

М. СЕЛЪГ

ГОРЯЧАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАЗИМОЛЕКУЛ Ne_2^* В ТВЕРДОМ Ne

(Представил В. Хижняков)

Используя разработанную в [1] теорию колебательной релаксации локальных центров свечения, слабо взаимодействующих с окружающими атомами кристалла, рассчитаны стационарные и зависящие от времени спектры люминесценции Ne_2^* .

1. Факторы Франка—Кондона для электронного перехода ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ в молекуле Ne_2

Результаты большого числа экспериментальных и теоретических исследований (см. обзор [2]) подтверждают, что основные по интенсивности полосы в спектрах люминесценции Ne, Ag, Kг и Хе во всех трех агрегатных состояниях вещества следует связывать с электронным переходом ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ в молекуле R_2 (R — символ данного элемента, R_2 — молекула в основном состоянии, R_2^* — возбужденная молекула). Строго говоря, в случае твердой фазы мы должны рассматривать переходы в квазимолекулах, которые кроме центрального двухъядерного комплекса содержат и некоторое количество ближайших соседей. Взаимодействие между R_2^* и окружающими атомами, однако, сравнительно слабое и, кроме того, слабо зависит от межъядерного расстояния в R_2^* . То же самое можно сказать относительно взаимодействия R_2 — R . Поэтому основной эффект, связанный с учетом этих слабых взаимодействий, состоит в возникновении т. н. матричного сдвига спектральных полос. Форма же полос люминесценции почти целиком определяется кривыми потенциальной энергии нижайшего возбужденного (${}^3\Sigma_u^+$) и основного (${}^1\Sigma_g^+$) электронных состояний молекулы R_2 (рис. 1 для Ne_2 [3]). Энергетическое расстояние между ними выбрано в соответствии с экспериментальным спектром [4]. Спектры люминесценции центров R_2^* соответствуют области межъядерных расстояний, где потенциальные кривые ${}^1\Sigma_g^+$ -состояния можно считать отталкивающими. Эти кривые имеют неглубокие минимумы на расстояниях, которые примерно равняются расстоянию между ближайшими соседями в кристалле данного элемента (в случае Ne_2 это расстояние примерно 3,1 Å). Кривую ${}^3\Sigma_u^+$ -состояния можно аппроксимировать функцией Морзе

$$U_1(r) = D[e^{-\beta(r-r_0)} - 1]^2 + E_0, \quad (1)$$

а кривую ${}^1\Sigma_g^+$ -состояния Ne_2 в рассматриваемой области можно представить выражением

$$U_2(r) = [A(r - r_0) + B]e^{-\alpha(r-r_0)}. \quad (2)$$

Значения параметров для Ne_2 приведены ниже:

D, эВ	β , Å ⁻¹	r_0 , Å	$E_0 - B$, эВ	A, эВ/Å	B, эВ	α , Å ⁻¹
0,64	2,24	1,72	14,8	2,43	1,47	6,144

Значение E_0 соответствует результатам [4], остальные параметры выбраны в соответствии с [3].

Точный квантовомеханический расчет вероятностей электронных переходов с различных колебательных уровней осциллятора Морзе (1) в состоянии непрерывного спектра, соответствующие (2), весьма затруднителен. Поэтому для вычисления вероятностей переходов мы использовали полуклассический принцип Франка—Кондона, сформулированный в [5, 6] (по терминологии, сформировавшейся в теории спектров примесных центров, рассматриваемую нами задачу можно было бы назвать случаем очень больших стоксовых потерь, что служит оправданием для использования полуклассического приближения). А именно, предполагается, что электронный переход в центре происходит при неизменных значениях координат и импульсов ядер, а распределение координаты (межъядерного расстояния) в исходном состоянии рассчитывается по формулам квантовой механики. В таком приближении вероятность перехода в основное состояние ${}^1\Sigma_g^+$ на интервале расстояний dx

$$dW_n(x) \sim \frac{|\psi_n(x)|^2}{\left| \frac{d}{dx} [U_1(x) - U_2(x)] \right|_{x=x_0}} \delta(x - x_0) dx, \quad (3)$$

где $x = r - r_0$, n — номер колебательного уровня в ${}^3\Sigma_u^+$ -состоянии, $\psi_n(x)$ — волновая функция осциллятора Морзе (1), x_0 определяется из уравнения $U_1(x_0) - U_2(x_0) = E$, причем E — энергия излучаемого светового кванта.

