

И. ДОЛИНДО, И. СИЛЬДОС, Любовь РЕБАНЕ

## БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИМЕСНОГО ИОНА $\text{NO}_2^-$ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Представил К. К. Ребане)

### 1. Введение

Ион  $\text{NO}_2^-$  в щелочногалоидных кристаллах является хорошим «теплогенератором», перерабатывающим основную часть поглощенной при электронных переходах энергии в тепло в безызлучательных процессах. Абсолютный квантовый выход флуоресценции при возбуждении в чисто электронную полосу  ${}^1B_1$ -состояния всего 0,02 [1] и испытывает дальнейшее ступенчатое падение при возбуждении в последовательность вибронных состояний молекулярного колебания  $\nu_2$  (симметрия  $a_1$ ). Ступенчатое падение выхода флуоресценции было понято как свидетельство относительно медленной ( $\sim 10^{-10}$  с) колебательной релаксации между вибронными уровнями, в результате чего оказываются конкурентоспособными безызлучательные переходы с каждого из вибронных уровней. При этом конкретный механизм безызлучательных переходов не выяснялся [2].

Обнаружение фосфоресценции  $\text{NO}_2^-$  в щелочногалоидных кристаллах [3] показало, что по крайней мере часть безызлучательного распада  ${}^1B_1$ -состояния приходится на интеркомбинационную конверсию  ${}^1B_1 \rightsquigarrow {}^3B_1$ , где абсолютный квантовый выход фосфоресценции при возбуждении в  ${}^1B_1$ -состояние был оценен равным  $10^{-5}$ .

Цель данной работы — определить каналы безызлучательного размена энергии в  $\text{NO}_2^-$  в KCl при возбуждении в электронную полосу  ${}^1B_1$ .

### 2. Эксперимент и анализ квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции

Для уточнения каналов релаксации с  ${}^1B_1$ -уровня нами были дополнены сведения о квантовых выходах: измерены относительные квантовые выходы флуоресценции  $\eta_s^v$  и фосфоресценции  $\eta_T^v$  при возбуждении на колебательные уровни  $v = 2, 3, 4$ . При этом использовался перестраиваемый лазер на красителе FL 2000, накачиваемый эксимерным лазером EMG 101. Энергия импульсов возбуждающего излучения длительностью  $10^{-8}$  с составляла 1 мДж. Для измерения квантовых выходов при сканировании лазера на красителе одновременно с детектированием излучения измерялось пропускание кристалла. Полученные данные и имеющиеся в литературе сведения приведены в табл. 1.

Возможная схема релаксации возбуждения с нижних вибронных уровней  $v$  (колебание  $\nu_2$ ) состояния  ${}^1B_1$ , включающая вероятности ступенчатой колебательной релаксации  $r^v$ , синглет-триплетной конверсии  $t^v$  и внутренней конверсии  $d^v$  показана на рис. 1. На основе этой схемы и данных табл. 1, учитывая, что вероятности синглетных излучательных

Таблица 1

Относительные квантовые выходы флуоресценции  $\eta_S^v$  и фосфоресценции  $\eta_T^v$  примеси  $\text{NO}_2^-$  в  $\text{KCl}$  при возбуждении в состоянии  ${}^1B_1(v)$ 

| Квантовый выход     | $v$ |      |      |      |      |
|---------------------|-----|------|------|------|------|
|                     | 0   | 1    | 2    | 3    | 4    |
| $\eta_S^v$ *        | 1   | 0,59 | 0,3  | 0,06 | 0,02 |
| $\eta_S^v$          | —   | —    | 0,3  | 0,05 | 0,02 |
| $\eta_T^v$ **       | 1   | 0,67 | 0,62 | 0,5  | —    |
| $\eta_T^v$          | —   | —    | 0,6  | 0,53 | 0,55 |
| $\eta_T^v/\eta_S^v$ | 1   | 1,1  | 2,1  | 8,3  | ~30  |

Примечание: \* данные [1]; \*\* данные, полученные дополнительной обработкой данных [3].

