

К. РЕБАНЕ, П. СААРИ

ВРЕМЯ РАСПАДА КВАНТА ЛОКАЛЬНОГО КОЛЕБАНИЯ NO_2^- НА ФОНОНЫ В КРИСТАЛЛЕ KCl

K. REBANE, P. SAARI. LISANDI NO_2^- LOKAALSE VÕNKUMISE KVANDI FOONONITEKS
LAGUNEMISE AEG KRISTALLIS KCl

K. REBANE, P. SAARI. THE TIME OF THE DECOMPOSITION OF THE NO_2^- IMPURITY LOCAL
VIBRATION QUANTUM INTO PHONONS IN KCl CRYSTAL

1. В работах [1] исследовалась зависимость квантового выхода люминесценции $\eta(\nu)$ молекулярного иона NO_2^- в KCl, KBr и KJ от частоты возбуждающего света. По изменению $\eta(\nu)$ при переходе ν от одной вибронной полосы спектра поглощения к другой были определены отношения вероятности безызлучательного перехода d_i к вероятности колебательной релаксации r_{i-1} возбужденных состояний локального колебания (внутримолекулярного симметричного деформационного колебания ν_2) молекулярного иона NO_2^- в возбужденном электронном состоянии ($\nu_2 = 600 \text{ см}^{-1}$). Спектры поглощения и люминесценции NO_2^- в KCl, KBr и KJ описаны в [2].

Нами предпринята попытка нахождения вероятности (частоты) колебательной релаксации r_{10} первого возбужденного уровня колебания ν_2 в системе KCl— NO_2^- на основе экспериментальных данных «горячей» люминесценции, т. е. по вторичному свечению, испускаемому в ходе релаксации избыточной колебательной энергии, локализованной в примесном центре.

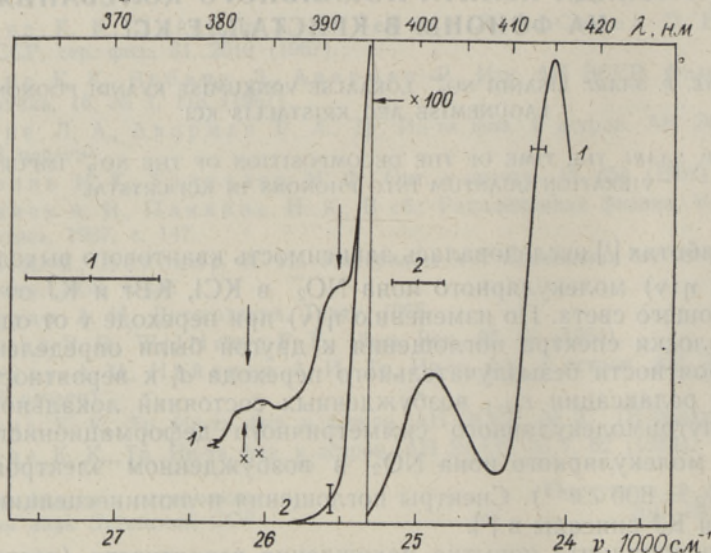
Согласно теории, развитой в работах [3], спектр вторичного свечения в случае возбуждения локального колебания должен содержать три компонента: (1) обычную люминесценцию (составляет преобладающую часть всего вторичного свечения); (2) рассеянный свет; (3) люминесценцию с возбужденных колебательных подуровней. В частности, должно наблюдаться слабое свечение в антистоксовой области, соответствующее электронно-колебательному переходу с колебательного уровня $i = 1$ возбужденного электронного состояния на уровень $i = 0$ основного электронного состояния. В шкале частот этот переход сдвинут на 600 см^{-1} от максимума $0 \rightarrow 0$ полосы спектра люминесценции.

2. Монокристалл KCl, содержащий примесные молекулы NO_2^- , был выращен методом Киропулоса с добавлением 1 мол. % соли KNO_2 . Образец размером $10 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$ крепился на тепловом контакте в металлический криостат и имел температуру $90-100^\circ\text{K}$. Подходящие спектральные области (1 и 2 на рисунке) для возбуждения были выделены соответственно из излучения ртутной лампы ДРШ-500 и ксеноновой лампы ДКсШ-1000 с помощью двойного монохроматора ДМР-4. Возбуждающий пучок был сфокусирован в непосредственной близости (0,5 мм) от поверхности объекта, во избежание реабсорбции вторичного свечения. (Расчет и дополнительные

измерения показывали, что реabsorbирующий слой толщиной меньше 2 мм несущественно влияет на спектр свечения в интересующей нас спектральной области.)