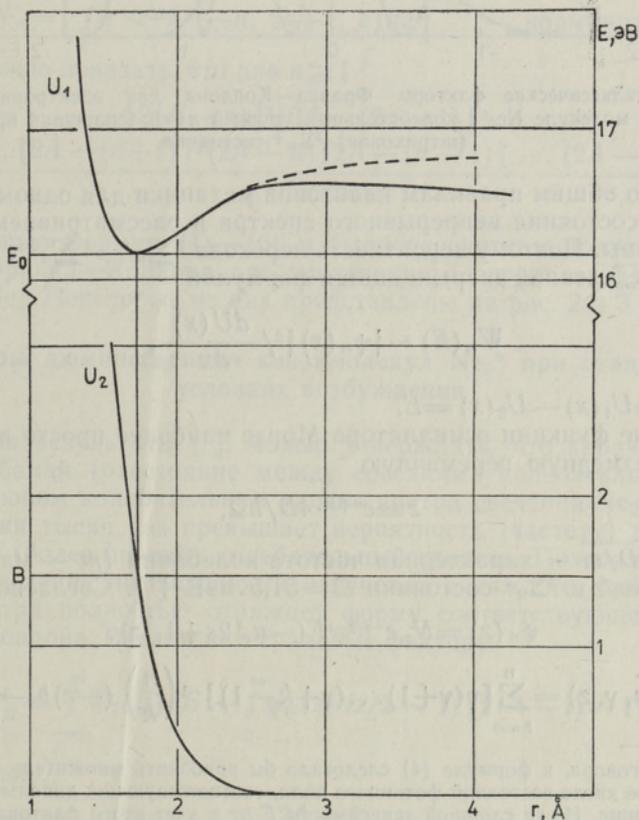


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии для электронных состояний ${}^3\Sigma_u^+(U_1)$ и ${}^1\Sigma_g^+(U_2)$ молекулы Ne_2 [3]. Пунктирная кривая соответствует аппроксимации $U_1 - E_0 = 0,64(e^{-2,24\Delta r} - 1)^2$ (см. текст).

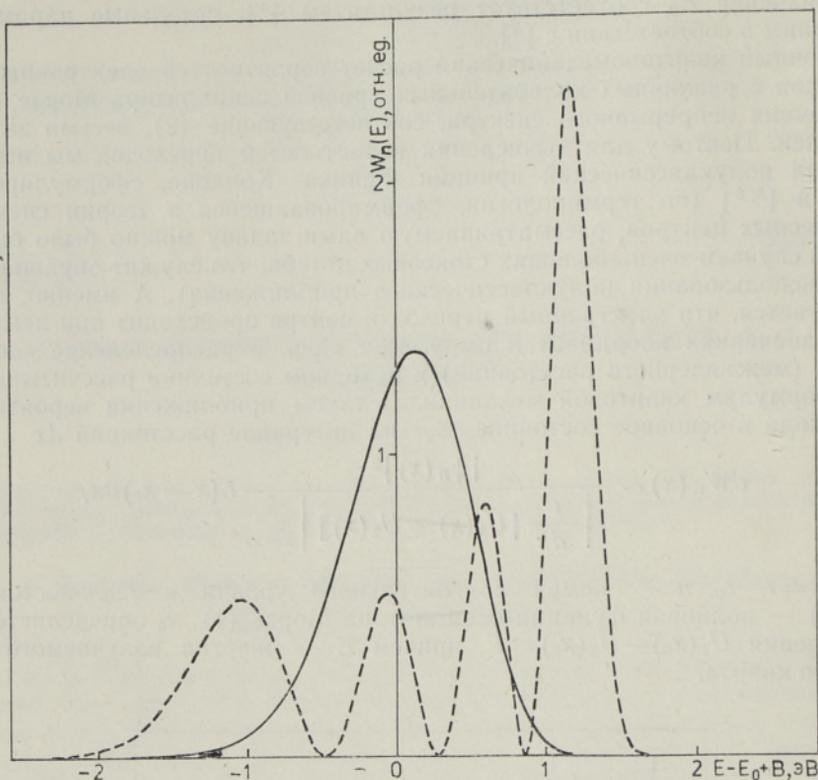


Рис. 2. Полуклассические факторы Франка—Кондона для электронного перехода ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ в молекуле Ne_2 с колебательных уровней $n=0$ (сплошная кривая) и $n=3$ (штриховая) ${}^3\Sigma_u^+$ -состояния.

