

РЕЗОНАНСНОЕ ВТОРИЧНОЕ СВЕЧЕНИЕ Se_2^- В KI*Л.А.Ребане, Т.Ю.Халдре*

На примере Se_2^- в KI впервые измерен полный спектр резонансного вторичного свечения. Проведено количественное сопоставление с теоретическими моделями, выделены части резонансного комбинационного рассеяния, горячей и обычной люминесценции. Наблюдено предсказанное теорией немонокотное распределение сечения рассеяния оборотов комбинационного рассеяния.

Теоретическое рассмотрение двухфотонного процесса взаимодействия света с веществом показало [1 – 3], что возникающее в результате резонансное вторичное свечение (РВС) должно содержать компоненты излучения, отражающие различные этапы преобразования поглощенного фотона в веществе. Спектр РВС, был рассчитан для разных моделей примесного центра в кристалле [2, 4], и в тех случаях, когда модель включала быструю колебательную релаксацию, в спектре РВС оказывалось возможным выделить три основных компонента: обычную люминесценцию (ОЛ), которая излучается центром после установления теплового равновесия с кристаллом, горячую люминесценцию (ГЛ), которая излучается с возбужденных колебательных уровней в ходе колебательной релаксации [5], и резонансное комбинационное рассеяние (РКР), которое входит в общий поток РВС.

В настоящей работе на примере Se_2^- в KI впервые зарегистрирован полный спектр РВС, проведено выделение его трех основных компонентов и количественное сопоставление с теоретическими моделями.

Наиболее характерные спектры, допускающие надежную и простую интерпретацию, получены в модели примесного центра, учитывающей одно выделенное локальное колебание, положение равновесия которого и частота изменяются при электронном переходе [4]. Модель учитывает распад локального колебания на кристаллические путем введения лоренцевой ширины вибронных уровней. В адиабатическом и кондоновском приближениях, при низкой температуре модель предсказывает появление в спектре РВС двух серий вибронных переходов по локальному колебанию [6]: чисто электронной линии и ее вибронных повторений в спектре ОЛ и релеевской линии и ее вибронного повторения в спектре РКР. Спектр ГЛ следует ожидать в виде наложения серий вибронных переходов, начинающихся от каждого из вибронных уровней возбужденного состояния центра, заселенных в ходе колебательной релаксации.

Выбор в качестве "модельной системы" примесного центра Se_2^- в кристалле KI основывался на следующем: во-первых, полоса примесного поглощения (450 – 600 нм) допускает резонансное лазерное возбуждение несколькими линиями; во-вторых, единственное внутримолекулярное колебание образует выделенное локальное колебание примесного центра.