Спектры регистрировались на спектрометре ДФС-12 (скорость сканирования 1,6 Å/мин, оптическая ширина щели показана на рисунке) с помощью фотоумножителя ФЭУ-79, резонансного усилителя В6-4 и синхродетектора СД-1. Запись велась на самописце с постоянной времени 70 сек.

Кривая 1' на рисунке усреднена по шести и кривая 2 — по трем измерениям. Уровень шума показан на рисунке. Для обеих кривых проверено отсутствие фона возбуждающего света в них, и сравнение кривых



Коротковолновый участок спектра люминесценции кристалла KCl-NO_2^- , содержащий вибронные полосы $0 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow 1$.

Кривые 1 и 1' измерены при возбуждении в спектральной области 1, показанной на рисунке. Кривая 2 измерена при возбуждении в области 2. Температура опыта 100°K . Стрелками отмечены вычисленные положения максимумов «горячей» люминесценции, соответствующих переходам $1 \rightarrow 0$ и $2 \rightarrow 0$. Стрелками с крестиками отмечены вычисленные по частотам ν_2 и ν_1 молекулы NO_2^- (измерены в водном растворе NaNO_2) положения вибронных полос комбинационного рассеяния $\nu_0 - 1240 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_0 - 1331 \text{ cm}^{-1}$ (ν_0 — частота линии возбуждения Hg 366 нм).

1 и 2 проведено путем уравнивания интенсивностей полосок $0 \rightarrow 1$ в обоих измерениях. В первом случае люминесценция возбуждалась линией Hg 366 нм. Энергия перехода соответствовала переходу молекул NO_2^- на уровень $i = 3$ колебания ν_2 . Спектр люминесценции приведен на рисунке (кривая 1). На коротковолновом крыле вибронной полосы $0 \rightarrow 0$, точно при частотах, предсказываемых теорией, достаточно отчетливо видны небольшие дополнительные полосы, которые мы склонны интерпретировать как компоненты (2) и (3) спектра вторичного свечения. Максимум при 25510 cm^{-1} в таком случае следует приписать «горячему» переходу $1 \rightarrow 0$; максимумы при 26030 и 26150 cm^{-1} — вибронным полоскам комбинационного рассеяния $\nu_0 - \nu_1$ и $\nu_0 - \nu_3$ (ν_0 — частота линии возбуждения, а ν_1 и ν_3 частоты соответственно полносимметричного и несимметричного валентных колебаний NO_2^- , полученные из спектра ком-

бинационного рассеяния водного раствора NaNO_2 [4], в котором их интенсивности соотносятся как 4:1*). «Горячий» переход $2 \rightarrow 0$ дает, по-видимому, дополнительный вклад в участок спектра, где расположены полосы комбинационного рассеяния. Относительно проявления перехода $3 \rightarrow 0$ (последний из переходов типа $i \rightarrow 0$, который должен наблюдаться при данном возбуждении), соответствующего частоте 26710 см^{-1} , пока нельзя сделать определенных заключений. Максимум, соответствующего переходу $3 \rightarrow 1$, мы в спектре не обнаружили. (Это можно объяснить, по-видимому, малостью соответствующего фактора Франка—Кондона). «Горячие» переходы типа $i \rightarrow i-1$ ($i=2, 3$) сдвинуты относительно перехода $1 \rightarrow 0$ на 200 см в длинноволновую сторону и попадают на интенсивное свечение в $0 \rightarrow 0$ полоске.

Кривая 2 на рисунке описывает спектр вторичного свечения при возбуждении участком спектра около 400 нм , обеспечивающим переходы $0 \rightarrow 0$. «Горячие» переходы, как и должно быть, отсутствуют. Условия для наблюдения линий комбинационного рассеяния неблагоприятны, и они нами не обнаружены.

3. При температуре кипения азота в системе KCl-NO_2^- высока вероятность безызлучательных переходов. В этих условиях вероятности испускания фотона с нулевого ω_0 и первого ω_1 колебательного подуровней при возбуждении на третий даются формулами

$$\omega_1 = \frac{f}{f+r_{10}+d_1} \cdot \frac{r_{32}}{f+r_{32}+d_3} \cdot \frac{r_{21}}{f+r_{21}+d_2}, \quad (1a)$$

$$\omega_0 = \frac{f}{f+d_0} \cdot \frac{r_{32}}{f+r_{32}+d_3} \cdot \frac{r_{21}}{f+r_{21}+d_2} \cdot \frac{r_{10}}{f+r_{10}+d_1}, \quad (1b)$$

$$\frac{\omega_0}{\omega_1} = \frac{r_{10}}{f+d_0} = \frac{\tau_0}{\tau_{10}}. \quad (1b)$$

Здесь f — вероятность (частота) излучательного перехода; $r_{i i-1}$ — вероятность колебательной релаксации; d_i — вероятность безызлучательного перехода с i -го уровня локального колебания; τ_0 — время жизни на уровне $i=0$, τ_{10} — время колебательной релаксации $1 \rightarrow 0$.