переходов  $f_S^v \ll r^v, t^v, d^v$ , можно оценить вероятности безызлучательных переходов. Рассмотрим распределение энергии при возбуждении на уровень  $v = 1$ . С использованием введенных нами обозначений квантовые выходы флуоресценции  $\eta_S^1$  и фосфоресценции  $\eta_T^1$  выражаются

$$\eta_S^1 = \frac{r^1}{r^1 + t^1 + d^1} \eta_S^0,$$

$$\eta_T^1 = \left[ \frac{t^1}{r^1 + t^1 + d^1} + \frac{r^1}{r^1 + t^1 + d^1} \times \frac{t^0}{t^0 + d^0} \right] A,$$

где  $A$  — квантовый выход фосфоресценции при прямом возбуждении на триплетное  ${}^3B_1$ -состояние, причем очевидно, что  $t^0 \cdot A / t^0 + d^0 = \eta_T^0$ . С учетом экспериментальных данных табл. 1  $\eta_S^1 = 0,6\eta_S^0$ ,  $\eta_T^1 = 0,66\eta_T^0$  и малого излучательного выхода флуоресценции ( $\sim 0,02$ , т. е.  $r^v + t^v + d^v \approx 1$ ) получаем  $r^1 = 0,6$ ,  $t^1 = 0,06t^0$  и  $d^1 = 0,4 - 0,06t^0$ . Таким образом, неизвестным параметром остается вероятность интеркомбинационной конверсии  $t^0$  с чисто электронного уровня  ${}^1B_1$ . Аналогичный вышеизложенному случаю  $v = 1$  анализ мы провели для распределения энергии с колебательных уровней  $v = 2, 3$  при двух предельных случаях  $t^0 = 1$ ,  $t^0 = 0$  и получили пределы изменения вероятностей внутренней конверсии  $d^v ({}^1B_1 \rightsquigarrow {}^1A_1)$  (табл. 2, первая строка). Из этих результатов вытекает любопытный факт, что, несмотря на полную неопределенность  $d^0$  для  $v = 0$ , при следующих номерах  $v$  безызлучательная вероятность  $d^v$  достаточно хорошо определена и имеет значительный вес в процессах дезактивации возбуждения.

Для определения параметра  $t^0$  и проверки того, что безызлучательные прямые переходы на основное состояние являются значительными,

Таблица 2

Вероятность безрелаксационной (прямой) внутренней конверсии в зависимости от номера колебательного уровня в электронном состоянии  ${}^1B_1$  иона  $\text{NO}_2^-$ 

|                                  | $v$     |          |          |          |
|----------------------------------|---------|----------|----------|----------|
|                                  | 1       | 2        | 3        | 4        |
| По квантовому выходу излучения   | 0—1     | 0,34—0,4 | 0,21—0,5 | 0,43—0,8 |
| По тепловому балансу (см. текст) | 0,9±0,1 | —        | —        | —        |

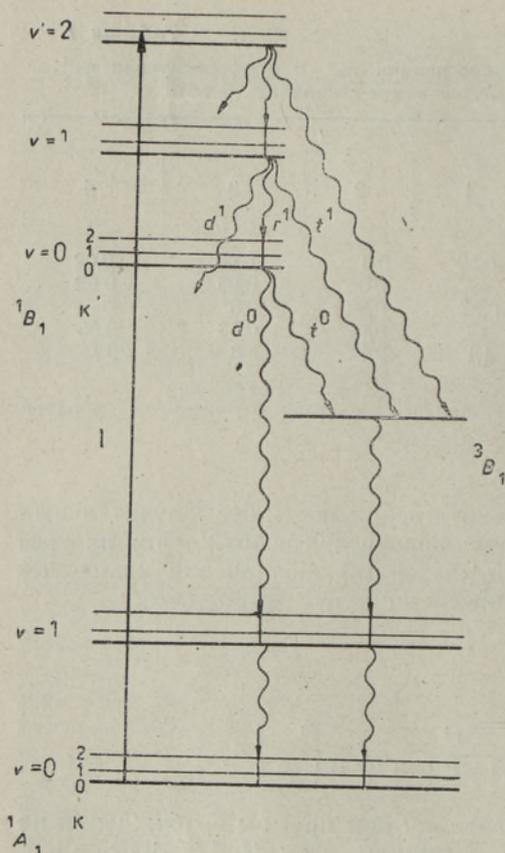


Рис. 1. Схема каналов безызлучательной релаксации энергии после оптического возбуждения  ${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$  иона  $\text{NO}_2^-$  в кристалле  $\text{KCl}$ .

нами был поставлен специальный опыт. Эксимерный лазер накачивал одновременно два лазера на красителе, а полученный таким образом пробный импульс задерживался относительно возбуждающего на 30 нс, и спектр поглощения измерялся в тракте возбуждающего импульса. Температура в тракте определялась по вызванному стоксовыми потерями на кристаллические колебания уменьшению интегральной интенсивности колебательного повторения чистоэлектронной линии ( $v = 1$ ) (в предположении, что к моменту измерения в возбужденной области установилось температурное равновесие, но энергия не успела пространственно расплыться из-за заторможенной примесью теплопроводности [4]).

