

ЛЮБОВЬ РЕБАНЕ, П. СААРИ, Р. АВАРМАА

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕНТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

### 1. Вводные замечания

Хорошо известно, что колебательная релаксация в центрах люминесценции в кристаллах протекает за время порядка  $\tau_r \sim 10^{-12}$  сек, т. е. значительно быстрее, чем время жизни возбужденного электронного состояния относительно спонтанного испускания фотона ( $\tau_f > 10^{-8}$  сек). Вне области сильного температурного тушения  $\tau_r$  также намного меньше времени безызлучательной дезактивации  $\tau_d$  и лишь при сильном температурном тушении (квантовый выход составляет десятые и сотые доли процента)  $\tau_d \approx \tau_r$ . Иными словами, подавляющее большинство актов испускания, а в области «хорошей» люминесценции также большинство актов безызлучательной дезактивации возбужденного электронного состояния, совершается после установления равновесия с кристаллом по колебаниям [1].

Однако это не означает, что остающейся небольшой долей (обычно  $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  от люминесценции) можно пренебречь. Часть вторичного свечения, т. е. света, испущенного при резонансном возбуждении до и в ходе установления равновесия по колебаниям, состоит примерно в равных долях из рассеяния и «горячей» люминесценции [2]. При благоприятных условиях эти составляющие вторичного свечения могут наблюдаться, и тогда они дают ценную дополнительную информацию о процессах в примесном центре. В частности, горячая люминесценция может доставить полезные сведения о процессах колебательной релаксации.

В работах [3, 4] были измерены спектры горячей люминесценции молекулярного центра  $\text{NO}_2^-$  в кристаллах KCl и KBr. Были промерены и интерпретированы линии горячей люминесценции и определены соотношения между интегральными интенсивностями линий горячей и обычной люминесценции.

Из-за больших скоростей колебательной релаксации в кристаллах эти процессы обычно трудно поддаются экспериментальному изучению. Однако в некоторых особых системах, таких, как легкие молекулы в матрицах твердых благородных газов, время колебательной релаксации сравнимо со временем жизни относительно спонтанного испускания фотона. Так, например, спектр люминесценции молекул OH и OD в решетке Ne содержит горячие переходы значительной интенсивности [5], что приближает условия в этой системе к условиям для молекул, изолированных в газовой фазе.

Молекулярные центры в решетке щелочногалогидных кристаллов оказались, как было замечено в [6], подходящими объектами для экспериментального изучения многих аспектов электронно-колебательного взаимодействия, в том числе для изучения безызлучательных переходов и процессов колебательной релаксации.

В наших предыдущих работах приведены экспериментальные результаты и дан анализ структуры спектров поглощения и люминесценции молекулярных центров  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{S}_2^-$  и  $\text{NO}_2^-$  в решетке щелочногалогидных кристаллов [7–14]. Параметры локальных колебаний, роль которых в данном случае выполняют внутримолекулярные колебания примесных молекулярных ионов, приведены в табл. 1. Для центров, образо-

Таблица 1

Спектроскопические параметры центров  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  и  $NO_2^-$  \*

Параметры	Люминесценция	Поглощение
$O_2^-$ в KBr		
$\nu_0$	1132 [7]	830 [7, 8]
$x_0$	9 [7]	Неизвестно
$\rho(\nu_0)$	9—10 [8]	"
$\nu_{00}$	26 980 [7]	"
$S_2^-$ в KBr		
$\nu_0$	616 [9]	400 [10]
$x_0$	3 [9]	Неизвестно
$\rho(\nu_0)$	8 [10]	"
$\nu_{00}$	20 580 [9, 10]	"
$NO_2^-$ в KCl		
$\nu_1$	1330 [11]	[11, 13]
$\nu_2$	802	1003
$x_{11}$		599
$x_{22}$	-1	+21
$x_{12}$	-6	-1
$\rho(\nu_1)$	0,1	-9
$\rho(\nu_2)$	4	1
$\nu_{00}$	25 037	4
		25 037

\*  $\nu$  и  $x$  даны в  $см^{-1}$ .

ванных молекулами  $O_2^-$  и  $S_2^-$ , спектры поглощения (возбуждения) которых не имеют вибронной структуры, частота локального колебания в возбужденном электронном состоянии приближенно оценена на основе спектра люминесценции по методу, описанному в [8]. Знание параметров локальных колебаний позволяет детальнее разобраться в процессах распада локального колебания на кристаллические, а также в процессах безызлучательной дезактивации электронного возбуждения.

Цель данной работы — дать краткий обзор наших результатов по исследованию процессов колебательной релаксации и безызлучательных переходов в молекулярных центрах люминесценции  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  и  $NO_2^-$  в матрицах щелочногалогенных кристаллов. Особое внимание будет обращено на нахождение параметров безызлучательных переходов и времен колебательной релаксации, т. е. времен распада локальных (внутримолекулярных) колебаний на фононы кристаллических колебаний.

## II. Зависимость выхода люминесценции от температуры для центров $O_2^-$ и $S_2^-$

Интегральная интенсивность люминесценции в зависимости от температуры была нами изучена для кристаллов NaCl, NaBr, KCl, KBr, RbCl, RbBr и CsBr, активированных  $O_2^-$  [15, 16], а также для кристалла KBr, активированного  $S_2^-$  [10]. Наблюдались систематические отклонения экспериментальных кривых от закономерности, выражаемой формулой Мотта [17]:

$$\eta(T) = \eta_0 [1 + C \exp(-E/kT)]^{-1}. \quad (1)$$

Методика получения кристаллов с примесными молекулами  $O_2^-$  и  $S_2^-$  описана в [7, 18]. Образцы помещались в криостат и охлаждались до температуры около 90° К. Медленное повышение температуры достигалось естественным нагреванием, а также с помощью специальной печки. Температура измерялась медь-константановой термопарой, находящейся в контакте с кристаллом. Люминесценция  $O_2^-$  выделялась фильтрами ЖС-4 и ОГ-4; люминесценция  $S_2^-$  выделялась фильтрами ОГ-2 и водным раствором  $K_2Cr_2O_7$ . Приемником излучения служил фотоэлектронный умножитель.