Согласно общим правилам квантовой механики для одномерного движения [7], состояния непрерывного спектра в рассматриваемой области не вырождены. Поэтому вероятность перехода ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ с излучением фотона определенной энергии дается формулой¹

$$W_n(E) \sim |\psi_n(x)|^2 / \frac{dU(x)}{dx}, \quad (4)$$

где $U(x) \equiv U_1(x) - U_2(x) = E$.

Волновые функции осциллятора Морзе наиболее просто выражаются через безразмерную переменную

$$z \equiv e^{-\beta x} \cdot 4D / \hbar \Omega,$$

где $\Omega = 2\sqrt{\gamma D/m}$ — характерная частота колебаний (m — масса атома). В случае Ne_2^* в ${}^3\Sigma_u^+$ -состоянии $\Omega = 51,5$ мэВ [1]. Согласно [7] имеем

$$\psi_n(z) = N_n e^{-z/2} z^s F(-n, 2s+1, z). \quad (5)$$

Здесь $F(-n, \gamma, z) = \sum_{k=0}^n [\gamma(\gamma+1) \dots (\gamma+k-1)]^{-1} \binom{n}{k} (-z)^k$ — вырожден-

¹ Строго говоря, к формуле (4) следовало бы прибавить множитель E^3 , учитывающий возможное число состояний фотонного поля, соответствующих дипольному переходу в центре свечения. Из-за сложной зависимости E от x учет этого фактора существенно усложняет аналитическое рассмотрение задачи о нахождении спектров люминесценции (см. ниже), мало меняя суть дела. Поэтому фактор E^3 нами не учтен. Возникающее от этого некоторое несоответствие экспериментальным спектрам можно приближенно устранить, разделив экспериментальный спектр на E^3 .

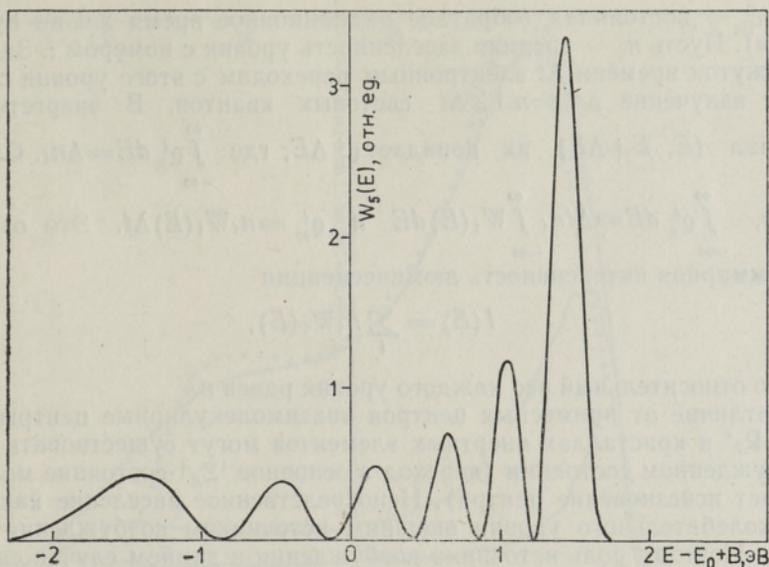


Рис. 3. Полуклассический фактор Франка—Кондона для колебательного уровня $n=5$ молекулы Ne_2^* в ${}^3\Sigma_u^+$ -состоянии.

