

9. Kaiser R., J. Chem. Phys., **42**, 1838 (1965).
10. Kuhlmann K. F., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **43**, 572 (1965).
11. Kaiser R., J. Chem. Phys., **39**, 2435 (1963).
12. Липпмаа Э., Алла М., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 4, 473 (1966).
13. Липпмаа Э., Паст Я., Пускар Ю., Алла М., Сьугис А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 1, 51 (1966).
14. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H., Progress in Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 1., Pergamon Press, 1966.

Институт кибернетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
13/XI 1967

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE  
FÜSIKA \* МАТЕМАТИКА. 1968, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII  
ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1968, № 1

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1968.1.17>

Л. РЕБАНЕ, Р. АВАРМАА

## ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦЕНТРОВ $\text{NO}_2^-$ В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ ОТ ЧАСТОТЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

L. REBANE, R. AVARMAA. MOLEKULIDEGA  $\text{NO}_2^-$  AKTIVEERITUD KAALIUMHALOGENIID-KRISTALLIDE LUMINESTSENTSI KVANTSAAGISE SÕLTUVUS ERGUTAVA VALGUSE SAGEDUSEST

L. REBANE, R. AVARMAA. DEPENDENCE OF LUMINESCENCE YIELD OF  $\text{NO}_2^-$  CENTRES IN POTASSIUM HALIDES ON THE FREQUENCY OF EXCITING LIGHT

Нами обнаружена и исследована зависимость выхода люминесценции примесных молекул  $\text{NO}_2^-$  в кристаллах KCl, KBr и KJ от длины волны возбуждающего света. Выход люминесценции в этих системах падает в пределах одной электронноколебательной полосы поглощения при переходе к более коротковолновому возбуждению.

Центры, образованные примесными молекулами  $\text{NO}_2^-$ , дают при низких температурах отчетливую вибронную структуру как в спектре люминесценции, так и в спектре поглощения [1, 2]. Это говорит о наличии у центра  $\text{NO}_2^-$  хорошо локализованных основного и возбужденного электронных состояний. При 90°K колебательная структура спектров обязана взаимодействию электронного перехода с деформационным ( $\nu_2$ ) колебанием молекулы  $\text{NO}_2^-$  с частотой 800  $\text{cm}^{-1}$  в основном и 600  $\text{cm}^{-1}$  в возбужденном электронных состояниях [2].

Монокристаллы KCl, KBr и KJ были выращены из солей марки ос. ч. и х. ч. по методу Киропулоса с добавлением в шихту от 1 до 2 мол.% соли  $\text{KNO}_2$  марки х. ч. Все измерения проведены при температуре 90°K. Спектры поглощения измерены на спектрофотометре СФД-2. Для измерений спектров возбуждения брались образцы толщиной около 10 мм, обеспечивающие полное поглощение возбуждающего света в максимуме полосы поглощения. Возбуждение осуществлялось ксеноновой лампой ДКсШ-200



через двойной монохроматор ДФС-12. Люминесценция  $\text{NO}_2^-$  выделялась фильтрами СС-5, ЗС-8 и водным раствором  $\text{NaNO}_2$  и регистрировалась ФЭУ-38. На тех же образцах определялся процент пропускания возбуждающего света. Спектр выхода был получен путем приведения спектра возбуждения к равной доле поглощенного в кристалле возбуждающего света. Погрешность вычисления выхода люминесценции больше в областях слабого поглощения, где основной вклад дает неопределенность в учете рассеянного света.

На рис. 1 (а, б, в) приведены спектры поглощения и спектры относительного выхода люминесценции  $\text{NO}_2^-$  в кристаллах КСl, КВг и КJ. В спектрах поглощения самая длинноволновая вибронная полоска соответствует возбуждению на нулевой колебательный уровень локального колебания  $\nu_2$ ; во всех кристаллах-основаниях наибольшее поглощение соответствует переходу с возбуждением трех-четырёх колебательных квантов локального колебания.

Спектр выхода имеет отчетливо ступенчатый характер. Максимальное значение выхода приходится на область нулевой вибронной полоски, и выход последовательно падает при возбуждении на более высокие колебательные уровни. В кристалле КСl относительный выход люминесценции в области первой и второй вибронных полосок составляет соответственно 0,7 и 0,3 от выхода в нулевой полосе (см. рис. 1, а). В более тяжелых основаниях падение выхода происходит более резко; например, в кристалле КJ (рис. 1, в) возбуждение на нулевой, первый и второй колебательные уровни дает выход люминесценции соответственно 1 : 0,36 : 0,10. При возбуждении на третий и более высокие колебательные уровни люминесценция практически отсутствует. Вместе с тем спектр люминесценции в основном не зависит от длины волны возбуждения.