Экспериментальные кривые передают зависимость выхода люминесценции от температуры с точностью до зависимости от температуры поглощения образца. Для кристалла NaCl- $O_2^-$ , имеющего наиболее полный ход кривой температурного тушения, контролировался коэффициент пропускания в области температур 90—300° К. Заметного изменения пропускания с температурой не наблюдалось. Поправки на возможную температурную зависимость пропускания не вводились и в остальных случаях.

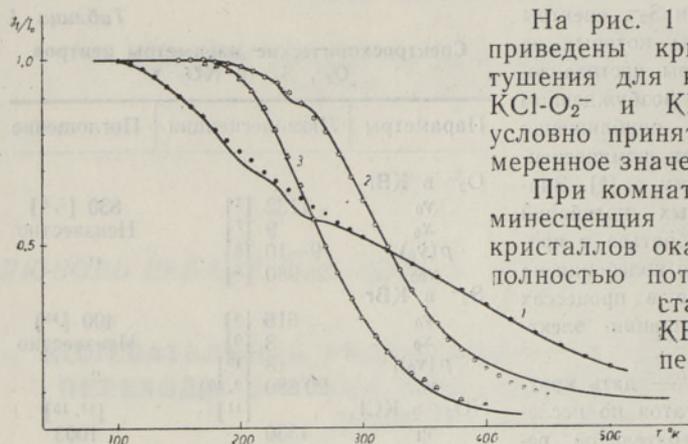


Рис. 1. Кривые температурного тушения центров  $O_2^-$  в кристаллах. 1 — NaCl, 2 — KCl, 3 — KBr.

Сплошные кривые представляют экспериментальные результаты, дискретные точки — значения, вычисленные по формуле (2).

ся область плато, соответствующая постоянному значению выхода. Для остальных кристаллов падение выхода начинается при температурах ниже  $90^\circ\text{K}$ .

Сравнение экспериментальных кривых с формулой Мотта показало, что только кривые тушения кристаллов  $KBr-O_2^-$  и  $KBr-S_2^-$  удовлетворительно аппроксимируются кривой (1). Кривые температурного тушения остальных кристаллов удалось аппроксимировать формулой, включающей две экспоненты:

$$\eta(T) = \eta_0 [1 + C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT)]^{-1}. \quad (2)$$

Наилучшее совпадение с экспериментальными кривыми было получено при значениях параметров, приведенных в табл. 2. Для кристаллов  $KBr-O_2^-$  и  $KBr-S_2^-$ , следующих формуле (1), достаточно было, как обычно, двух параметров кривой Мотта ( $E_2$  и  $C_2$ ). Для  $CsBr-O_2^-$  мы также ограничились формулой с одной экспонентной, так как экспериментальная кривая не имела достаточной точности. Значения относительного выхода, вычисленные по формуле (2), через интервалы температур в  $10^\circ$ , нанесены на рис. 1.

Таблица 2

Параметры температурного тушения люминесценции при аппроксимации формулой (2)

Центр	Кристалл	$E_1$ , эв	$E_2$ , эв	$C_1$	$C_2$
$O_2^-$	KCl	0,11	0,25	10	6 700
	KBr	—	0,20	—	5 000
	NaCl	0,052	0,32	7	5 100
	NaBr	0,056	0,18	10	4 700
	RbCl	0,050	0,25	5	19 000
	RbBr	0,038	0,16	1	2 200
	CsBr	0,092	—	180	—
$S_2^-$	KBr	—	0,11	—	38 000

Таким образом, тушение люминесценции  $O_2^-$  и  $S_2^-$  происходит при температурах, низких по сравнению с энергиями кванта локального колебания (в возбужденном электронном состоянии  $h\nu_{loc}$  равны прибли-

женно 0,102 и 0,05 эв соответственно для  $O_2^-$  и  $S_2^-$ ). Следует предположить, что в этих условиях безызлучательные переходы совершаются не только при одной единственной энергии активации  $E$ , как требует формула Мотта (1), а идут с каждого колебательного уровня  $n$  локального колебания. Практически в области температур до  $500^\circ\text{K}$  достаточно учитывать безызлучательные переходы с уровней  $n=0, 1$  и  $2$ .

Рассмотрение времен жизни относительно излучательного перехода и безызлучательных переходов с трех нижних уровней (с вероятностями  $d_0, d_1$  и  $d_2$ ) приводит к формуле (2) для выхода свечения. При этом постоянные приобретают следующее физическое содержание:  $\eta_0 = f(f + d_0)^{-1}$  — квантовой выход свечения при  $T=0$ ; значения энергий  $E_1$  и  $E_2$  — энергетические расстояния между колебательными уровнями локального колебания (без учета ангармонизма колебаний равные  $h\nu_{\text{loc}}$  и  $2h\nu_{\text{loc}}$ ). Предэкспоненциальные множители  $C_1 = d_1(f + d_0)^{-1}$  и  $C_2 = d_2(f + d_0)^{-1}$  имеют смысл частоты безызлучательного перехода. Естественно считать, что частота безызлучательного перехода тем больше, чем больше возбуждено локальное колебание. Поэтому следует ожидать выполнения условия  $C_2 \gg C_1$ .

Параметры табл. 2 находятся в хорошем согласии с описанным выше предположением. Для кристалла  $\text{KCl-O}_2^-$  энергия  $E_1 = 0,11$  эв близка к значению  $h\nu_{\text{loc}} = 0,102$  эв и энергия  $E_2 = 0,25$  эв мало отличается от величины  $2h\nu_{\text{loc}}$ . Для кристаллов  $\text{KBr-O}_2^-$ ,  $\text{KBr-S}_2^-$  и  $\text{CsBr-O}_2^-$  энергии активации также соответствуют величине локального кванта. Безызлучательные переходы в  $\text{KBr-O}_2^-$  и  $\text{KBr-S}_2^-$  идут преимущественно со второго уровня локального колебания, а в  $\text{CsBr-O}_2^-$  — с первого уровня. В случае кристаллов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{RbCl}$  и  $\text{RbBr}$  с центрами  $O_2^-$  энергия  $E_1$  оказалась меньше величины  $h\nu_{\text{loc}}$ . Возможно, ей соответствуют безызлучательные переходы с нулевого колебательного уровня, имеющие активационный барьер по кристаллическим колебаниям. Вторая экспонента, дающая энергию  $E_2$ , может быть связана с безызлучательными переходами с уровней  $n=1$  и  $n=2$ . Условие  $C_2 \gg C_1$  хорошо выполняется во всех случаях.