ная гипергеометрическая функция, $2s+1=2(A-n)$, причем $A \equiv 2D/\hbar\Omega$, $N_n = \left[\int_0^\infty e^{-z} z^{2s} F^2(-n, 2s+1, z) dz \right]^{-1/2}$ — нормировочный множитель. Можно показать, что для $n \geq 1$

$$N_n^2 = \frac{[2(A-n)]^2 [2A-(2n-1)]^2 \dots \dots [2A-(n+1)]^2 (2A-n) [2A-(n-1)] \dots (2A-1)}{n! \Gamma(2A)} \quad (6)$$

С помощью формул (4)—(6) и были рассчитаны полуклассические факторы Франка—Кондона для электронного перехода ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ в молекуле Ne_2 . Некоторые из них представлены на рис. 2 и 3.

2. Спектры люминесценции квазимолекул Ne_2^* при стационарных условиях возбуждения

Опираясь на результаты [1], можно утверждать, что характерная частота колебаний (расстояние между соседними колебательными уровнями) на любом колебательном уровне центра свечения Ne_2^* в твердом Ne в десятки тысяч раз превышает вероятность (частоту) перехода на следующий (более низкий) колебательный уровень. Поэтому спектральное распределение интенсивности излучения с каждого колебательного уровня центра полностью отражает форму соответствующего фактора Франка—Кондона. Введем интегральные факторы

$$\Gamma_R^i \equiv \int_{-\infty}^{\infty} W_i(E) dE \sim \int_0^{\infty} \psi_n(z) dz/z \sim 1/[2(A-i)-1].$$

Следовательно,

$$\Gamma_R^i = \frac{2A-1}{[2(A-i)-1]} \Gamma_R^0, \quad (7)$$

² $F(0, \gamma, z) = 1$ и, соответственно, $N_0^2 = 1$.

где Γ_R^0 — постоянная (обратное радиационное время жизни нулевого уровня). Пусть n_i — средняя заселенность уровня с номером i . За малый промежуток времени Δt электронным переходам с этого уровня соответствует излучение $\Delta n_i = n_i \Gamma_R^i \Delta t$ световых квантов. В энергетический интервал $(E, E + \Delta E)$ их попадает $q_E^i \Delta E$; где $\int_{-\infty}^{\infty} q_E^i dE = \Delta n_i$. Следовательно, $\int_{-\infty}^{\infty} q_E^i dE = \Delta t n_i \int_{-\infty}^{\infty} W_i(E) dE$ и $q_E^i = n_i W_i(E) \Delta t$. Это означает, что суммарная интенсивность люминесценции

$$I(E) = \sum_i n_i W_i(E), \quad (8)$$

так что относительный вес каждого уровня равен n_i .

В отличие от примесных центров квазимолекулярные центры свечения R_2^* в кристаллах инертных элементов могут существовать только в возбужденном состоянии (переход в основное $^1\Sigma_g^+$ -состояние молекулы означает исчезновение центра). Непосредственное заселение какого-нибудь колебательного уровня внешним источником возбуждения невозможно. Поэтому роль источника возбуждения в данном случае сводится к тому, чтобы каким-нибудь способом заселить исходный колебательный уровень (для нас сейчас даже не так важно, как именно это происходит), через который происходит заселение более низко расположенных уровней. Заселенности отдельных уровней определяются системой кинетических уравнений

$$\begin{aligned} -\frac{dn_{i_0}}{dt} &= (\Gamma_{i_0} + \Gamma_R^{i_0}) n_{i_0} - I_0, \\ -\frac{dn_{i_0-1}}{dt} &= (\Gamma_{i_0-1} + \Gamma_R^{i_0-1}) n_{i_0-1} - \Gamma_{i_0} n_{i_0}, \\ &\dots \dots \dots \\ -\frac{dn_1}{dt} &= (\Gamma_1 + \Gamma_R^1) n_1 - \Gamma_2 n_2, \\ -\frac{dn_0}{dt} &= \Gamma_R^0 n_0 - \Gamma_1 n_1. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь Γ_R^i дается формулой (7), а Γ_i — вероятность колебательного перехода с уровня i на $i-1$. Методика расчета параметров Γ_i разработана в [1] (там они обозначались как $W_{i \rightarrow i-1}$), где получена формула

$$\Gamma_i = \frac{A_i}{72m^3\Omega_i^3(\Omega_i - 2\bar{\omega})^2} \quad (\bar{\omega} — \text{средняя частота кристаллических колебаний, } \Omega_i = \Omega \left(1 - \frac{\Omega_i}{2D}\right), A — \text{вариационный параметр}).$$

При стационарных условиях возбуждения в (9) следует положить $I_0 = \text{const}$ и $\frac{dn_i}{dt} = 0$ ($i=0, \dots, i_0$).

