенардит 154
Томсонит 154
Топаз 58, 60, **62, 63,** 73, 78, 79, 194
Торбернит **138,** 144, 146
Трегерит **138**
Тремолит **72, 73,** 154, 194
Триплит **72, 73**
Трустит **73**
Турмалин **78,** 194
Тюямунит **136,** 144

Улексит **153,** 154
Умохоит **136**
Ураноспинит **136,** 138
Ураноталлит 137
Уранотил **137**
Уранофан **137,** 143
Ураноцирцит 133, **134,** 138, 140, 148
Уссингит 194, **258, 259, 260, 261, 262**

Фенакит **72, 73,** 76, 78, 168, 194
Флюорит 2, 14, 15, 16, 17, 19, 69, **70,** 73, 86, 90, 92—97, 100, 101, 104, 106, 108—112, 114—123, 154, 157, 158, 159, 162, 163, **171—176,** 177—179, 194, 197, 211, **220—228,** 230, 231, 239, 247
Форстерит **72, 73,** 194
Фосфуранилит **134, 138,** 144

Халцедон 148, **149,** 150, 153, 194
Ханксит 154
Хиолит 154
Хризоберилл 194

Цейнерит 136, 146
Целестин **152,** 154, 194
Цеолит 154
Церуссит 73, **153,** 154, 195
Циркон 18, **72, 73,** 76, 78, 86, 115, 117, **118,** 167, 191, 192, 194, 230, 231

Шеелит 13, 15, 17, 19, 22, 86, 96, 108, 110, 112, 114, 115, 119, 163, **164,** 165, 166, 167, 168, 190, 194, **106**
Шпинель 57, **58, 59, 62, 63,** 73, 194
Шрекингерит **135,** 137, 138, 140

Эденит 18, 73, 86, 104, **105,** 107, 108, 110, 114, 115, 117, 194
Эльбаит 19, **160,** 161, 162
Энстатит 194
Эпсомит 154
Яхимовит **143**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Часть I

Общие представления о люминесценции

Глава 1. Основные понятия. Явления переноса энергии. Систематика центров 5

§ 1. Особенности и механизмы люминесценции 5
§ 2. Процессы передачи энергии возбуждения 10
§ 3. Люминесценция минералов. Краткие исторические сведения. Систематика центров 14

Глава 2. Основные характеристики люминесценции и методы их изучения 20

§ 1. Спектроскопические характеристики 20
§ 2. Кинетические характеристики 26
§ 3. Выход и интенсивность люминесценции 27

Часть II

Фото- и рентгенолюминесценция минералов. Экспериментальные результаты и теоретическая интерпретация

Глава 3. Рекомбинационная люминесценция минералов 29

§ 1. Люминесценция сфалерита 31
§ 2. Краевое излучение сульфидных минералов 41
§ 3. Люминесценция алмаза 45

Глава 4. Люминесцентные свойства примесных ионов в минералах . 50

§ 1. Люминесценция ионов группы железа 57
§ 2. Ультрафиолетовая люминесценция ионов Pb^{2+} 81
§ 3. Люминесцентные свойства редкоземельных ионов в минералах . 86
§ 4. Люминесценция примесного урана 121

Глава 5. Люминесцентные свойства и кристаллохимические особенности молекулярных ионов в минералах 124

§ 1. Люминесценция молекулярных ионов O_2^- и S_2^- 125
§ 2. Люминесценция уранил-иона 130
§ 3. Люминесценция примесных молекул с триплетными состояниями . 150

Глава 6. Собственные дефекты как центры люминесценции в минералах 156

§ 1. Центры окраски 156
§ 2. Тетраэдрические анионные комплексы 163

Глава 7. Особенности спектров и закономерности распределения центров люминесценции в минералах 171

§ 1. Флюорит 171
§ 2. Апатит 179
§ 3. Кальцит 188
§ 4. Ангидрит 189
§ 5. Шеелит 190
§ 6. Кварц 190

§ 7. Полевые шпаты 191
§ 8. Циркон 191
§ 9. Минералы группы содалита 192

Часть III

Термолюминесценция минералов

Глава 8. Основные понятия и характеристики 196

§ 1. Понятие «электронно-дырочный центр». Типы центров и роль примесей в их образовании 198
§ 2. Метод термовысвечивания. Характеристики центров захвата. Спектры термовысвечивания 201
§ 3. Методы определения параметров центров 205
§ 4. Роль редкоземельных ионов в процессе образования и стабилизации электронно-дырочных центров в минералах 209

Глава 9. Систематика центров термолюминесценции по классам и группам минералов 213

§ 1. Сфалерит 213
§ 2. Флюорит 220
§ 3. Апатит 228
§ 4. Ангидрит 241
§ 5. Полевые шпаты 250
§ 6. Каркасные алюмосиликаты с добавочными анионами 258

Приложения 263

Литература 270

Указатель минералов 293

АРКАДИЙ НИКОЛАЕВИЧ ТАРАЩАН

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Печатается по постановлению ученого совета Института геохимии и физики минералов Академии наук УССР

Редактор *С. А. Свердлова*. Оформление художника *Д. Д. Грибова*.
Художественный редактор *Г. И. Малинкович*. Технический редактор *И. Н. Лукашенко*.
Корректор *Р. С. Коган*

Информ. бланк № 616.
Сдано в набор 10.05.77. Подп. в печ. 12.05.78. БФ 09238.
Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 1. Обыкн. нов. гарн. Выс. печ.
Усл.-печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 20,03.
Тираж 1100. экз. Заказ 8-210.
Цена 3 руб. 40 коп.