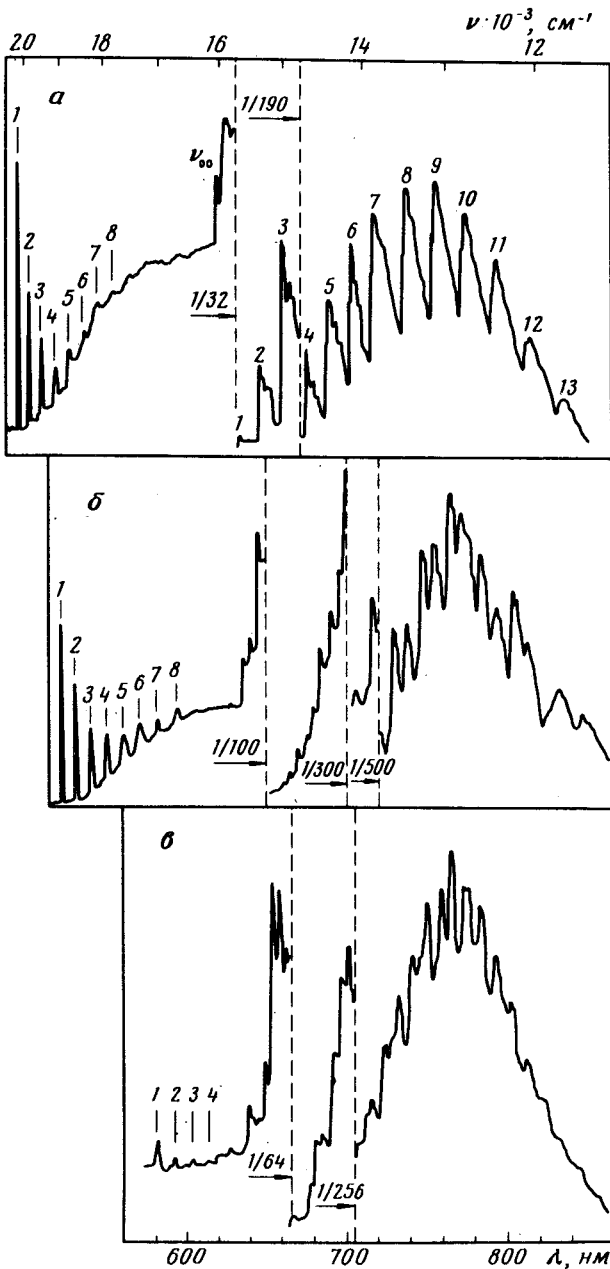


Рис. 1. Спектры РВС кристалла $KI-Se_2^-$ при 5 К и возбуждении лазерными линиями: *a* – возбуждение 20486 см^{-1} на 22-й вибронный уровень (линия 4880 \AA , $0,8\text{ вт}$); *б* – возбуждение 19430 см^{-1} на 16-й уровень (линия 5145 \AA , $0,5\text{ вт}$); *в* – возбуждение 17595 см^{-1} на 7-й уровень (линия 5682 \AA , $0,2\text{ вт}$)

На рис. 1 приведены спектры РВС кристалл $KI-Se_2^-$ при трех различных возбуждениях в резонансе с полосой поглощения ${}^2\Pi_u \leftarrow {}^2\Pi_g$ примесной молекулы. Уже на первый взгляд в спектре РВС отчетливо выделяется ОЛ и РКР. Серия полос 0, 1, 2, ..., 13, примыкающая с длинноволновой стороны к линии чистоэлектронного перехода ν_{00} , есть вибронные полосы ОЛ. Серия полос, примыкающая к релеевской линии, есть линии РКР разных порядков. Интегральная интенсивность всей части РКР составляет $\sim 10^{-5}$ от интегральной интенсивности ОЛ.

С целью обоснованного выделения спектра ГЛ и сравнения измеренного спектра РВС с рассчитанным на основе модели [4] было необхо-

димом задать разумные параметры центра, что в свою очередь требовало построения адиабатических потенциалов нижних электронных состо-

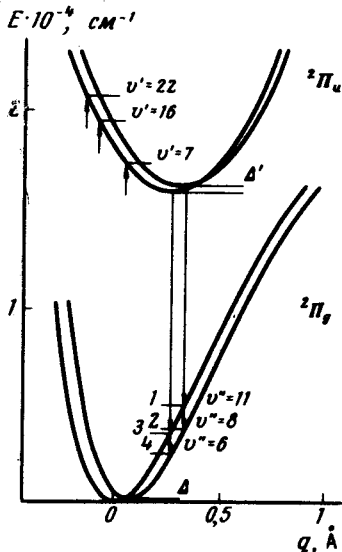


Рис. 2. Адиабатические потенциалы центра Se_2^- в KI. Орбитальное расщепление основного и возбужденного электронных состояний Δ и Δ' равны 220 и 152 см^{-1} , соответственно. Стрелки 1, 2, 3 и 4 соответствуют максимумам четырех вибронных серий в спектре ОЛ