Таким образом, температурное тушение люминесценции молекулярных центров  $O_2^-$  и  $S_2^-$  согласуется с предположением о том, что безызлучательные переходы в молекулярных центрах носят подбарьерный, «туннельный» характер и совершаются с разной вероятностью со всех уровней локального колебания, включая и уровень  $n=0$ . Ниже будет показано, что в молекулярном центре  $\text{NO}_2^-$  безызлучательные переходы также являются туннельными переходами.

### III. Зависимость квантового выхода люминесценции центров $\text{NO}_2^-$ от частоты возбуждающего света

Нами обнаружена и исследована зависимость выхода люминесценции от частоты возбуждающего света в кристаллах  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KJ}$ , содержащих примесные молекулы  $\text{NO}_2^-$ . Выход люминесценции в этих системах падает в пределах одной электронно-колебательной полосы поглощения при переходе к более коротковолновому возбуждению.

Как известно, в растворах сложных молекул [19, 20] и для центров люминесценции в кристаллах, представляющих собой примесные ионы тяжелых металлов (напр., [21]), выход люминесценции не зависит от частоты возбуждения в пределах одной электронной полосы поглощения. Постоянство выхода есть следствие того, что по сравнению с радиационным временем жизни и безызлучательной дезактивацией процессы

колебательной релаксации проходят очень быстро, и до акта люминесценции успевает установиться тепловое равновесие центра с кристаллом по колебательным степеням свободы. С другой стороны, для легких молекул в газовой фазе вероятности релаксационных процессов по колебательным уровням имеют величину, сравнимую с вероятностью излучения фотона. Люминесценция идет в основном с тех же колебательных уровней молекулы, на которые она была переведена возбуждением, и наблюдается существенная зависимость как спектра люминесценции, так и квантового выхода от частоты возбуждающего света [22].

Насколько нам известно, частотная зависимость выхода внутри одной полосы поглощения для центра люминесценции в кристалле нами наблюдается впервые. Первые измерения были проведены при температуре 90° К на кристаллах KCl, KBr и KI, содержащих в качестве примеси молекулярный ион  $\text{NO}_2^-$  [23, 24]. В дальнейшем в системах KCl- $\text{NO}_2^-$  и KBr- $\text{NO}_2^-$  был измерен спектр квантового выхода также при температуре 4,2° К.

Спектры возбуждения были получены при облучении кристаллов ксеноновой лампой ДКсШ-200 или ДКсШ-1000 через двойной монохроматор ДФС-12. Люминесценция центров  $\text{NO}_2^-$  выделялась фильтрами СС-5, ЗС-8 и насыщенным водным раствором  $\text{KNO}_2$ . Интегральное свечение, прошедшее через фильтры, регистрировалось фотоэлектронным умножителем. Спектр возбуждения исправлялся на распределение интенсивности в спектре лампы обычным способом.

Температура 90° К была получена в металлическом криостате, где образец находился в вакууме в тепловом контакте с жидким азотом. Температура 4,2° К была получена в гелиевом криостате, где образец находился в жидком гелии.

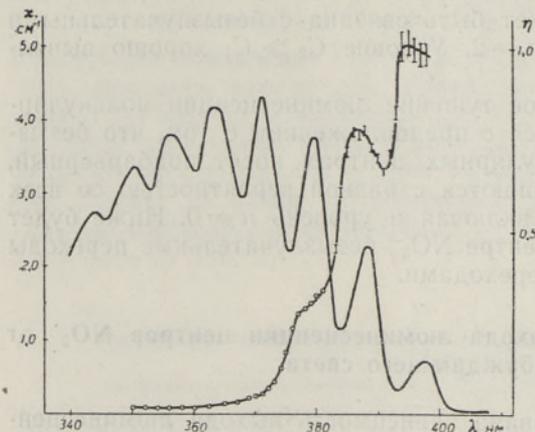


Рис. 2. Спектр поглощения и спектр квантового выхода люминесценции кристалла KCl- $\text{NO}_2^-$  при температуре 90° К.

Вертикальные черточки обозначают величины ошибок отдельных измерений; спектральная ширина щели  $60 \text{ см}^{-1}$ .

Процент пропускания света кристаллом измерялся на тех же образцах и при тех же температурах, при которых был измерен спектр возбуждения. В случае измерений при 4,2° К спектр пропускания регистрировался одновременно со спектром возбуждения.

Спектр относительного выхода был получен приведением спектра возбуждения к равному числу поглощенных в кристалле квантов возбуждающего света. Погрешность определения относительного выхода возрастает в областях слабого поглощения света кристаллом из-за неопределенности в учете рассеянного света и неактивного поглощения кристалла.

На рис. 2 приведены спектр поглощения и спектр относительного выхода люминесценции в кристалле KCl- $\text{NO}_2^-$  при 90° К. Вибронная структура спектра поглощения обязана возбуждению деформационного ( $\nu_2$ ) колебания  $\text{NO}_2^-$ . Самая длинноволновая вибронная полоска соот-

ветствует возбуждению на нулевой колебательный уровень; во всех кристаллах-основаниях наибольшее поглощение соответствует возбуждению трех-четырех квантов колебания  $\nu_2$ . Структура, обязанная симметричному валентному колебанию  $\nu_1$ , при 90° К в спектрах не проявляется.