В растворах сложных молекул [3, 4] и для центров люминесценции в кристаллах, представляющих собой примесные ионы тяжелых металлов [5], наблюдается постоянство выхода люминесценции при возбуждении в пределах одной электронной полосы поглощения и ступенчатый ход зависимости для полос поглощения, соответствующих возбуждению разных электронных состояний центра [6]. Отсутствие зависимости выхода от длины волны возбуждения есть следствие того, что процессы релаксации проходят очень быстро и до акта люминесценции успевают установиться тепловое равновесие центра с кристаллом. Шварцем на кристалле КСl-Tl было проверено, что это условие не нарушается и в ходе температурного тушения центра [7]. С другой стороны, для свободных легких молекул релаксационные процессы имеют малую вероятность и люминесценция идет с тех электронноколебательных состояний молекулы, на которые она была переведена возбуждением [8].

Насколько нам известно, частотная зависимость выхода люминесценции внутри одной полосы поглощения нами установлена впервые. Падение выхода при возбуждении высоких колебательных состояний центра свидетельствует о том, что в молекулярном центре  $\text{NO}_2^-$  вероятности безызлучательных переходов сравнимы с вероятностью релаксации избыточной колебательной энергии, полученной при возбуждении. Ступенчатый характер зависимости свидетельствует, что вероятность безызлучательных переходов, а также, вообще говоря, и вероятность релаксации зависят от состояния локального колебания. Предпринятое нами в работе [9] изучение температурного тушения люминесценции молекулярных центров  $\text{O}_2^-$  и  $\text{S}_2^-$  в щелочногалоидных кристаллах пока-



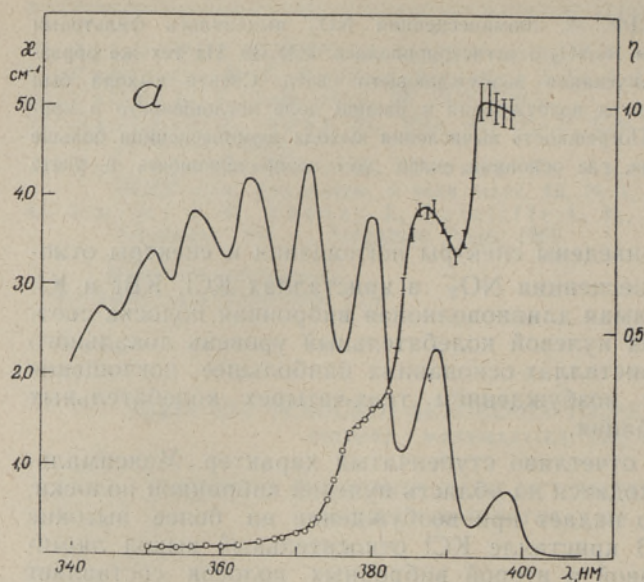
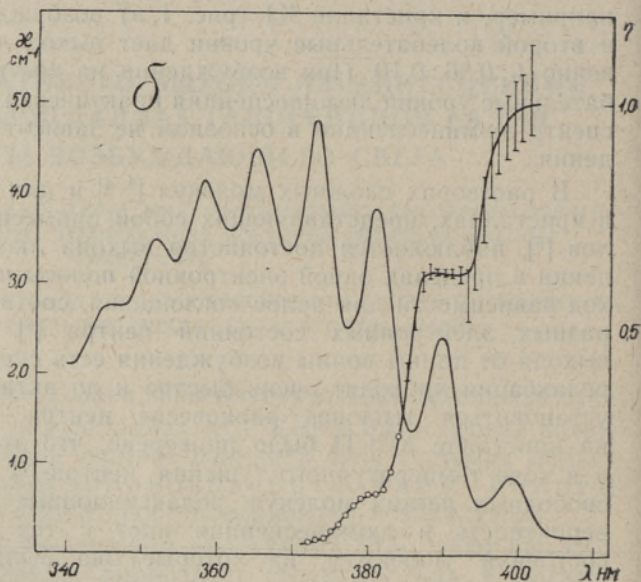


Рис. 1а. Спектр поглощения и спектр относительного выхода люминесценции центра  $\text{NO}_2^-$  в кристалле KCl.

Температура  $90^\circ\text{K}$ ; спектральная ширина щели  $60\text{ см}^{-1}$ ; вертикальные черточки указывают величины ошибок отдельных измерений.

