

И. СИЛЬДОС, ЛЮБОВЬ РЕБАНЕ

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ O_2^- И S_2^- В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

I. SILDOS, LJUBOV REBANE. MOLEKULAARSETE IOONIDE O_2^- JA S_2^- ERGUTUSSPEKTRITE
VONKESTRUKTUUR LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDES

I. SILDOS, LYUBOV REBANE. VIBRONIC STRUCTURE OF THE EXCITATION SPECTRA OF
 O_2^- AND S_2^- MOLECULAR IONS IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

Спектры возбуждения люминесценции молекулярных примесных ионов O_2^- и S_2^- в основной своей части лишены колебательной структуры [1-3]. В работе [4] для S_2^- в КВг была обнаружена слабая колебательная структура на длинноволновом спаде спектра возбуждения при 65° К. В данной работе обнаружена колебательная структура на длинноволновом участке спектров возбуждения O_2^- и S_2^- центров при температуре 4,2° К.

Были исследованы спектры возбуждения центров O_2^- в кристаллах NaCl, KCl, КВг, КJ, RbCl, CsCl и CsBr и центров S_2^- в кристаллах КВг и КJ. Кристаллы помещались в иммерсионный криостат с жидким гелием. Источником возбуждения служил свет лампы ДКсШ-1000, направленный через двойной монохроматор МДР-1. В люминесценции выделялись отдельные бесфонные линии с помощью второго двойного монохроматора ДФС-12. Такая регистрация спектров возбуждения обеспечивала максимальную величину отношения сигнал/шум. Сигнал детектировался ФЭУ-79, работающим в режиме счета фотонов, и записывался на ЭПП-09.

Наиболее четкую колебательную структуру имеют спектры возбуждения ионов O_2^- в кристаллах NaCl и особенно в CsCl и CsBr. Длинноволновый участок возбуждения O_2^- в CsCl приведен на рис. 1. Здесь каждая колебательная группа содержит до пяти равноотстоящих компонентов шириной около 20 $см^{-1}$. Расстояние между компонентами (75 ± 5) $см^{-1}$ оказалось одинаковым во всех колебательных группах. Такой же вид имеет спектр возбуждения в основании CsBr, где каждая колебательная группа состоит из трех компонентов с расстоянием (61 ± 5) $см^{-1}$. Удалось проследить спектр возбуждения вплоть до групп с колебательными квантовыми числами $v' = 1$ в CsCl и $v' = 2$ в CsBr. В основании NaCl спектр возбуждения содержит по два компонента в каждой колебательной группе с полуширинами 20 $см^{-1}$ и расстоянием 210 $см^{-1}$, которые довольно слабо выделяются над фоном.

В других кристаллах колебательная структура в спектрах возбуждения O_2^- и S_2^- проявляется в виде широких вибронных полосок, лишенных тонкой структуры. Примером может служить спектр возбуждения S_2^- в КJ, приведенный на рис. 2.

Обсуждение результатов

Отдельные вибронные полосы в спектре возбуждения отвечают переходам с колебательного уровня $v = 0$ основного электронного состояния на колебательные уровни v' возбужденного электронного состояния. Номера v' были определены экстраполяцией спектра возбуждения до энергии чисто электронного перехода, определенной из спектров излучения [5, 6].

Спектры O_2^{-1} в основании CsBr в литературе не описаны, поэтому для него были измерены положения бесфононных линий в спектре люминесценции, которые позволили определить следующие параметры локального колебания иона O_2^{-1} в CsBr в основном электронном состоянии: $\nu_0 = 1120 \text{ см}^{-1}$ и $x_0\nu_0 = 9,2 \text{ см}^{-1}$. Положение чисто электронного перехода следует ожидать при $\nu_{00} = (26130 \pm 5) \text{ см}^{-1}$.

По спектрам возбуждения, которые имели четкую колебательную структуру и поэтому позволили с большой точностью определить колебательные уровни $T(v')$, были определены параметры локального колебания в возбужденном электронном состоянии (см. таблицу).

Спектры O_2^{-1} в основаниях KCl, KBr, KJ и RbCl имели вид аналогичный приведенному на рис. 2, что позволило лишь оценить частоту колебания O_2^{-1} в этих основаниях: $\nu_0' = (650 \pm 50) \text{ см}^{-1}$ при ангармонической постоян-

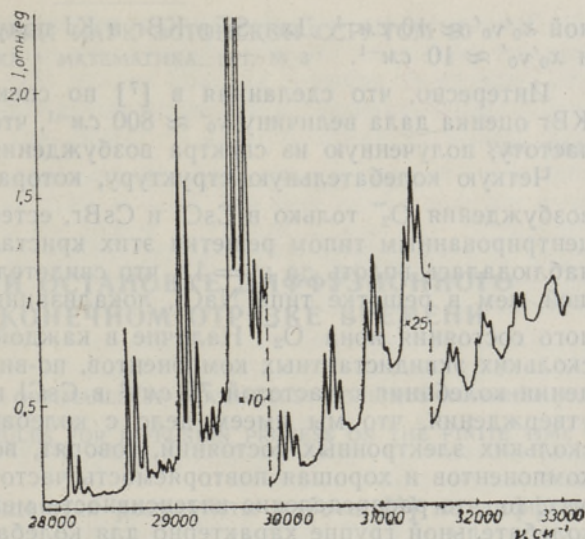


Рис. 1. Длинноволновый участок спектра возбуждения иона O_2^{-1} в кристалле CsCl при $T = 4,2^\circ \text{ K}$.