Зная объем возбужденного тракта в кристалле и используя данные теплоемкости [4], можно оценить количество тепла  $Q$  нагрева, которое требуется для поднятия температуры тракта от 2 К до  $T$ . Измерив количество потерянной возбуждающим импульсом при прохождении кристалла энергии  $Q_x$ , можно определить дефицит в балансе энергии  $\Delta Q = \bar{Q}_x - Q_{\text{нагрев}}$  через 30 нс. К определению  $\bar{Q}_x : Q_x$  определяет число возбужденных примесей  $\text{NO}_2^-$  в тракте, где  $N = Q_x/h\nu_{00}({}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1)$ . Но через 30 нс ( $\tau({}^1B_1) \approx 22$  нс) число центров  $\bar{N}$ , которые покинули  ${}^1B_1$ , равно  $\bar{N} = N(1 - e^{-30/\tau}) \approx 0,7N$  и  $\bar{Q}_x = \bar{N}h\nu_{00}({}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1)$ . Дефицит энергии  $\Delta Q$  определяет количество центров  $N_T$ , которые по интеркомбинационному каналу оказались на триплетном  ${}^3B_1$ -состоянии ( $\tau_T \geq 4$  мкс)

$$N_T = \Delta Q/h\nu_{00}({}^3B_1 \leftarrow {}^1A_1).$$

Итак, зная из эксперимента численные значения  $N_T$  и  $\bar{N}$ , можем определить вероятности внутренней и интеркомбинационной конверсии

$$t^0/d^0 = N_T/(\bar{N} - N_T),$$

$$d^0 + t^0 = 1.$$

Эксперимент дает  $d^0 = 0,9 \pm 0,1$ , т. е. с  ${}^1B_1$  чисто электронного состояния в основном энергия уходит по каналу внутренней конверсии —  $t^0 \ll 0,1$ . Неточность определения  $d^0$  вызвана тем, что требуется точно знать диаметр возбуждающего луча, а также резкой зависимостью теплоемкости от температуры  $\sim T^3$ , что ведет к большим абсолютным ошибкам.

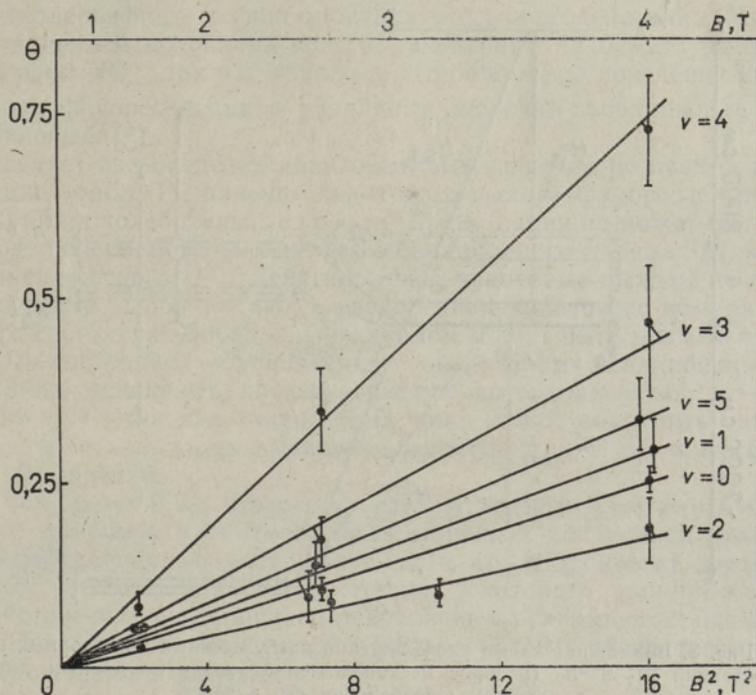


Рис. 2. Зависимость коэффициента тушения флуоресценции  $\Theta(v, B)$  иона  $\text{NO}_2^-$  от напряженности магнитного поля  $B$  и от частоты возбуждающего света  $\nu$ .