Рис. 1б. Спектр поглощения и спектр относительного выхода люминесценции центра  $\text{NO}_2^-$  в кристалле KBr. Условия см. рис. 1а.



зало, что безызлучательные переходы в этих центрах идут с разных колебательных уровней локального колебания и вероятности этих переходов быстро возрастают с увеличением колебательного квантового числа. Естественно предположить, что в центре  $\text{NO}_2^-$  безызлучательные переходы тем более вероятны, чем выше уровень локального колебания молекулы и что для возбужденных колебательных уровней с номерами три и выше вероятность их оказывается достаточно большой, чтобы обеспечить потерю энергии возбуждения до того, как совершилась релаксация.

Обратимся теперь к различиям, наблюдавшимся в кристаллах KCl, KBr и KJ. Более быстрое падение выхода в более тяжелом основании



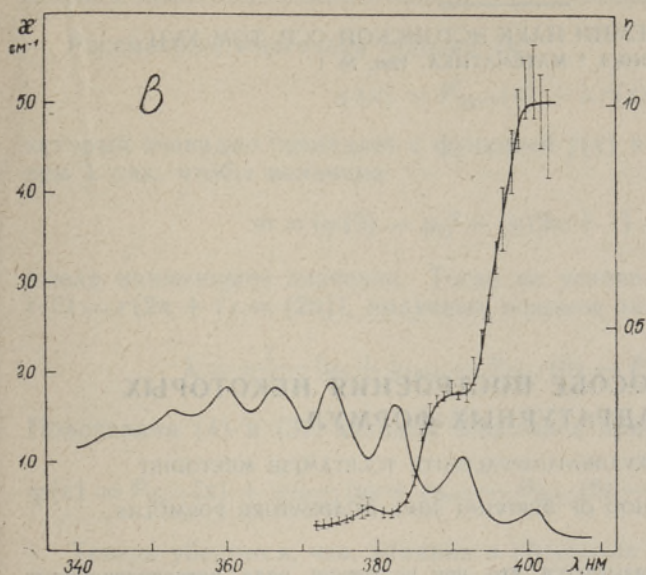


Рис. 16. Спектр поглощения и спектр относительного выхода люминесценции центра  $\text{NO}_2^-$  в кристалле КЖ. Условия см. рис. 1а.

можно качественно понять, если иметь в виду, что в ряду кристаллов КСl, КВг, КЖ убывает и предельная частота кристаллических колебаний (предельные частоты фонового спектра равны соответственно 210, 157 и  $135 \text{ см}^{-1}$  [10]). В кристалле КСl распад по кристаллическим колебаниям возбужденного состояния внутримолекулярного колебания  $\nu_2$ , имеющего частоту  $600 \text{ см}^{-1}$ , может идти как трехфононный процесс, в случае КВг — как четырехфононный, а в случае КЖ — как пятифононный процессы. Если еще учесть, что частота  $\nu_2$  является наименьшей из внутримолекулярных частот  $\text{NO}_2^-$ , то становится понятным, что колебательная релаксация идет быстрее всего в основании КСl и медленнее всего в основании КЖ. Ясно, что при примерно равной вероятности безызлучательных переходов выход будет тем ниже, чем больше время жизни данного возбужденного колебательного уровня. В кристалле КСl колебательная релаксация наиболее быстрая, система быстрее выходит из «опасной зоны» высоковероятных безызлучательных переходов, и в результате имеем наиболее плавную зависимость квантового выхода от частоты.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность К. Ребане за ценные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Timusk T., Staude W., Phys. Rev. Lett., **13**, 373 (1964).
2. Авармаа Р., Изв. АН ЭССР. Физика. Математика, **17**, № 1, 78 (1968).
3. Вавилов С. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., **9**, 283 (1945).
4. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул, Минск (1955).
5. Лущик Ч. Б., Лущик Н. Е., Шварц К. К., Опт. и спектр., **9**, 215 (1960).
6. Яэк И. В., Опт. и спектр., **8**, 577 (1960).
7. Шварц К. К., Вале Г. К., Зунде Б. Я., Тр. ИФА АН ЭССР, № 12, 77 (1966).
8. Прингсгейм П., Флуоресценция и фосфоресценция, М., 1951.
9. Ребане К. К., Ребане Л., Авармаа Р., Изв. АН ЭССР. Физика. Математика, **16**, № 1, 118 (1967).
10. Каго А. М., Hardy J. R., Phys. Rev., **129**, 2024 (1963).