Тогда

$$n_{i_0} = \frac{I_0}{\Gamma_{i_0} + \Gamma_R^{i_0}}, \quad n_{i_0-1} = \frac{n_{i_0} \Gamma_{i_0}}{\Gamma_{i_0-1} + \Gamma_R^{i_0-1}} \quad \text{и т. д.}$$

Подставляя значения n_i в (8), мы и получим стационарный спектр люминесценции данного центра (см. рис. 4 для центра Ne_2^*). В расчетах использовано значение $\Gamma_R^0 = 10^6 \text{ сек}^{-1}$, которое находится в соответствии с недавними экспериментальными результатами [8]. Расчетные спектры

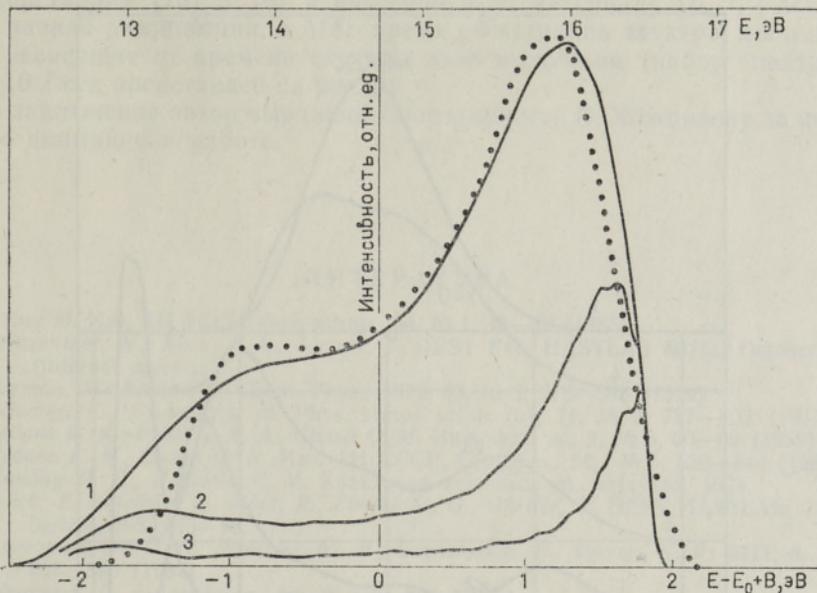


Рис. 4. Спектры люминесценции квазимолекулы Ne_2^* при стационарных условиях возбуждения, рассчитанные при значениях Γ_1 : $6,3 \cdot 10^5$ (1), $2,1 \cdot 10^5$ (2) и $6,3 \cdot 10^4$ сек $^{-1}$ (3). Экспериментальный спектр, полученный при 5К [4] (пунктир), разделен на E^3 . Принято $\Gamma_R^0 = 10^6$ сек $^{-1}$.

не нормированы: во всех случаях заселенность исходного уровня приравнивалась единице. Вместо A варьировали эквивалентный ему параметр Γ_1 , физический смысл которого наиболее очевиден. Довольно хорошее согласие с экспериментальным спектром [4] получается при $A = 5 \cdot 10^{-9}$ ат. ед., чему соответствует значение $\Gamma_1 = 6,3 \cdot 10^5$ сек $^{-1}$.