### 3. Влияние магнитного поля на интенсивность флуоресценции и фосфоресценции

Слабые магнитные поля ( $B \sim 0,1 \text{ T}$ ) влияют в основном на кинетические характеристики фосфоресценции молекул. Например, подробно изучено смешивание и пересечение триплетных подуровней изоэлектронного иона  $\text{PO}_2^-$  в слабых магнитных полях [5, 6]. При дальнейшем увеличении напряженности поля спин-триплетного состояния становятся квантованными по полю, и неоднородно уширенные линии (обычно несколько  $\text{cm}^{-1}$ ) синглет-триплетных переходов расщепятся на зеемановские компоненты. Для  $\text{NO}_2^-$ -иона зеемановские спектры изучены в кристаллах  $\text{NaNO}_2$  [7, 8].

Кроме вышеуказанных явлений, которые связаны с триплетным состоянием, в газах малых молекул ( $\text{I}_2$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{NO}_2$ ) [9-11] наблюдается вызванное магнитным полем тушение флуоресценции. Теоретически названное явление рассмотрено в [12, 13]. Полученные результаты сводятся к взаимодействию магнитного поля с магнитным моментом молекулы, где магнитный момент для синглетного состояния определяется орбитальным движением электронов. Указанное взаимодействие и обуславливает усиление безызлучательных переходов пропорционально квадрату напряженности магнитного поля.

Нами было изучено влияние магнитного поля на кинетики фосфоресценции и на канал интерконверсии, обусловленный спин-вращательным взаимодействием иона  $\text{NO}_2^-$  [3, 14]. Уже слабые поля ( $B \leq 0,3 \text{ T}$ ) ведут к усредненному тушению  ${}^3B_1$ -уровня с  $\bar{\tau} \approx 13 \text{ мкс}$  и к разрыву спин-вращательного взаимодействия. Отметим еще, что интенсивность фосфоресценции экспоненциально тушится при повышении напряженности маг-

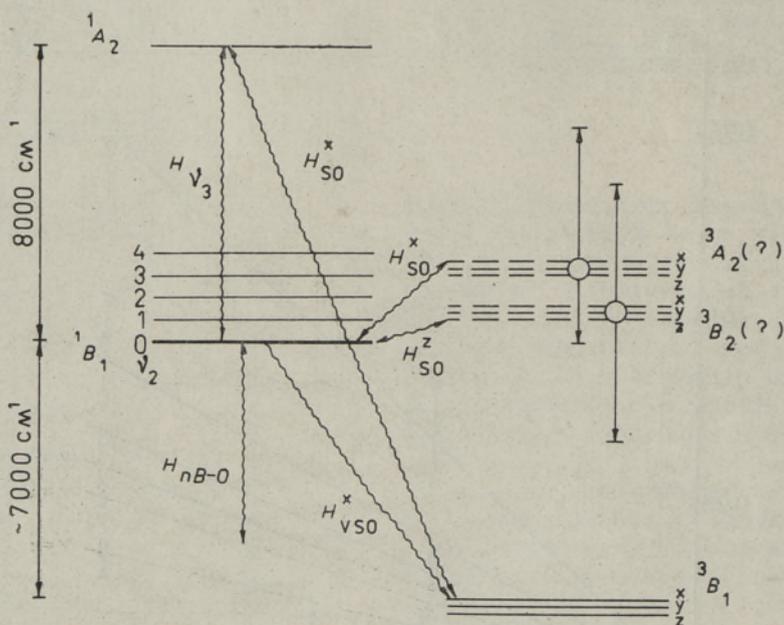


Рис. 3. Возможная схема расположения возбужденных электронных состояний  ${}^3A_2$  и  ${}^3B_2$  (разброс местоположений указан по данным литературы). Обозначения см. в тексте.

нитного поля: уже поле  $B \approx 0,04$  Т ведет к трехкратному падению фосфоресценции при  $T = 2,5$  К. Эквивалентное по величине тушение фосфоресценции вызывает также повышение температуры от 3 до 4 К, причем при 2 К спин-решеточную релаксацию можно считать замороженной [3].

В настоящей работе продолжено изучение тушения фосфоресценции  $\text{NO}_2^-$ -иона магнитным полем [15]. Измерена зависимость коэффициента тушения  $\Theta$  от напряженности поля  $B$  и от частоты возбуждающего света  $\nu$ :  $\Theta(\nu, B) = I(\nu, 0)/I(\nu, B) - 1$ , где  $I(\nu, B)$  — интенсивность флуоресценции. Эксперимент показал, что  $\Theta \sim B^2$  и имеет максимальную скорость роста при возбуждении на 4-й колебательный уровень  ${}^1B_1$ -состояния (рис. 2).

