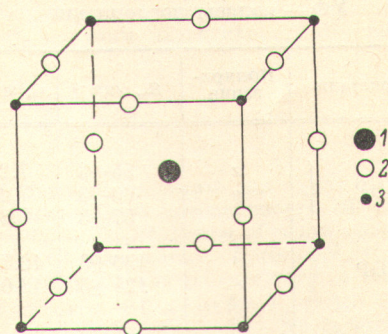


Гамильтониан, как обычно представляется в виде суммы потенциала кристаллического поля (1) и спин-орбитального взаимодействия $\lambda (ls)$, где $\lambda=644 \text{ см}^{-1}$ [2]. Вследствие низкой симметрии кристаллического поля термы ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ расщепляются на семь уровней энергии, каждый из которых двукратно вырожден (крамерно вырождение). Всем семи уровням соответствует один тип симметрии Γ_3' , 4.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения величин кристаллических расщеплений (в см^{-1}).

Уровни энергии	Расчет	Эксперимент [°]
${}^2F_{7/2}$	3536	3250
	3212	2695
	2715	2485
	2191	2085
${}^2F_{5/2}$	1100	—
	639	—
	0	—



1 — ион Y^{3+} , 2 — ион O^{2+} , 3 — ион Al^{3+} .

Расчет предусматривает вычисление матричных элементов гамильтониана и диагонализацию матрицы седьмого порядка.

Результаты расчета представлены в табл. 2. Там же приведены экспериментальные значения штарковских расщеплений терма ${}^2F_{7/2}$.

Литература

- [1] W. J. Manthey, D. S. McClure. Second National Conference of Crystal Growth. Abstracts. Princeton, N. J. USA, July, 1972, p. 3.
- [2] Н. В. Старостин, П. Ф. Груздев, В. А. Ганин, Т. Е. Чеботарева. Опт. и спектр., 35, 476, 1973.
- [3] Т. Hoshina, S. Kubonawa. J. Phys. Soc. Japan, 31, 828, 1971; 32, 771, 1972.
- [4] Н. В. Старостин, С. А. Титов. ФТТ, 15, 3398, 1973; Опт. и спектр., 37, 276, 1974.
- [5] M. J. Weber. J. Appl. Phys., 44, 3205, 1973.
- [6] R. W. C. Wyckoff. Crystal Structures. New York, 1964, v. 2, p. 405.

Поступило в Редакцию 14 марта 1974 г.

УДК 548.0 : 535+535.215.9

РАСЧЕТ РЕЗОНАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В КРИСТАЛЛЕ БИФТАЛАТА КАЛИЯ

И. Н. Калинин

Частотная зависимость нелинейной восприимчивости для полупроводников и диэлектриков рассмотрена в ряде теоретических работ [1-4]. При приближении частоты внешнего поля к порогу собственного поглощения в кристалле возникает резонансная поляризация и коэффициент нелинейной восприимчивости резко возрастает. Экспериментально такое поведение $\chi(\omega)$ было обнаружено Бломбергом для ряда полупроводников [3]. Однако определить экспериментально величину резонансной частоты по спектроскопическим данным можно только в узких линиях поглощения. Практически большинство их имеет значительную ширину. С другой стороны, результаты теоретических расчетов вблизи резонанса чрезвычайно чувствительны к величине ω_0 , что особенно сказывается при сравнении расчетных резонансных характеристик с экспериментальными.

В исследованном нами кристалле бифталата калия (КВР) [5] частота второй гармоники (ВГ) от He—Ne лазера с $\lambda=0.63 \text{ мкм}$ ($\lambda_{2\omega}=0.315 \text{ мкм}$) оказалась близка к краю

собственной полосы поглощения кристалла $\lambda_0 = 0.31$ мкм. Непосредственное рассмотрение дисперсии коэффициента поглощения позволяло сделать лишь грубую оценку величины ω_0 , которая не могла быть использована для расчета резонансных характеристик. Для получения более надежной величины ω_0 мы исследовали дисперсию показателя преломления для света, поляризованного по каждой из трех главных осей индикатрисы.

