

Любовь РЕБАНЕ, П. СААРИ

## ПАРАМЕТРЫ ЛОКАЛЬНОГО КОЛЕБАНИЯ ЦЕНТРОВ $O_2^-$ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

LIUBOV REBANE, P. SAARI. LISANDITSENTRI  $O_2^-$  LOKAALSE VÕNKUMISE PARAMEETRID

LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDES

LIUBOV REBANE, P. SAARI. LOCAL MODE VIBRATIONAL CONSTANTS OF IMPURITY  
MOLECULE  $O_2^-$  IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

В спектре люминесценции молекулярных центров  $O_2^-$  в щелочногалоидных основаниях при  $4,2^\circ K$  выделяется серия узких линий, соответствующих переходам с нулевого уровня локального колебания  $O_2^-$  в возбужденном состоянии на различные уровни  $n$  в основном электронном состоянии без возбуждения кристаллических колебаний (бесфононные линии) [1-3]. Максимум интенсивности в спектре  $O_2^-$  приходится на переходы с возбуждением около 10 квантов локального колебания [3, 4], поэтому чистоэлектронная линия и линии с малыми номерами  $n$  из-за своей малой интенсивности до сих пор не были зарегистрированы, что в свою очередь создавало трудности в определении номера бесфононных линий и положения чистоэлектронной линии.

Применив методику счета фотонов, нам удалось проследить спектр люминесценции  $O_2^-$  в KCl и KBr при  $4,2^\circ K$  вплоть до области чистоэлектронной линии, а также промерить изотопические линии центров  $^{16}O^{18}O^-$  в кристаллах KJ и CsCl, содержащих естественную концентрацию изотопических центров. Кроме того, были уточнены положения бесфононных линий в спектрах  $O_2^-$  в кристаллах NaCl, NaBr и RbCl.

Полученные данные позволяют определить параметры локального колебания  $O_2^-$  в разных щелочногалоидных кристаллах на основе только спектра люминесценции. Последние оказались в ряде пунктов отличными от параметров, приведенных в [5] и определенных на основе данных комбинационного рассеяния [6].

1. Для описания локального колебания  $O_2^-$  в KBr в работе [3] был предложен осциллятор с параметрами  $\nu_e'' = 1150 \text{ см}^{-1}$ ,  $2\nu_e''x_e'' = 18 \text{ см}^{-1}$  и частотой чистоэлектронного перехода  $\nu_{00} = 26980 \text{ см}^{-1}$ ; номера бесфононных линий были определены по изотопическим смещениям линий от центров  $^{16}O^{18}O^-$  [7]. Согласно этим параметрам положение в спектре линий  $n = 0$  и 1 должно было быть при 3706 и 3868 Å. Измеренное в настоящей работе положение линий  $\lambda_1 = 3867,8 \text{ Å}$  практически совпадает с предсказанным, демонстрируя тем самым надежность определения параметров локального осциллятора по данным спектра люминесценции. В предсказанной области чистоэлектронной линии были зарегистрированы две линии неизвестной природы при 3663,2 и 3682 Å (линии  $X_1$  и  $X_2$ ). Первая из них, по-видимому, принадлежит спектру  $O_2^-$ , поскольку ее спектр возбуждения совпадает со спектром возбуждения других линий люминесценции  $O_2^-$ . Чистоэлектронная линия не была обнаружена, возможно это обусловлено фоном от  $X_2$  линии.

2. Промерены изотопические линии центров  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-$  в кристаллах  $\text{KJ-O}_2^-$  и  $\text{CsCl-O}_2^-$  с естественной концентрацией изотопа  $\text{O}^{18}$ . В табл. 1 приведены изотопические смещения частоты  $\nu_n - \nu_n^*$  ( $\nu_n^*$  — частота перехода в центре  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-$ ) в кристаллах  $\text{KJ}$  и  $\text{CsCl}$ , которые сравниваются с ранее измеренными изотопическими смещениями в кристалле  $\text{KBr}$  и с вычисленными по потенциальным кривым  $\text{O}_2^-$  в  $\text{KBr}$  [3, 8]. Величины  $\nu_n - \nu_n^*$  совпадают в разных основаниях, так как небольшие различия колебания  $\text{O}_2^-$  не сказываются на изотопических смещениях в пределах точности эксперимента. Тем самым были определены номера  $n$  бесфононных линий в спектре кристаллов  $\text{KJ-O}_2^-$  и  $\text{CsCl-O}_2^-$ , и мы могли получить параметры локального осциллятора  $\text{O}_2^-$  в этих основаниях. Значения параметров приведены в табл. 2. Для  $\text{KJ}$  они близки к значениям, полученным с помощью данных по комбинационному рассеянию [6]. Спектры  $\text{O}_2^-$  в  $\text{CsCl}$  при  $4,2^\circ\text{K}$  измерены здесь впервые. Параметры осциллятора  $\text{O}_2^-$  оказались мало чувствительными к изменению типа кристаллической решетки.

Таблица 1

Номер бесфонон- ной линии, $n$	$\nu_n - \nu_n^*$ , $\text{см}^{-1}$			
	вычисл.	KJ	CsCl	KBr
6	178	181	181	—
7	205	211	205	210
8	228	227	229	231
9	252	254	258	256
10	274	276	276	281

Таблица 2

Кристалл	Параметры осциллятора, $\text{см}^{-1}$		
	$\nu_e''$	$\nu_e''x_e''$	$\nu_{00}$
NaCl	$1158 \pm 1$	$8,4 \pm 0,5$	$27283 \pm 5$
NaBr	1147	7,9	26672
KCl	1162	8,3	27553
KBr	1150	9,0	26979
KJ	1142	9,3	26537
RbCl	1158	8,5	27483
CsCl	1157	9,7	26554

3. В спектре  $\text{O}_2^-$  в кристаллах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{RbCl}$  было уточнено положение бесфононных линий. В частности, для кристалла  $\text{NaBr}$  полученное нами здесь (и приводившееся ранее в [3]) положение линий  $\text{O}_2^-$  смещено на  $15-20 \text{ \AA}$  в коротковолновую сторону от положения линий, которые приводит Рольфе в [1]. Еще более существенно (на  $25-40 \text{ \AA}$ ) отличается от приведенных в работе [1] положение линий в кристалле  $\text{RbCl}$ . Соответственно, мы получили другие, чем в [5], значения для частоты чистоэлектронного перехода в этих кристаллах.

Спектр  $\text{O}_2^-$  в кристалле  $\text{KCl}$  был зарегистрирован вплоть до линии  $\lambda_1 = 3785,7 \text{ \AA}$ , что позволило достаточно точно экстраполировать положение чистоэлектронной линии и определить остальные параметры осциллятора.

Все постоянные, характеризующие локальный осциллятор  $\text{O}_2^-$  в разных щелочногалоидных основаниях, приведены в табл. 2.

Авторы благодарны К. Ребане за обсуждение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rolfe J., J. Chem. Phys., **40**, 1664 (1964).
2. Ребане К., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 309 (1965).
3. Ребане Л., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 14 (1968).
4. Rebane K., Rebane L., Sild O., Internat. Conf. Luminescence, Preprints, Budapest, **2**, C5, 115 (1966).
5. Rolfe J., Holzer W., Murphy W., Bernstein H., J. Chem. Phys., **49**, 963 (1968).
6. Holzer W., Murphy W., Bernstein H., Rolfe J., J. Molec. Spectr., **26**, 543 (1968).
7. Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, 301 (1966).
8. Еренчинов А., Сильд О., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 46 (1968).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
14/XI 1969