Спектр выхода имеет отчетливо ступенчатый характер. Максимальное значение выход имеет при возбуждении в области (00) перехода\* и последовательно падает при возбуждении на колебательные уровни (01) и (02); при возбуждении на третий и более высокие колебательные уровни люминесценция практически отсутствует. Вместе с тем спектр люминесценции в своей основной части не зависит от частоты возбуждения (зависимость от частоты характерна для «горячей» люминесценции [3, 4]). Аналогичный вид имеет спектр выхода  $\text{NO}_2^-$  в кристаллах КВг и КЖ, но в более тяжелых основаниях уменьшение выхода происходит более круто. В табл. 3 приведены значения квантового выхода при 90° К и возбуждении в области (01) и (02) переходов по отношению к выходу, возбужденному в области (00) перехода.

Таблица 3

Относительный выход люминесценции центров  $\text{NO}_2^-$  при возбуждении до колебательного уровня  $(n_1, n_2)$  возбужденного электронного состояния

Возбуждение на уровень $(n_1, n_2)$	КСИ		КВг		КЖ
	90° К	4,2° К	90° К	4,2° К	90° К
(01) } $\eta_{n_1, n_2} / \eta_{00}$	0,73	0,60	0,60	0,56	0,36
(10) }	—	0,43	—	0,32	—
(02) }	0,31	0,30	0,13	0,14	0,1
(11) }	—	0,13	—	0,08	—
(03) }	—	0,06	—	0,04	—
(01) } $r_{00}^{01} / d_{01}$	2,7	—	1,5	—	0,6

Мы интерпретируем падение выхода при возбуждении высоких колебательных состояний центра как следствие того, что в молекулярном центре  $\text{NO}_2^-$  вероятности безызлучательных переходов ( $d$ ) сравнимы с вероятностью релаксации избыточной колебательной энергии ( $r$ ).

Исследование температурного тушения люминесценции показало, что в молекулярных центрах  $\text{O}_2^-$  и  $\text{S}_2^-$  безызлучательные переходы происходят со всех колебательных уровней локального колебания, причем вероятность перехода быстро возрастает с увеличением колебательного квантового числа. Естественно предположить, что в центрах  $\text{NO}_2^-$  безызлучательные переходы носят такой же характер. С другой стороны, наличие локального колебания высокой частоты должно замедлить скорость колебательной релаксации на 2—3 порядка по сравнению со скоростью релаксации пакета кристаллических колебаний [25]. В результате в центре  $\text{NO}_2^-$  вероятности безызлучательных переходов конкурируют с колебательной релаксацией. Ступенчатый характер зависимости показывает, что отношение  $d/r$  зависит от состояния локального колебания. Подробный анализ процесса дан в следующем разделе статьи.

Спектр выхода  $\text{NO}_2^-$  был измерен также при температуре 4,2° К в кристаллах КСИ и КВг. Результаты приведены на рис. 3, а и б. Там же приведен спектр поглощения.

\* Будем обозначать вибранный переход в спектрах квантовыми числами  $(n_1, n_2)$  колебаний ( $\nu_1, \nu_2$ ), возбуждаемых при электронном переходе.

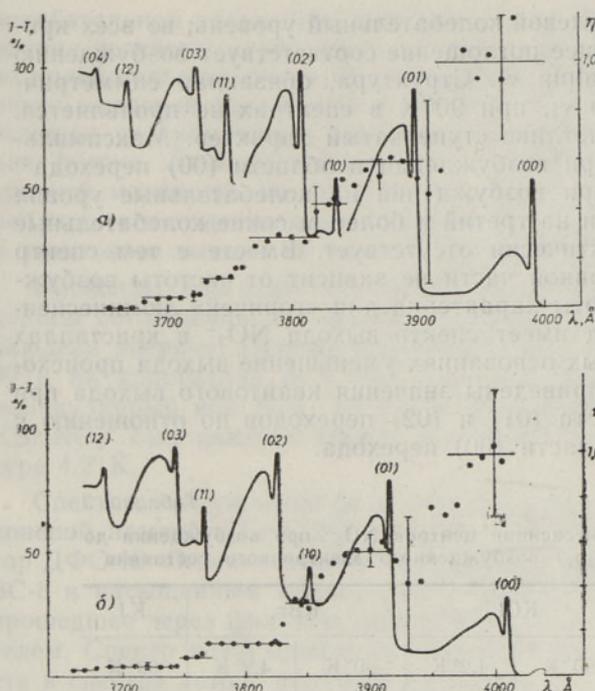


Рис. 3. Спектр поглощения (в процентах поглощенного света) и спектр квантового выхода люминесценции при температуре  $4,2^\circ\text{K}$ .

*a* — в кристалле  $\text{KCl-NO}_2^-$ ; *b* — в кристалле  $\text{KBr-NO}_2^-$ . Сплошными кружками изображены экспериментальные точки; вертикальные черточки обозначают величины ошибок отдельных измерений; спектральная ширина щели  $7\text{ см}^{-1}$ .

Численные значения квантового выхода при  $4,2^\circ\text{K}$  и возбуждении в области переходов (01), (10), (02) и т. д. по отношению к выходу в области перехода (00) приведены в табл. 3. Данные таблицы показывают, что относительный квантовый выход с уровней (01) и (02) изменился очень незначительно при понижении температуры до  $4,2^\circ\text{K}$ . Так же, как и при  $90^\circ\text{K}$ , падение выхода с частотой происходит в основании  $\text{KBr}$  более круто, чем в основании  $\text{KCl}$ .

При гелиевой температуре чисто электронная линия и серии бесфоновых линий по  $\nu_1$  и  $\nu_2$  в спектрах  $\text{NO}_2^-$  имеют вращательную структуру [13, 14]. Нами промерен выход люминесценции при возбуждении на отдельные вращательные компоненты электронно-колебательного перехода. Измерения были проведены на (00) переходе, а также на переходах (01), (10) и (02) в кристаллах  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  при  $4,2^\circ\text{K}$ . Наблюдаемые изменения выхода в пределах вращательных компонентов во всех случаях не превышали 30% и находились в пределах точности регистрации выхода в данном случае.