Спектральная ширина щели возбуждения $1,7 \text{ \AA}$. Сигнал регистрировался на бесфононной линии излучения $\lambda_0 = 5871,5 \text{ \AA}$.

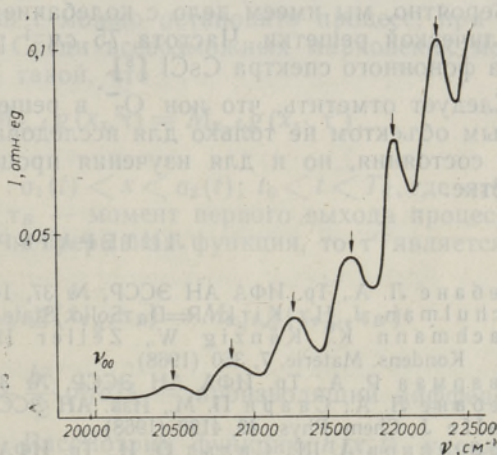


Рис. 2. Длинноволновый участок спектра возбуждения иона S_2^{-1} в кристалле KJ при $T = 4,2^\circ \text{ K}$.

Спектральная ширина щели возбуждения $8,5 \text{ \AA}$. Сигнал регистрировался на бесфононной линии излучения $\lambda_0 = 5652 \text{ \AA}$.

Кристалл	$\nu_0', \text{ см}^{-1}$	$x_0'\nu_0', \text{ см}^{-1}$
O_2^{-1} в NaCl	600 ± 10	7 ± 3
„ CsCl	565 ± 5	8 ± 1
„ CsBr	530 ± 5	9 ± 1

ной $x_0'v_0' \approx 10 \text{ см}^{-1}$. Для S_2^- в КВг и КJ получены $v_0' = (380 \pm 50) \text{ см}^{-1}$ и $x_0'v_0' \approx 10 \text{ см}^{-1}$.

Интересно, что сделанная в [7] по спектру люминесценции O_2^- в КВг оценка дала величину $v_0' \approx 800 \text{ см}^{-1}$, что значительно превосходит частоту, полученную из спектра возбуждения.

Четкую колебательную структуру, которая наблюдается в спектрах возбуждения O_2^- только в CsCl и CsBr, естественно связать с объемно-центрированным типом решетки этих кристаллов. Колебательная серия наблюдалась вплоть до $\nu' = 13$, что свидетельствует о значительно лучшей, чем в решетке типа NaCl, локализации возбужденного электронного состояния иона O_2^- . Наличие в каждой колебательной группе нескольких эквидистантных компонентов, по-видимому, говорит о возбуждении колебания с частотой 75 см^{-1} в CsCl и 61 см^{-1} в CsBr. В пользу утверждения, что мы имеем дело с колебанием, а не с набором нескольких электронных состояний, говорят, во-первых, эквидистантность компонентов и хорошая повторяемость частоты в серии по ν' и, во-вторых, то, что распределение интенсивности между компонентами в одной колебательной группе характерно для колебательных повторений. Стоксовы потери на низкочастотное колебание можно оценить величиной 0,8 кванта. В спектрах люминесценции O_2^- в CsCl и CsBr наблюдаются в области фоновонного крыла максимумы, отстоящие от бесфоновонной линии на частоту соответственно 75 и 64 см^{-1} , что хорошо согласуется с частотой в спектре возбуждения; стоксовы потери на это колебание в люминесценции меньше — около 0,2 кванта.

Вероятно, мы имеем дело с колебанием иона O_2^- относительно кристаллической решетки. Частота 75 см^{-1} расположена в области минимума фоновонного спектра CsCl [8].

Следует отметить, что ион O_2^- в решетке типа CsCl является интересным объектом не только для исследования возбужденного электронного состояния, но и для изучения процессов переориентации иона в решетке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане Л. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 14 (1968).
2. Schulman J. H., Kirk R. D., Solid State Comm., 2, 105 (1964).
3. Bachmann K., Känzig W., Zeller H. R., Zimmermann A., Phys. Kondens. Materie, 7, 360 (1968).
4. Авармаа Р. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 52 (1968).
5. Ребане Л. А., Саари П. М., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 19, 123 (1970).
6. Rolfe J., Chem. Phys., 49, 4193 (1968).
7. Еренчинов А. Ш., Сильд О. И., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 46 (1968).
8. Kago A. M., Hardy J. R., J. Chem. Phys., 48, 3173 (1968).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
17/II 1971