Несколько слов следует сказать о возможности проявления тонкой колебательной структуры в стационарном спектре люминесценции квазимолекулы Ne_2^* . Как видно из рис. 4, подобная структура могла бы проявиться при условии $\Gamma_1 \ll \Gamma_R^0$. Спектр же, рассчитанный при $A = 5 \cdot 10^{-9}$ ат. ед. и $\Gamma_R^0 = 1,0 \cdot 10^6$ сек $^{-1}$ (в этом случае $\Gamma_R^0 \approx 1,6 \Gamma_1$), никакой тонкой структуры практически не имеет. То же можно сказать относительно экспериментальных спектров [4]. Отметим, что спектральное разрешение в экспериментах [4] при 11 К $\Delta\lambda \sim 0,8$ Å было вполне достаточным для обнаружения тонкой структуры, если бы она существовала. Отсутствие этой структуры в [4] вполне согласуется с выводами [1] и данной работы. Тем не менее о наблюдении колебательной структуры в спектре Ne_2^* сообщалось в [9]. Возможно это является некоторой особенностью исследованных в [9] объектов — сконденсированных из газовой фазы на низкотемпературную подложку пленок (толщиной от 10 до 1000 Å) твердого Ne. В таком кристалле «рассасывание» по всей системе избыточной колебательной энергии, возникающей при колебательном переходе в Ne_2^* , может быть замедлено, т. е. замедлена и сама колебательная релаксация Ne_2^* , что отражается в форме спектра люминесценции. Объемные кристаллы (в [4] объемом примерно 0,4 см 3), выращенные из жидкой фазы, по своим свойствам более близки к «идеальным». Поэтому можно ожидать, что применение выводов теории [1] к ним более обосновано.

3. Зависящие от времени спектры люминесценции квазимолекул Ne_2^*

В центре Ne_2^* по сравнению с другими известными центрами люминесценции процесс колебательной релаксации происходит исключительно

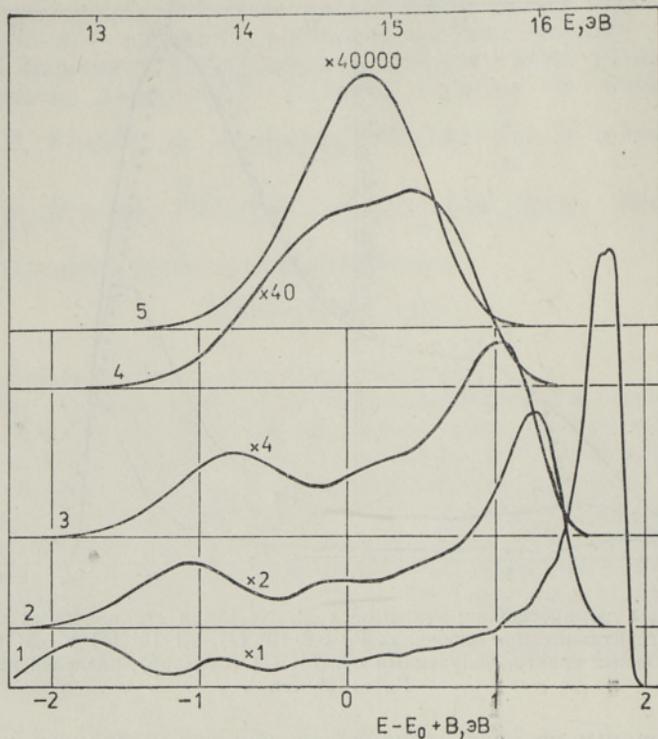


Рис. 5. Зависящие от времени расчетные спектры люминесценции квазимолекулы Ne_2^* . Время регистрации спектров $\Delta t = 10^{-7}$ сек, начальные времена регистрации t_1 следующие: 0 (1), $5 \cdot 10^{-7}$ (2), 10^{-6} (3), $3 \cdot 10^{-6}$ (4) и 10^{-5} сек (5).

медленно (в течение порядка 10^{-6} сек). Поэтому вполне реальной представляется возможность экспериментальной регистрации временного хода спектров люминесценции Ne_2^* , если в качестве источника возбуждения использовать синхротронное излучение длительностью импульсов порядка 10^{-10} сек [10]. Результаты первых экспериментов подобного типа недавно опубликованы³ [11]. В связи с этим представляют интерес и соответствующие расчетные спектры. Чтобы получить их, следует решить систему уравнений (9). Предположим, что заселение исходного уровня происходит гораздо быстрее, чем его опустошение. Тогда в (9) можно положить $I_0 = 0$ и мы получим следующее решение:

$$n_k = \Gamma_{h+1} \Gamma_{h+2} \dots \Gamma_{i_0} n_{i_0}^0 \left(\frac{e^{-p_k t}}{A_{i_0 k} A_{i_0-1, k} \dots A_{h+1, k}} + \frac{e^{-p_{k+1} t}}{A_{i_0, k+1} \dots A_{h+2, k+1} A_{h, k+1}} + \dots + \frac{e^{-p_{i_0} t}}{A_{i_0-1, i_0} A_{i_0-2, i_0} \dots A_{h i_0}} \right) \quad (10)$$

$$(k=0; 1, 2, \dots, i_0 - 1).$$

Здесь введены обозначения $p_i \equiv \Gamma_i + \Gamma_R^i$, $A_{ij} \equiv p_i - p_j$, $n_{i_0}^0$ — начальная заселенность исходного уровня, причем $n_{i_0} = n_{i_0}^0 e^{-p_{i_0} t}$.

³ В [11] проводилось только разделение свечения твердого Ne в течение $\sim 10^{-8}$ сек непосредственно после импульса возбуждения от свечения на временном интервале $10^{-8} \sim 10^{-6}$ сек (при больших временах спектры не регистрировались), так что детальный временной ход спектров оставался не выясненным.

Подставляя (10) в (8) и интегрируя на интервале ($t_1, t_1 + \Delta t$), где t_1 — начало регистрации, а Δt — время регистрации спектра, мы и получим зависящие от времени спектры люминесценции (набор спектров с $\Delta t = 10^{-7}$ сек представлен на рис. 5).

В заключение автор выражает благодарность В. Хижнякову за постоянное внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сельг М. Изв. АН ЭССР. Физ.-матем., 34, № 1, 43—52 (1985).
2. Schwentner, N., Koch, E.-E., Jortner, J. DESY F41, HASYLAB 80/11, October 1980 (internal report).
3. Berhan, M., Kaldor, U. Chem. Phys., 1979, 43, № 2, 375—383 (1979).
4. Schubert, E., Kreuzburg, M. Phys. status solidi (b), 71, № 2, 797—802 (1975).
5. Ребане К. К., Рентель А. А., Сильд О. И. Инж.-физ. ж., 2, № 5, 60—69 (1959).
6. Ребане К. К., Сильд О. И. Изв. АН СССР. Сер. физ., 24, № 5, 539—544 (1960).
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М. «Наука», 1974.
8. Roick, E., Gaethke, R., Kink, R., Zimmerer, G., Gürtler, P. DESY HASYLAB, Jahresbericht, 1983, 85—86.
9. Григорашенко О. К., Рыбалко Ю. И., Савченко Е. В., Фуголь И. Я. ФНТ, 8, № 8, 886—890 (1982).
10. Zimmerer, G. J. Luminesc., 18/19, 875—881 (1979).
11. Roick, E., Gaethke, R., Kelting, K., Zimmerer, G., Gürtler, P. DESY HASYLAB, Jahresbericht, 1982, 68—69.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/X 1983

M. SELG

KVAASIMOLEKULIDE Ne_2^* KUUM LUMINESTSENTS Ne KRISTALLIS

Kasutades kvantmehaanilist võnkerelaksatsiooni mudelit [1], on arvutatud kvaasimolekulide Ne_2^* stacionaarsed ja ajast sõltuvad kiirgusspektrid. Arvutatud stacionaarseid spektreid on võrreldud eksperimentaalsetega [4].

M. SELG

HOT LUMINESCENCE OF QUASIMOLECULES Ne_2^* IN Ne CRYSTAL

A new quantum-mechanical model of vibrational relaxation [1] is applied to the quasi-molecular emission centers Ne_2^* in solid Ne. These centers are characterized by a weak coupling to the crystalline environment and have vibrational quanta considerably exceeding phonon energies. As a result, the vibrational relaxation rate of Ne_2^* in solid Ne is strongly retarded and their emission spectra almost entirely consist of hot luminescence.

Spectral distribution of emission from each vibrational level of Ne_2^* was calculated by means of the semi-classical Franck-Condon principle, a system of kinetic equations for the vibrational levels was solved, stationary and time-dependent emission spectra of Ne_2^* were computed.

The calculated stationary emission spectra are in good agreement with experimental luminescence spectra of Ne_2^* in solid Ne [4].