Проведенное в [13, 14] исследование вращательной структуры спектров показало, что вращательный уровень  $K'=1$  возбужденного электронного состояния имеет заселенность, примерно в два раза превышающую термически равновесную заселенность уровня. Это свидетельствует о замедленном протекании процесса релаксации между уровнями  $K'=1$  и  $K'=0$ . Постоянство выхода при возбуждении на разные вращатель-

В спектре поглощения  $\text{NO}_2^-$  при  $4,2^\circ\text{K}$  вибронные полосы приобретают четкую структуру и наблюдаются серии узких бесфоновых линий, соответствующие возбуждению колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$  молекулы  $\text{NO}_2^-$ . Каждая бесфоновая линия сопровождается широким крылом, соответствующим возбуждению кристаллических колебаний. Как видно из приведенных на рис. 3, *a* и *b* спектров, понижение температуры от  $90$  до  $4,2^\circ\text{K}$  не изменяет общего характера зависимости выхода от частоты: выход последовательно уменьшается по мере возбуждения более высоких колебательных состояний  $\nu_1$  или  $\nu_2$ . Резкое изменение выхода приходится на узкую область частот вблизи бесфоновых переходов. Далее, в области фоновых крыла, выход можно считать независимым от частоты возбуждения.

ные компоненты колебательного уровня (00) согласуется с данными о сравнительно большом времени жизни вращательного уровня  $K' = 1$ , если предположить, что как излучательные, так и безызлучательные переходы имеют вероятность, не зависящую от номера вращательного подуровня. Как показали проведенные недавно эксперименты, наблюдаются различия в относительном числе фотонов, испущенных с разных вращательных подуровней колебательного уровня (00) при их избирательном возбуждении. Однако общее число испущенных фотонов остается неизменным.

Замедление релаксации между вращательными компонентами не сказывается также на выходе люминесценции при возбуждении в пределах вращательных компонентов более высоких колебательных уровней, так как распад возбужденного колебательного состояния в целом происходит быстро и именно он (вернее, отношение вероятности распада к вероятности безызлучательной дезактивации) определяет значение  $\eta$ .

Из того факта, что падение выхода люминесценции при увеличении частоты не «замораживается», а наблюдается вполне отчетливо при температуре  $4,2^\circ \text{K}$ , следует, что безызлучательные переходы в  $\text{NO}_2^-$  продолжают происходить со всех колебательных уровней локальных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . Этим подтверждается выдвинутое выше предположение о туннельном характере безызлучательных переходов в молекулярном центре  $\text{NO}_2^-$ . Заметим, что абсолютный выход люминесценции с уровня (00), по-видимому, также не увеличивается при понижении температуры от  $90$  до  $4,2^\circ \text{K}$ , оставаясь существенно меньше единицы. При наличии сколь-нибудь значительных потенциальных барьеров для безызлучательных переходов их вероятность должна была бы сильно понизиться. Вероятность подбарьерных безызлучательных переходов, идущих со значительным нарушением классического принципа Франка—Кондона, по-видимому, уменьшается с температурой значительно медленнее. Понижение вероятности безызлучательных переходов с понижением температуры может частично компенсироваться увеличением времени жизни возбужденных состояний локальных колебаний вследствие уменьшения с температурой скорости колебательной релаксации. В результате относительный выход свечения с данного колебательного уровня мало зависит от температуры.

Данные табл. 3 показывают, что относительный выход с уровня (01) при  $4,2^\circ \text{K}$  даже несколько ниже, чем при  $90^\circ \text{K}$ . Этот странный на первый взгляд факт естественно объяснить уменьшением вероятности релаксации.

Как уже отмечалось, выход люминесценции в пределах фононного крыла с точностью выполненного эксперимента не зависит от частоты возбуждения. Вероятно, колебательная релаксация по кристаллическим колебаниям требует значительно меньше времени, чем все остальные процессы (включая время жизни локального колебания), поэтому возбуждение вместе с локальным также кристаллических колебаний не ведет к добавочному уменьшению выхода.

Перейдем теперь к объяснению различий в поведении  $\eta(\nu)$  в разных основаниях. Более быстрое падение выхода в более тяжелом основании можно качественно понять, если иметь в виду, что в ряду кристаллов  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$  убывает предельная частота кристаллических колебаний (предельная частота фононного спектра равна соответственно  $210$ ,  $157$  и  $135 \text{ см}^{-1}$ ). Распад локального колебания по кристаллическим в решетке  $\text{KCl}$  требует одновременного рождения меньшего числа фононов, чем в решетке  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$ , и поэтому должен проходить быстрее. Так, например, в кристалле  $\text{KCl}$  релаксация с локального уровня (01) может идти как

трехфононный распад (частота  $\nu_2$  в возбужденном электронном состоянии равна  $600 \text{ см}^{-1}$ ), в случае КВг — как четырехфононный, а в случае КЖ — как пятифононный распад. Ясно, что при примерно равной вероятности безызлучательных переходов в различных основаниях выход будет тем ниже, чем больше время жизни данного колебательного уровня.

В заключение параграфа следует отметить, что кристаллы, содержащие примесные молекулы  $\text{O}_2^-$  и  $\text{S}_2^-$ , не обнаруживают уменьшения выхода люминесценции с увеличением частоты возбуждения. Напомним, что спектры поглощения (возбуждения) центров, образованных  $\text{O}_2^-$  и  $\text{S}_2^-$ , не имеют также вибронной структуры. Причины этих, вероятно взаимосвязанных, явлений подлежат выяснению.

#### IV. Обсуждение процессов колебательной релаксации в молекулярном центре $\text{NO}_2^-$

Благодаря знанию параметров локальных колебаний  $\text{NO}_2^-$  в возбужденном электронном состоянии (табл. 1) можно более детально рассмотреть процесс колебательной релаксации по локальным колебаниям.

Выпишем системы кинетических уравнений при возбуждении молекулы  $\text{NO}_2^-$  последовательно на колебательные уровни (01), (10) и (02). Учтем вероятности безызлучательных переходов с разных колебательных уровней, а также вероятности разных путей колебательной релаксации  $r_{kl}^{mn}$  между колебательными уровнями ( $mn$ ) и ( $kl$ ).