#### 4. Каналы безызлучательной дезактивации синглетного состояния ${}^1B_1$

Для иона  $\text{NO}_2^-$  как в примесных [2, 3, 16], так и в чистых [7, 8] кристаллах однозначно установлены местоположения только двух возбужденных состояний —  ${}^1B_1$  и  ${}^3B_1$ . Расчеты показывают, что в области полосы поглощения  ${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$  должны находиться еще несколько электронных состояний [17, 18]. Но, к сожалению, точность их определения в лучшем случае достигает 0,5 эВ. Кроме того, следует учитывать, что матричные сдвиги различны для отдельных состояний примеси, а это еще больше усложняет картину. На рис. 3 приведено возможное расположение возбужденных электронных уровней [16], которые могут влиять на дезактивацию состояния  ${}^1B_1$ , а также показаны актуальные возмущения, приводящие к безызлучательным переходам: 1) неадиабатичность  $H_{nv0}$ , 2) спин-орбитальное взаимодействие  $H_{sv0}^i$ , где  $i = x, y$  или  $z$  обозначает подуровень триплетного состояния, с которым происходит взаимодействие, 3) вибронное спин-орбитальное взаимодействие  $H_{vsv0}^i$  (одновременный учет вызванного неполносимметричным колебанием  $\nu_3$

герцберг-теллеровского и спин-орбитального взаимодействий). Мы пренебрегли влиянием колебаний кристалла-матрицы на безызлучательные переходы иона  $\text{NO}_2^-$ , так как известно, что общий ход поведения квантового выхода флуоресценции в различных щелочно-галлоидных кристаллах одинаковый [2].

Как следует из поведения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции (табл. 1), падение квантового выхода флуоресценции при возбуждении на колебательные уровни  $^1B_1$ -состояния не может быть объяснено подключением только интеркомбинационного канала  $^1B_1 \rightsquigarrow ^3B_1$ , как это предложено в [19]. Действительно, квантовые выходы не дополняют друг друга, а оба падают с увеличением квантового номера колебательного состояния. Добавочным каналом может быть прямая конверсия на  $^1A_1$ -состояние, обусловленная оператором неадиабатичности. Нельзя также исключить двухступенчатую интерконверсию  $^1B_1 \rightsquigarrow ^3B_2$  (или  $^3A_2 \rightsquigarrow ^1A_1$ ), так как такая схема тоже может объяснить одновременное падение квантовых выходов флуоресценции с  $^1B_1$  и фосфоресценции с  $^3B_1$ -уровней.

Факт (см. раздел 3), что с повышением температуры или при смешивании с помощью магнитного поля спиновых подуровней интенсивность фосфоресценции падает, показывает, что в процессах дезактивации следует учесть электронное состояние, у которого спин-орбитальное взаимодействие заселяет спиновой подуровень  $\tau_z$ . Таким состоянием является  $^3B_2$ . Последующая конверсия  $\tau_z(^3B_2) \rightsquigarrow \tau_z(^3B_1)$  обеспечивает заселение излучательного подуровня.

На основе предложенной схемы возбужденных электронных состояний (рис. 3) можно предположить следующую последовательность интеркомбинационных переходов в зависимости от колебательного возбуждения в  $^1B_1$ -состоянии: с  $^1B_1(0)$ -состояния происходит вибранным ( $\nu_3$ -колебание) спин-орбитальным взаимодействием индуцированный безызлучательный переход, где преимущественно заселяется безызлучательный спиновой подуровень  $\tau_x$   $^3B_1$ -состояния. С первого колебательного состояния  $^1B_1(1)$  подключается канал интерконверсии на  $^3B_2$ -состояние с заселением подуровня  $\tau_z$  с последующим переходом  $\tau_z(^3B_2) \rightsquigarrow \tau_z(^3B_1)$ . С третьего колебательного уровня добавляется интерконверсия на  $^3A_2$ -состояние с заселением подуровня  $\tau_x$ .

В заключение отметим, что данное обсуждение свидетельствует о необходимости экспериментального установления местоположений уровней  $^3A_2$  и  $^3B_2$ , чтобы однозначно решить проблему дезактивации уровней  $^1B_1(\nu)$  иона  $\text{NO}_2^-$ .