Электронные состояния центров образованных изоэлектронными ионами O_2^+ , S_2^- и Se_2^- во многом аналогичны [6]. Основное электронное состояние $^2\Pi_g$ является орбитально вырожденным и при ориентации оси молекулы вдоль $\langle 110 \rangle$ расщепляется в кристаллическом поле на два подуровня. В спектре ОЛ центров O_2^+ и S_2^- переходы на эти два подуровня видны как две вибронные серии. В спектре Se_2^- наблюдается еще третья вибронная серия, интенсивность которой меняется в зависимости от частоты возбуждения (ср. рис. 1, а, б и в). Появление третьей серии было отнесено за счет расщепления возбужденного электронного состояния $^2\Pi_u$. Было проведено разделение трех вибронных серий в спектре ОЛ и определены площади отдельных полос, характеризующие согласно принципу Франка – Кондона вероятности отдельных вибронных переходов. Построенные с их помощью адиабатические потенциалы показаны на рис. 2. Адиабатические потенциалы основного электронного состояния $U_g^{(1,2)}$ были взяты в виде потенциалов Морзе и возбужденного состояния $U_u^{(1,2)}$ – в виде параболы.

$$U_g^{(1)}(\text{см}^{-1}) = 2,7 \cdot 10^4 [1 - \exp(-1,6q)]^2, \quad U_u^{(1)}(\text{см}^{-1}) = 16040 + 2,55 \cdot 10^4 (q - 0,27)^2$$

$$U_g^{(2)}(\text{см}^{-1}) = 220 + 2,7 \cdot 10^4 [1 - \exp(-1,6q + 0,11)]^2, \quad U_u^{(2)}(\text{см}^{-1}) = \quad (1)$$

$$= 16192 + 2,55 \cdot 10^4 (q - 0,33)^2.$$

Частоты ω_g и ω_u получены на основе вибронной структуры спектров люминесценции и поглощения [7]. Сдвиг минимумов по оси энергий Δ и Δ' получен из относительных смещений вибронных серий. Сдвиг положений равновесия – из различия стоксовых потерь в сериях (1) и (2).

Появление в спектре ОЛ трех, а на четырех вибронных серий, как следует из рис. 2, связано с тем, что частоты вибронных переходов серий (2) и (3) очень мало отличаются.

С этими параметрами были сосчитаны спектры РВС в области ГЛ и РКР. Согласно [4], интенсивность перехода $v' \rightarrow v''$ дается выражением

$$I_{v'' v'}^M \sim \frac{\xi^{2(M+v''+v')} v'!}{M!} \sum_{h=0}^{v''} \sum_{l=0}^{v''-h} \sum_{l'=0}^{v''-h-l} (-1)^{l+l'} \times$$

$$\xi^{(-2)(2n+l+l')} \times \frac{1}{n! l! l'! (v''-l-l'-n)! (v'-l-n)! (v'-l'-n)!},$$

где $\xi^{(2)}$ – безразмерные стоксовы потери (принято $\xi^2 = 11$). M – определяет номер уровня возбуждения. При $v' = M$ формула (2) дает интенсивность РКР; при $0 < v' < M$ получаем переходы ГЛ; при $v' = 0$ получаем переходы ОЛ.