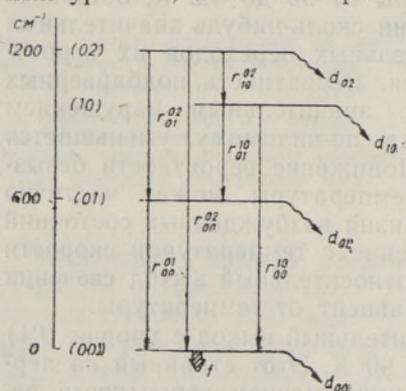


Рис. 4. Схема расположения нижних колебательных уровней локальных колебаний в молекулярном центре  $\text{NO}_2^-$  и возможных безызлучательных ( $d$ ) и релаксационных ( $r$ ) переходов.

[13, 14], которое авторы связывают с возмущающим воздействием близко расположенного уровня  $n_3=1$ . Колебание  $\nu_3$  может возбуждаться в ходе релаксации благодаря ангармонической связи колебаний. Мы не будем учитывать в явном виде участие колебания  $\nu_3$  в ходе колебательной релаксации. Учет  $\nu_3$  придает параметрам релаксации с уровнями (10) и (02) смысл «перенормированных» вероятностей, оставляя без изменения все соотношения между ними. Мы вернемся к обсуждению роли  $\nu_3$  в конце настоящего параграфа.

Будем учитывать излучательные переходы  $f$  только с уровня (00); для всех остальных уровней примем справедливость неравенств  $f \ll r_{kl}^{mn}$  и  $f \ll d_{mn}$ . Хорошая выполнимость этих соотношений следует из того экспериментального факта, что спектр обычной люминесценции

использованные обозначения приведены на схеме (рис. 4). Там же указаны переходы между уровнями колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . Молекула  $\text{NO}_2^-$  имеет также асимметричное валентное колебание  $\nu_3$ , которое не возбуждается непосредственно при электронном переходе. Поскольку в спектре электронного поглощения  $\text{NO}_2^-$  отсутствуют бесфононные линии, соответствующие возбуждению  $\nu_3$ , его частота в возбужденном электронном состоянии неизвестна. Вероятно, уровень  $n_3=1$  расположен близко от уровня (10). В пользу этого свидетельствует возмущение структуры вращательных подуровней колебательных уровней (10) и (11), наблюдавшееся в

$\text{NO}_2^-$  не зависит от частоты возбуждения и соответствует переходам с уровня (00).

Заселенности колебательных уровней при стационарной интенсивности возбуждения  $I$  обозначим через  $Q_{mn}$ ; заселенности будут различаться в зависимости от того, на какой уровень идет возбуждение.

При стационарном возбуждении на уровень (01) в соответствии со схемой имеем:

$$I Q - (d_{01} + r_{00}^{01}) Q_{01} = 0, \quad (3)$$

$$r_{00}^{01} Q_{01} - (f + d_{00}) Q_{00} = 0.$$

Выход люминесценции при возбуждении на уровень (01) будет равен

$$\eta_{01} = \eta_{00} \frac{r_{00}^{01}}{d_{01} + r_{00}^{01}}, \quad (4)$$

где  $f(f + d_{00})^{-1} = \eta_{00}$  — выход с уровня (00). Взяв из эксперимента значения относительного выхода  $\eta_{01}/\eta_{00}$ , можно определить относительные

вероятности релаксации и безызлучательного перехода. Величины  $r_{00}^{01}/d_{01}$  для оснований KCl, KBr и KJ при температуре 90° K приведены в табл. 3.

Если возбуждение идет на уровень (10), то приходится учитывать два пути релаксации: (10) → (01) → (00) и прямую релаксацию (10) → (00). Система кинетических уравнений при стационарном возбуждении интенсивности  $I$  на уровень (10) будет следующая:

$$I Q - (d_{10} + r_{00}^{10} + r_{01}^{10}) Q_{10} = 0, \quad (5)$$

$$r_{01}^{10} Q_{10} - (d_{01} + r_{00}^{01}) Q_{01} = 0,$$

$$r_{00}^{10} Q_{10} + r_{00}^{01} Q_{01} - (f + d_{00}) Q_{00} = 0.$$

Отсюда выход люминесценции при возбуждении на уровень (10)

$$\eta_{10} = \eta_{00} \frac{r_{00}^{10}}{d_{10} + r_{00}^{10} + r_{01}^{10}} + \eta_{01} \frac{r_{01}^{10}}{d_{10} + r_{00}^{10} + r_{01}^{10}}, \quad (6)$$

где  $\eta_{01}$  дается выражением (4). Из системы (5) можно получить выражение для отношения заселенности уровней (10) и (00) при возбуждении на (10):

$$\left( \frac{Q_{10}}{Q_{00}} \right)_{10} = \frac{f + d_{00}}{r_{00}^{10} + r_{01}^{10} \eta_{01}/\eta_{00}}. \quad (7)$$

Величина  $(r_{00}^{10} + r_{01}^{10} \eta_{01}/\eta_{00})^{-1}$  имеет смысл полного времени колебательной релаксации  $\tau_{10}$  с уровня (10). Данные спектра горячей люминесценции [4] при температуре 4,2° K и возбуждении на уровень (10) позволили оценить экспериментально относительную заселенность уровня (10) равной  $(Q_{10}/Q_{00})_{10} \cong 4 \cdot 10^{-3}$ . Тем самым мы имеем  $\tau_{10}/\tau_{00} \cong 4 \cdot 10^{-3}$ , где  $\tau_{00} = (f + d_{00})^{-1}$  — время жизни уровня (00).

Величина  $\tau_{00}$  была определена по затуханию люминесценции  $\text{NO}_2^-$  в матрице KCl; при температуре 78° K  $\tau_{00} = 1,2 \cdot 10^{-8}$  сек. Если принять это значение  $\tau_{00}$  справедливым также при 4,2° K, то для  $\tau_{10}$  получаем  $\tau_{10} \cong 5 \cdot 10^{-11}$  сек, т. е. время жизни колебательного уровня (10) составляет около 1500 периодов колебания  $\nu_1$ .