По экспериментальным данным, приведенным на рисунке, мы оценили соотношение интенсивностей полоски $0 \rightarrow 0$ и «горячей» полоски $1 \rightarrow 0$ $I_{00} : I_{10} = 230 \pm 100$. При подстановке этого соотношения в (1b) следует еще учесть соответствующие факторы Франка—Кондона $|\langle i' | i \rangle|^2$ (i' — номер колебательного уровня в основном электронном состоянии). Получаем

$$\tau_{10} = \tau_0 \frac{\omega_1}{\omega_0} = \tau_0 \cdot \frac{I_{10}}{I_{00}} \cdot \frac{|\langle 0' | 0 \rangle|^2}{|\langle 0' | 1 \rangle|^2} \cdot \frac{\sum_{i'=0}^{\infty} |\langle i' | 1 \rangle|^2}{\sum_{i'=0}^{\infty} |\langle i' | 0 \rangle|^2}. \quad (2)$$

Для поглощения и люминесценции KCl-NO_2^- приближение Кондона оправдано, поэтому фактор Франка—Кондона для перехода $1 \rightarrow 0$ мы оценили по измеренному в [2] спектру поглощения (заменяв его на отношение $|\langle 1 | 0' \rangle|^2 : \sum_{i=0}^{\infty} |\langle i | 0' \rangle|^2$). В результате для отношения факторов Франка—Кондона была получена величина 3,2.

Значение $\tau_0 = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ было измерено и любезно предоставлено нам Л. Ребане.

* Отношение измерено авторами (в случае нерезонансного возбуждения).

В итоге мы имеем нижеследующую оценку для времени колебательной релаксации локального колебания ν_2 в возбужденном электронном состоянии молекулы NO_2^- в кристалле KCl с первого уровня на нулевой:

$$\tau_{10} = (1,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} \text{ сек.}$$

При частоте $\nu_2 = 600 \text{ см}^{-1}$ данное время жизни составляет около 300 периодов колебания. Учитывая, что в KCl возможен распад кванта колебания ν_2 не меньше, чем на три фона кристаллических колебаний, полученный результат представляется разумным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане Л., Авармаа Р., Изв. АН ЭССР. Физика * Математика, 17, № 1, 120—123 (1968); Ребане К. К., Авармаа Р. А., Ребане Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ. (в печати).
2. Авармаа Р., Изв. АН ЭССР. Физика * Математика, 17, № 1, 78—82 (1968).
3. Rebane K., Nizhnyakov V., Tehver I., Изв. АН ЭССР. Физика * Математика, 16, № 2, 207 (1967); Nizhnyakov V., Tehver I., Phys. stat. sol., 21, 2 (1967); Техвер И. Ю., Диссертация, ИФА АН ЭССР, Тарту, 1968.
4. Брандмюллер И., Мозер Г., Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, М., 1964, с. 522.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/II 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE
FÜSIKA * МАТЕМАТИКА. 1968, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1968, № 2

С. УЛЬМ, Х. КОППЕЛЬ

НЕКОТОРЫЕ ИТЕРАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ТИПА ЭЙТКЕНА СО СХОДИМОСТЬЮ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

S. ULM, H. KOPPEL. MONINGAD AITKENI TÕUPI KOLMANDA JÄRGU KOONDUVUSEGA
ITERATSIOONIMEETODID

S. ULM, H. KOPPEL. ON SOME AITKEN TYPE ITERATION METHODS WITH CUBICAL
CONVERGENCE

Обобщенный метод Эйткена для решения нелинейного операторного уравнения

$$F(x) \equiv x - \Phi(x) = 0 \quad (1)$$

имеет вид [1]

$$x_{n+1} = x_n - [E - U(V(x_n)x_n)]^{-1}(x_n - U(x_n)), \quad (2)$$

где $U(x_n)$ и $V(x_n)$ — некоторые итерационные методы для решения уравнения (1); E — единичный оператор; $U(x'x'')$ — разделенная разность оператора U .