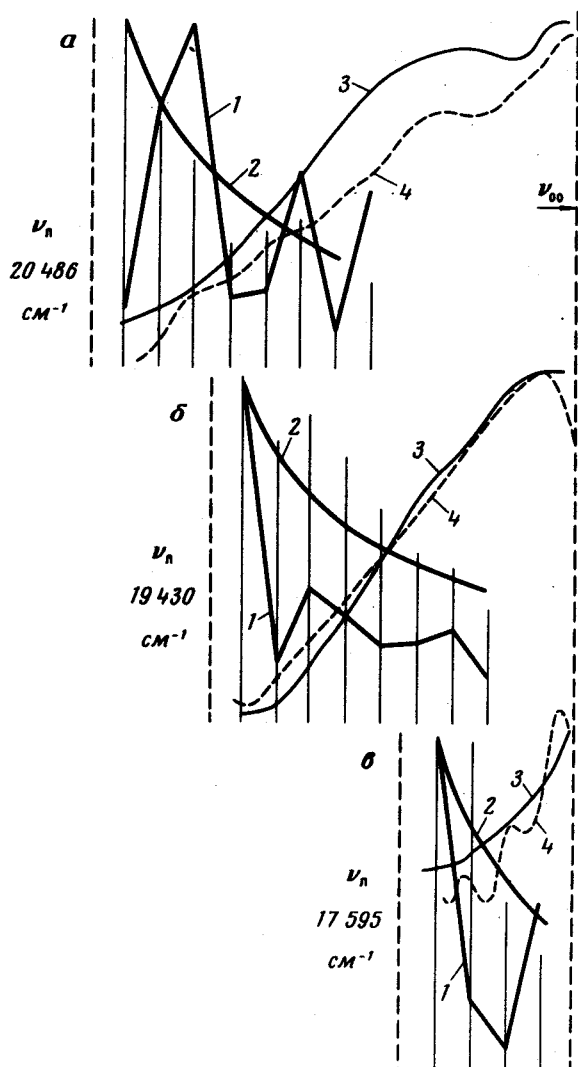


Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные спектры РКР и ГЛ для трех частот возбуждения (а, б и в как на рис. 1). Вертикальные линии соответствуют экспериментальным значениям площадей под полосами РКР на рис. 1. Кривые 1 и 2 – расчет сечений рассеяния по формуле (2) и по модели работы [2]. Кривые 3 и 4 – экспериментальные и рассчитанные по формуле (2) спектры ГЛ

Широкая бесструктурная полоса, располагающаяся на рис. 1 с антистоксовой стороны от ν_0 , по своему положению в спектре РВС была отнесена за счет ГЛ. На рис. 3 она отделена от двух других компонентов спектра. На этом же рисунке приведены результаты теоретического расчета ГЛ. Видно, что теоретический спектр ГЛ хорошо согласуется с измеренным. Вибронная структура в теоретическом спектре ГЛ видна только для $\nu' = 7$. Отсутствие явной вибронной структуры полосы ГЛ при возбуждении на $\nu' = 16$ и 22 вызвано суперпозицией большого числа вибронных переходов, каждый из которых согласно модели имеет ширину.

Примечательна резкая немонотонность распределения сечения рассеяния обертонов РКР. В теоретическом спектре в рамках модели [4], она является естественным результатом различия вероятностей вибронных переходов, заданных адиабатическими потенциалами центра. В согласии с экспериментом относительный минимум сечений в спектре РКР для $\nu' = 16$ приходится на $\nu'' = 2$; а для $\nu' = 22$ расчет и эксперимент дают относительные минимумы при $\nu'' = 4$ и 7. На рис. 3 приведено также распределение сечений рассеяния, вычисленное в модели центра с широкой бесструктурной электронно-колебательной полосой [2]. Видно, что эта модель передает общий ход зависимости лишь в случае возбуждения на краю полосы резонансного поглощения (для $\nu' = 7$).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28 июля 1977 г.

Литература

- [1] K.Rebane, V.Hizhnyakov, I.Tehver. ENSV TA Toimetised Füüs. — Mat., 16, 207, 1967.
- [2] K.K.Ребане, В.В.Хижняков. Вторичное свечение примесного центра — люминесценция, горячая люминесценция и рассеяние. Препринт FAI = 28, Тарту 1973.
- [3] V.Hizhnyakov, I.Tehver. Phys. Stat. Sol., 21, 755, 1967.
- [4] V.Hizhnyakov, I.Tehver. Phys. Stat. Sol., 39, 67, 1970.
- [5] K.Rebane, P.Saari. Hot Luminescence and Relaxation Processes in the Centres of Luminescence. Preprint FI-42, Tartu 1976.
- [6] K.Rebane, L.Rebane. J.Pure and Appl. Chem., 37, 161, 1974.
- [7] G.J.Vella, J.Rolfe. J. Chem. Phys., 61, 41, 1974.