Рассмотрим теперь колебательную релаксацию при стационарном возбуждении на уровень (02). Система кинетических уравнений будет такова:

$$\begin{aligned}
 I_Q - (d_{02} + r_{00}^{02} + r_{01}^{02} + r_{10}^{02}) Q_{02} &= 0, \\
 r_{10}^{02} Q_{02} - (d_{10} + r_{00}^{10} + r_{01}^{10}) Q_{10} &= 0, \\
 r_{01}^{02} Q_{02} + r_{01}^{10} Q_{10} - (d_{01} + r_{00}^{01}) Q_{01} &= 0, \\
 r_{00}^{02} Q_{02} + r_{00}^{10} Q_{10} + r_{00}^{01} Q_{01} - (f + d_{00}) Q_{00} &= 0.
 \end{aligned} \tag{8}$$

Для выхода люминесценции при возбуждении на уровень (02) получаем следующее выражение:

$$\eta_{02} = \eta_{00} r_{00}^{02} \tau_{02} + \eta_{01} r_{01}^{02} \tau_{02} + \eta_{10} r_{10}^{02} \tau_{02}, \tag{9}$$

где

$$\tau_{02} = (d_{02} + r_{00}^{02} + r_{01}^{02} + r_{10}^{02})^{-1},$$

т. е. имеем сумму выходов для трех путей колебательной релаксации с уровня (02). Выходы люминесценции с промежуточных уровней  $\eta_{01}$  и  $\eta_{10}$  определяются равенствами (4) и (6).

Рассматривая относительные вероятности разных путей релаксации учтем, что путь прямой релаксации  $r_{00}^{02}$  должен иметь наименьшую вероятность, так как он связан с разменом на фононы наибольшей порции энергии ( $\approx 1200 \text{ см}^{-1}$ ). Если этот путь релаксации отбросить, то можно оценить отношение вероятностей двух других путей:

$$\frac{r_{01}^{02}}{r_{10}^{02}} = \frac{\eta_{10}}{\eta_{01}} \left[ \left( \frac{Q_{10}}{Q_{00}} \right)_{10} : \left( \frac{Q_{10}}{Q_{00}} \right)_{02} - 1 \right]. \tag{10}$$

Здесь  $(Q_{10}/Q_{00})_{02}$  — относительная заселенность уровня (10) при стационарном возбуждении на уровень (02). Эта величина, определенная из данных спектра горячей люминесценции [4] при возбуждении на уровень (02), составляет  $(Q_{10}/Q_{00})_{02} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ . Отношение выходов определено из данных табл. 3 (спектр выхода для  $\text{KCl-NO}_2^-$  при  $4,2^\circ \text{K}$ ) равным  $\eta_{10}/\eta_{01} \approx 0,7$ . В результате относительную вероятность двух путей релаксации колебательного состояния (02) молекулы  $\text{NO}_2^-$  можно оценить равной  $r_{01}^{02}/r_{10}^{02} \approx 2$ .

Колебательная релаксация по пути (02)  $\rightarrow$  (01) сопровождается расщеплением в кристалле энергии  $600 \text{ см}^{-1}$ , равной энергии не менее чем трех фононов решетки. Переход (02)  $\rightarrow$  (10) освобождает значительно меньшую порцию энергии —  $177 \text{ см}^{-1}$ , т. е. равную одному фонону. Однако следует учесть, что оба процесса колебательной релаксации являются по существу четырехквантовыми: в первом случае уничтожается квант локального колебания  $\nu_2$  и рождаются три фонона; во втором случае уничтожаются два кванта локального колебания  $\nu_2$  и рождаются один квант  $\nu_1$  и один фонон. Из эксперимента мы получили примерно равную вероятность указанных двух каналов релаксации состояния (02), что представляется нам разумным.

Включим теперь локальное колебание  $\nu_3$  в общий процесс колебательной релаксации. На рис. 4 первый возбужденный уровень  $\nu_3$  — уровень (001) — должен располагаться вблизи уровня (10) [13, 14]; условно изобразим его несколько ниже уровня (10) и учтем вероятности релаксации на этот уровень с уровнями (10) и (02)  $r_3^{10}$  и  $r_3^{02}$ , а также вероятности  $r_{01}^3$ ,  $r_{00}^3$  и  $d_3$  переходов с уровня (001). Учет переходов через возбуждение локального колебания можно свести к «перенормировке» па-

параметров  $r_{kl}^{mn}$  и  $d_{mn}$ , которые будут выражаться через параметры, связанные с уровнем (001), следующим образом:

$$\begin{aligned} r_{10}^{-02} &\equiv r_{10}^{02} + r_3^{02} r_{10}^{02} \tau_3, \\ r_{01}^{-02} &\equiv r_{01}^{02} + r_3^{02} r_{01}^{02} \tau_3, \\ r_{10}^{-10} &\equiv r_{10}^{10} + r_3^{10} r_{10}^{10} \tau_3, \\ r_{00}^{-10} &\equiv r_{00}^{10} + r_3^{10} r_{00}^{10} \tau_3 + r_3^{10} r_{01}^{10} \tau_3 \eta_{01} / \eta_{00}, \\ \bar{d}_{10} &\equiv d_{10} + r_3^{10} d_3 \tau_3 + r_3^{10} r_{01}^{10} (1 - \eta_{01} / \eta_{00}) \tau_3. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь  $\tau_3 = (d_3 + r_{00}^3 + r_{01}^3 + r_{10}^3)^{-1}$ . Все полученные выше соотношения и заключения сохраняются для этих «перенормированных» параметров. Поскольку экспериментально мы не можем выделить часть процесса, протекающую через канал  $v_3$ , дальнейшая детализация не имеет оснований.