Издательство «Наукова думка», 252601, Киев-601, ГСП, Репина, 3.
Книжная фабрика «Коммунист» РПО «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, 310012, Харьков-12, Энгельса, 11.

3 руб. 40 коп.

НАУКОВА ДУМКА

ная полоса в желто-красной области (550—670 нм) с максимумом ~ 630 нм [168, 256, 450]. Все природные цирконы однотипны по характеру свечения и отличаются в основном соотношением интенсивностей указанных компонент в спектрах; широкая полоса 630 нм проявляется в спектрах люминесценции значительно реже. Эта полоса, исчезающая в результате прокаливания кристаллов, связана с термически нестабильными радиационными центрами, возникающими в кристаллах при облучении, вызванном радиоактивным распадом урана и тория. Как показали исследования [168], содержание урана в образцах с интенсивной бесструктурной полосой свечения значительно выше, чем в образцах, где эта полоса или проявляется слабо, или совсем не наблюдается.

В результате прокаливания значительно увеличивается и интенсивность излучения редкоземельных ионов, в частности Dy^{3+}, что, возможно, связано, с одной стороны, с процессами рекристаллизации, с другой — с переходами $TR^{2} \rightarrow TR^{3+}$. Об изменении валентного состояния диспрозия можно судить по увеличению или уменьшению интенсивности линий Dy^{3+} в процессе термообработки и рентгеновского облучения образцов.

Среди других примесных ионов, выступающих в качестве центров люминесценции природных цирконов, следует отметить редкоземельные ионы Sm^{3+} и Eu^{3+}, замещающие Ca^{2+}[92, 256], и ионы Fe^{3+}, замещающие Si^{4+}.

§ 9. Минералы группы содалита

Для минералов этой группы наиболее характерными центрами люминесценции являются молекулярные ионы S_2^-, которые входят в решетку в виде добавочных анионов или изоморфно замещают Cl^-, и радикальные комплексы SO_4^-, занимающие крупные пустоты в каркасе и тетраэдрически координируемые катионами Na или Ca [191]. Относительная концентрация центров S_2^- в различных минералах определяется физико-химическими и термодинамическими условиями минералообразования. Наиболее интенсивная люминесценция характерна для минералов, образующихся в восстановительных условиях. Опыты по термоокрашиванию лазуритов [184] свидетельствуют о влиянии температуры на концентрацию центров. Прогрев образцов способствует диффузии атомов серы в кристаллической решетке и их полимеризации в радикальные группировки. Подобный процесс происходит также при термоокрашивании гакманитов. Сера, находящаяся в гакманите в форме ионов S^{2-}, диффундирует в наиболее деформированные или структурно неупорядоченные участки кристаллической решетки, образуя молекулярные центры S_2^- и S_3^-.

Одной из распространенных активаторных примесей в минералах этой группы являются тетраэдрически координированные ионы Fe^{3+}, дающие интенсивные полосы в области 650—800 нм.

В спектрах некоторых образцов фиксируются полосы Mn^{2+}, радикальных центров AlO_4^{4-} и SiO_4^{3-} и электронно-колебательные полосы органических радикалов; последние характерны для минералов, образующихся в условиях относительно низких температур.

* * *

Таким образом, экспериментальное исследование природы люминесценции, т. е. получение, интерпретация, анализ и расчет спектров излучения, установление тесной взаимосвязи люминесценции с различными свойствами минерального вещества, позволяет в настоящее время выделить наиболее перспективные направления практического ее использования в различных областях минералогии.

1. Исследование спектров излучения минералов открывает новые возможности люминесцентной диагностики, поскольку спектры — более объективные критерии их отличия, чем цвет и интенсивность свечения (табл. 39).

2. Исследование спектров люминесценции (фото-, рентгено- и термолюминесценции) позволяет однозначно устанавливать присутствие в минералах многих элементов-примесей, что обычно связано с трудоемкими аналитическими операциями. Это прежде всего относится к редкоземельным элементам; их определение и оценка количественного содержания с помощью традиционных методик (например, хроматографии, спектрального анализа), с одной стороны, весьма трудоемко, с другой — требует значительных навесок минерала. Кроме того, люминесцентный метод при рентгеновском возбуждении имеет более высокую чувствительность к обнаружению TR-примесей, чем другие методы анализа. Для многих активаторных примесей (Mn^{2+}, Pb^{2+}, $Fe^{3+}_{тетр}$) характерна прямая зависимость интенсивности соответствующих полос излучения от их концентрации, что позволяет определять их содержание в силикатах, карбонатах и других минералах. Кроме того, люминесценция — наиболее чувствительный метод, позволяющий установить наличие в минерале органического вещества.

3. По спектрам люминесценции получают важную информацию о характере изоморфных замещений в минерале, позволяющую однозначно определять формы вхождения элементов-примесей в минерал (изоморфные или в виде микровключений самостоятельных минералов), их валентность, наличие валентных превращений при различных видах энергетического (температура, радиация) или химического воздействия на кристалл, что является решающим при оценке характера изоморфных замещений (изовалентных или гетеровалентных). Кроме того, спектры люминесценции позволяют определять координацию и локальную симметрию примесного центра, устанавливать характер локальной компенсации избыточных зарядов и типы образующихся при этом центров, изучать распре-