

П. СААРИ, К. РЕБАНЕ

«ГОРЯЧАЯ» ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В СПЕКТРАХ ВТОРИЧНОГО СВЕЧЕНИЯ $KCl-NO_2^-$ и $KBr-NO_2^-$

P. SAARI, K. REBANE. «KUUM» LUMINESTSENTS $KCl-NO_2^-$ JA $KBr-NO_2^-$ SEKUNDAARSE
KIIRGUSE SPEKTRITES

P. SAARI, K. REBANE. "HOT" LUMINESCENCE LINES IN THE SECONDARY RADIATION
SPECTRA OF $KCl-NO_2^-$ AND $KBr-NO_2^-$ CRYSTALS

С целью дальнейшего исследования «горячей» люминесценции — свечения, испускаемого центром люминесценции в ходе колебательной релаксации после акта фотовозбуждения (см. [1, 2]), нами проведены опыты по измерению при $4,2^{\circ}K$ спектров люминесценции активированных примесными молекулами NO_2^- кристаллов KCl и KBr (о спектральных характеристиках см. [3]).

Монокристаллы KCl и KBr были выращены в платиновом тигле методом Киропулоса с добавлением 1 мол.% соли KNO_3 . Образцы находились в жидком гелии. Нужные спектральные области для возбуждения были выделены из излучения ртутной лампы ДРШ-1000 с помощью монохроматора МДР-2. Спектры регистрировались на двойном монохроматоре ДФС-12 с помощью системы счета фотонов, состоящей из охлаждаемого ФЭУ-79, соответствующей импульсной аппаратуры и накопителя-усреднителя повторных измерений (многоканальный импульсный анализатор LP-4050). При времени накопления 10 сек на канал чувствительность системы была около 5 фотонов в секунду.

Основное внимание уделялось антистоксовой области спектра люминесценции — области от $25\ 100$ до $26\ 300\ cm^{-1}$ для $KCl-NO_2^-$ и от $25\ 000$ до $25\ 700\ cm^{-1}$ для $KBr-NO_2^-$. Частоты чистоэлектронных линий NO_2^- в KCl и KBr соответственно $25\ 030$ и $24\ 930\ cm^{-1}$. Для возбуждения использовалась преимущественно группа линий $Hg\ 366\ nm$ излучения ртутной лампы, что соответствовало возбуждению валентного колебания (ν_1) молекулы NO_2^- выше второго и деформационного колебания (ν_2) выше третьего уровня в возбужденном электронном состоянии. Обнаруженные линии приведены в таблице.

Для интерпретации спектра были вычислены частоты «горячих» линий по данным спектров поглощения и обычной люминесценции, любезно предоставленным нам Р. Авармаа (см. также [3]).

Обозначая через m' и n' колебательные уровни соответственно колебаний ν_1 и ν_2 в возбужденном электронном состоянии, а через m , n в основном состоянии, получим для частоты «горячей» линии

$$\nu(m', n' \rightarrow m, n) = \nu(0', 0' \rightarrow m, n) + \nu(m', n' \leftarrow 0, 0) - \nu(0', 0' \leftarrow 0, 0). \quad (1)$$

Кристалл	Частота наблюдаемой линии, $см^{-1}$	Погрешность, $см^{-1}$	Интенсивность относительно $0', 0' \rightarrow 0, 0$ линии, %	Интерпретация	Вычисленная по (1) частота линии, $см^{-1}$
KCl	26 048	± 5	0,06	$1', 0' \rightarrow 0, 0$	26 054
	25 419	± 4	0,1	$0', 2' \rightarrow 0, 1$	25 423
	25 253	± 3	0,5	$1', 0' \rightarrow 0, 1$	25 252
	25 169	Диффузная	0,1	—	—
	25 128	± 3	0,15	$1', 2' \rightarrow 1, 1$	25 110
	24 450	± 4	0,55	$1', 0' \rightarrow 0, 2$	24 451
KBr	25 316	Диффузная	—	$0', 2' \rightarrow 0, 1$	25 315
	25 259	± 4	0,22	—	—
	25 146	± 4	0,7	$1', 0' \rightarrow 0, 1$	25 144
	25 053	± 4	0,55	—	—
	25 009	± 4	0,35	$1', 2' \rightarrow 1, 1$	—

Как видно из таблицы, в $KCl-NO_2^-$ три из обнаруженных линий имеют частоту линий «горячей» люминесценции с уровня $1', 0'$. Их относительные интенсивности также согласуются с оценками соответствующих факторов Франка—Кондона. Поэтому мы склонны интерпретировать эти линии как «горячую» люминесценцию с первого уровня колебания ν_1 в возбужденном электронном состоянии.

Для контроля правильности интерпретации были проделаны следующие дополнительные опыты на кристалле $KCl-NO_2^-$.

А. Был снят спектр в той же области частот при более коротковолновом возбуждении. Все линии ослаблялись соответственно ослаблению обычной люминесценции.

Б. Был снят участок спектра возбуждения линий $1', 0' \rightarrow 0, 1$ и $1', 0' \rightarrow 0, 2$. При энергиях возбуждения, недостаточных для заселения уровня $1', 0'$ в возбужденном электронном состоянии, указанные «горячие» линии в спектре, как и должно быть, исчезли.

В. Используемые монокристаллы содержали примесь O_2^- . Было установлено, что в исследуемую спектральную область попадает только одна линия примеси O_2^- с частотой $25\,281\, см^{-1}$. Эта линия, не совпадающая ни с одной из обнаруженных «горячих» линий, при возбуждении группой $Hg\ 366\, нм$ в спектре не проявляется (область возбуждения люминесценции O_2^- кончается уже около $310\, нм$).

Г. Исследовалась тонкая структура линий $1', 0' \rightarrow 0, 1$ и $1', 0' \rightarrow 0, 2$. Линии имеют два компонента аналогично вращательной структуре линий обычной люминесценции NO_2^- [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К., Саари П., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, № 2, 241 (1968).
2. Hiznyakov V., Rebane K., Tehver I., Proceedings of the International Conference on Light Scattering Spectra of Solids, New York, September 3—6, 1968.
3. Авармаа Р., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, № 1, 117 (1969).