## V. Заключение

Таким образом, безызлучательные переходы в примесных центрах, образованных молекулами  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  и  $NO_2^-$ , имеют характер туннельных переходов, идущих со значительным нарушением классического варианта принципа Франка—Кондона. На примере центров  $NO_2^-$  показано, что конкуренция между безызлучательными переходами и переходами, сопровождающимися колебательной релаксацией, приводит к падению выхода люминесценции с увеличением частоты возбуждающего света. Тем самым в центре  $NO_2^-$  наблюдается так называемое оптическое тушение, принципиальная возможность которого обсуждалась в работах [26, 27]. В результате удалось экспериментально оценить ряд величин и соотношений, характеризующих процесс колебательной релаксации в центре  $NO_2^-$  в кристаллической решетке KCl на стадии локальных колебаний.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность К. Ребане за плодотворное обсуждение работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Klick C. C. and Schulman J. H., Solid State Physics, Academic Press Inc., New York, 1957, Vol. 5.
2. Rebane K., Hizhnyakov V. and Tehver I., Proc. Int. Conf. on Light Scattering Spectra of Solids, New York, September 3—6, 1968; Hizhnyakov V., Tehver I., Phys. Stat. Sol., 21, 2 (1967).
3. Ребане К., Саари П., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 241 (1968).
4. Saari P., Rebane K., Solid State Comm., 7, 887 (1969).
5. Tinti D. S., J. Chem. Phys., 48, 1459 (1968).
6. Ребане К. К., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 3 (1968).
7. Ребане Л. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 14 (1968); Ребане К., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, 309 (1965).
8. Еренчинов А. Ш., Сильд О. И., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 46 (1968).
9. Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 72 (1968).
10. Авармаа Р. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 52 (1968).
11. Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 78 (1968); Авармаа Р. А., Ребане Л. А., Низкотемпературные спектры люминесценции, поглощения и выхода примесного центра  $NO_2^-$  в щелочногалогенидных кристаллах. Тезисы докладов XVII совещания по люминесценции, Иркутск, 1968.
12. Rebane K., Rebane L., Sild O., Proc. Int. Conf. on Luminescence, Budapest, 860 (1966).
13. Авармаа Р., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 117 (1969).

14. Авармаа Р., Ребане Л., Phys. Stat. Sol., **35**, 107 (1969).
15. Ребане К., Ребане Л., Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, 118 (1967).
16. Ребане Л. А., Авармаа Р. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 63 (1968).
17. Mott N. F., Proc. Roy. Soc., **167**, 384 (1938).
18. Саар Т. И., Мауринг Т. Х., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 100 (1968).
19. Вавилов С. И., Собр. соч., **1**, **2**, М., 1954.
20. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул, Минск, 1955.
21. Шварц К. К., Вале Т. К., Зунде Б. Я., Тр. ИФА АН ЭССР, № 12, 77 (1960).
22. Борисевич Н. А., Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе, Минск, 1967.
23. Ребане Л., Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **17**, 120 (1968).
24. Ребане К. К., Авармаа Р. А., Ребане Л. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., **32**, 1381 (1968).
25. Завт Г. С., ФТТ, **5**, 1946 (1963).
26. Dexter D. L., Klick C. C., Russel G. A., Phys. Rev., **100**, 603 (1955).
27. Ребане К. К., Тр. ИФА АН ЭССР, № 7, 62 (1958).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
11/IX 1969

LJUBOV REBANE, P. SAARI, R. AVARMAA

### VÖNKERELAKSATSIOON JA KIIRGUSETA ÜLEMINEKUD MÖNEDES MOLEKULAARSETES LUMINESTSENTSITSENTRITES

Antakse ülevaade molekulaarsete luminestsentsitsentrite  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  ja  $NO_2^-$  kiirguseta üleminekute ja vönkerelaksatsiooni eksperimentaalsest uurimisest. Tsentrite  $O_2^-$  ja  $S_2^-$  luminestsentsi saagise sõltuvust temperatuurist mõõdeti paljudes leelishalogeniidides vahemikus 90 kuni 500 °K. Termilise kustumise kõveraid lähendati tuntud Motti valemiga, lisades sellesse veel ühe eksponentliikme. Selle tulemusel võtab valem arvesse kiirguseta üleminekuid kahelt lokaalse vönkumise nivoolt. Tsentri  $NO_2^-$  luminestsentsi kvantsaagis kaaliumhalogeniidides sõltub ergastava valguse lainepikkusest. Luminestsentsi saagis väheneb kiiresti, kui ergastada molekulisest vönkumiste kõrgematele nivooedele. Seda nähtust selgitatakse, eeldades, et kiirguseta desaktiveerumise aeg on kõrgematel nivooedel sama suurusjärku kui vönkerelaksatsiooni toimumise aeg. Antakse lokaalsete vönkumiste relaksatsiooniliste eluigade hinnangud.

LJUBOV REBANE, P. SAARI, R. AVARMAA

### VIBRATIONAL RELAXATION AND NONRADIATIVE TRANSITIONS IN SOME MOLECULAR LUMINESCENCE CENTRES

The article gives a review of the experimental investigations of vibrational relaxation and nonradiative transitions in  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  and  $NO_2^-$  molecular luminescence centres. The temperature dependence of the luminescence yield of  $O_2^-$  and  $S_2^-$  in many alkali halides has been measured in the temperature interval 90 to 500°K. The curves of thermal quenching have been approximated by adding an extra exponential term in the well-known Mott's formula. As a result, it takes into account nonradiative transitions from two levels of the local vibration. The quantum yield of the luminescence of  $NO_2^-$  centre in potassium halides depends on the wavelength of the exciting light. The luminescence yield rapidly decreases in case of exciting to higher levels of intramolecular vibrations. This phenomenon has been explained by suggesting that the time of radiationless desactivation is of the same order as the time of vibrational relaxation for higher levels. By means of the solution of kinetic equations and the data about hot luminescence spectra, the numerical estimates for vibrational relaxation times in an excited electronic state are obtained. The time of relaxation decay for the first level of the local  $\nu_1$  vibration  $\tau_{10} \approx 5 \cdot 10^{-11}$  s, i.e. it makes about 1500 vibrational periods.