Авторы благодарны О. И. Сильду за обсуждение работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К., Авармаа Р. А., Ребане Л. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., **32**, 1381—1395 (1968).
2. Ребане Л., Саари П., Авармаа Р. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **19**, № 1, 44—49 (1970).
3. Sildos, I. R., Rebane, L. A., Peet, V. E. J. Mol. Struct., **61**, 67—70 (1980).
4. Narayanamurti, V., Seward, W. D., Pohl, R. O. Phys. Rev., **148**, № 1, 481—494 (1966).
5. Сильдос И. Р., Суйсалу А. П. Физ. твердого тела, **21**, № 6, 1653—1656 (1979).
6. Hunter, S. I. Higgs, K. W., Francis, A. H. Chem. Phys., **39**, № 2, 209—220 (1979).
7. Allen, W. C., Dixon, R. N. Trans. Faraday Soc., **65**, 1168—1176 (1969).
8. Hochstrasser, R. M., Marchetti, A. P. J. Chem. Phys., **50**, № 1, 1727—1736 (1969).
9. Degenkolb, E. O., Steinfeld, J. J., Wasserman, E., Klemperer, J. J. Chem. Phys., **51**, № 1, 615—624 (1969).

10. Matsuzaki, A., Nagakura, S. Chem. Lett., 7, 675—681 (1974).
11. Butler, S., Levy, D. M. J. Chem. Phys., 66, 3538—3544 (1977).
12. Stannard, P. J. Chem. Phys., 68, № 8, 3932—3939 (1978).
13. Streck, W. Chem. Phys. Lett., 61, № 3, 611—613 (1979).
14. Sildos, I., Sild, O., Dolindo, I. Phys. status solidi (b), 117, (1983).
15. Сильдос И. Р., Долиндо И. И. Тез. Всесоюз. совещ. по молекулярной люминесценции и ее применениям, Харьков, октябрь 1982. Харьков, 1982, 227.
16. Clark, S. E., Tinti, D. S. Chem. Phys., 53, 403—414 (1980).
17. Handy, N. C., Goddard, J. D., Schaeffer, H. F. J. Chem. Phys., 71, № 1, 426—435 (1979).
18. Benioff, P. A. J. Chem. Phys., 68, 3405—3411 (1978).
19. Kokai, F., Azumi, T. J. Phys. Chem., 86, № 2, 177—181 (1982).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
27/VI 1983

I. DOLINDO, I. SILDOS, Lyubov REBANE

### LISANDITSENTRI NO<sub>2</sub><sup>-</sup> KIIRGUSTE ÜLEMINEKUD LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDES

On uuritud lisandimolekuli NO<sub>2</sub><sup>-</sup> fluorestsentsi ja selle kvantsaagiste sõltuvust ergastatud elektronseisundi <sup>1</sup>B<sub>1</sub> võnkenumbri  $v(v_2)$ . Et  $v$  suurenedes mõlemad kvantsaagised vähenevad, on tehtud järeldus, et elektronseisundi <sup>1</sup>B<sub>1</sub> desaktivatsiooni seletamiseks ei piisa fluorestsentsi ja selle tõenäosuste ümberjaotamisest, vaid on vajalik lisakanalite juurdetoomine. Nendeks võivad olla nii sisemine konversioon kui ka interkonversioon <sup>3</sup>B<sub>2</sub> ja <sup>3</sup>A<sub>2</sub> seisunditele.

Lisaks on leitud NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iooni fluorestsentsi kustutamine magnetväljas, kus kustutamiskoeffitsient kasvab võrdeliselt välja tugevuse ruuduga.

I. DOLINDO, I. SILDOS, Lyubov REBANE

### RADIATIONLESS TRANSITIONS OF NO<sub>2</sub><sup>-</sup> IMPURITY IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

The behaviour of the radiational quantum yields of the fluorescence from <sup>1</sup>B<sub>1</sub> and phosphorescence from <sup>3</sup>B<sub>1</sub> states of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> impurity in KCl was investigated at LHeT, depending on the number of vibronic level  $v(v_2)$ . On the basis of the experimental fact that both quantum yields decrease with the increase of the level number  $v$ , it was concluded that this behaviour cannot be explained barely with the interplay between fluorescence and phosphorescence probabilities -but that additional channels of non-radiative transitions are required. There can be internal conversion or intersystem crossing into <sup>3</sup>B<sub>2</sub> and <sup>3</sup>A<sub>2</sub> states. A magnetic-field-induced quenching of the fluorescence of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> molecule was also found, where the quenching ratio increases quadratically with the strength of the magnetic field.