Параметры осцилляторов
УФ — полосы поглощения

Кристалл	Поляризация	S_0 , мкм ⁻²	ϵ_0 , эв
КВР	x	55 ± 3	7.2
	y	60 ± 3	7.2
	z	57 ± 3	8.8
KDP	o	130 ± 3	12.7
	e	125 ± 3	13.0

Из элементарной теории дисперсии [6] известно, что зависимость показателя преломления от длины волны в диэлектрической среде определяется выражением

$$n^2(\lambda) - 1 = s_0 \lambda_0^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2), \quad (1)$$

где λ — длина волны падающего излучения, а s_0 и λ_0 характеризуют силу осциллятора и его частоту. Действительно, исследуя дисперсию показателей преломления, определенную ранее в [5] (рис. 1), мы нашли, что она с хорошей точностью удовлетворяет уравнению (1). Из него были найдены параметры, определяющие s_0 — силу осциллятора, λ_0 — резонансную длину волны и $\epsilon_0 = h \omega_0$ — резонансную энергию

для всех трех поляризаций падающего света. Эти параметры приведены в таблице. Там же помещены соответствующие величины для кристалла KDP, вычисленные по данным [7]. Собственная полоса поглощения KDP лежит в области более коротких длин волн [8] и частота, на которой производились относительные измерения коэффициентов нелинейной восприимчивости КВР и KDP, и интенсивности ВГ далеки от резонансных для кристалла KDP.

При расчете нелинейной восприимчивости в кристалле КВР была использована модель ангармонического осциллятора для электронов, движущихся в кулоновском поле кристаллической решетки. Для каждой поляризации движение электронов можно описать уравнением [9]

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x + mvx^2 = e^2 E e^{-i\omega t}, \quad (2)$$

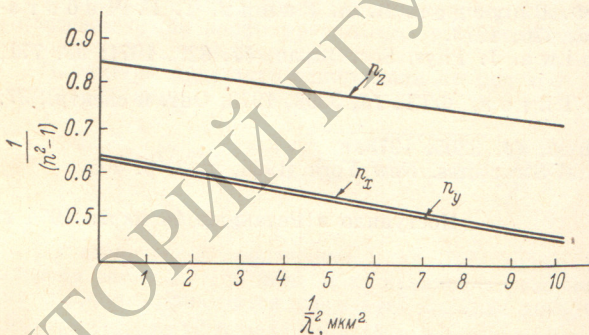


Рис. 1. Дисперсия показателей преломления для КВР.

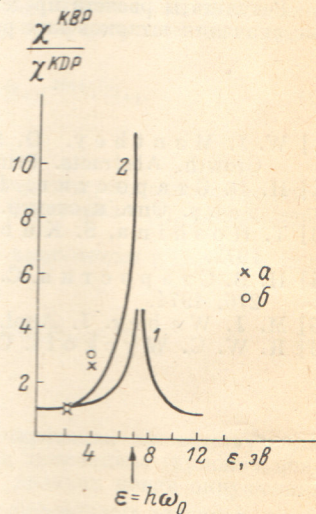


Рис. 2. Дисперсия относительной восприимчивости.

a — χ_{311} , b — χ_{322} . 1 — квантово-механическая модель, 2 — осцилляторная модель.

где mvx^2 — нелинейная сила. Полагая $P^{NL}(2\omega) = \chi(2\omega, \omega, \omega) E^2(\omega)$, можно получить выражение для компоненты тензора

$$\chi(2\omega, \omega, \omega) = - \frac{N(e^3/m^2)v}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2)}. \quad (3)$$

Для расчета дисперсии $\chi^{КВР}(\omega)$ были использованы резонансные величины, приведенные в таблице, и построена зависимость $\chi^{КВР}$ от энергии фотона падающего излучения ($\epsilon = h\omega$). На рис. 2 эта зависимость для удобства сравнения с экспериментом дана в относительных единицах $\chi^{КВР}/\chi^{КDP}$ от ϵ (кривая 2). Нелинейность v в уравнении (2) принята одинаковой для обоих кристаллов, что позволяет лишь грубо оценить соотношение интенсивностей вторых гармоник в этих кристаллах. По квантово-механическим оценкам [2, 3] эта зависимость от частоты еще более слабая (кривая 1). Экспериментальные величины χ_{311} и χ_{322} , полученные для бифталата калия с $\lambda_{2\omega} =$

$=0.57$ мкм и $\lambda_{\omega_0}=0.31$ мкм лежат несколько выше обеих расчетных кривых, однако, значительно ближе к кривой I . Заметим, что для полупроводников [3] экспериментальные значения коэффициентов нелинейной восприимчивости оказались также существенно выше, чем предсказывалось квантовомеханической теорией, и согласнее можно было считать только качественным.

Интенсивность второй гармоники на основе полуклассической теории излучения имеет вид: $I = \omega^2/2\pi c (P_0)^2$, где $P_0 = ex(2\omega)$ — нелинейная поляризация в кристалле. Найдя нелинейное смещение из уравнения (2), получим интенсивность ВГ, равной

$$I_x = \frac{\omega^2 e^6 v^2 E_x^4}{2\pi c m^4 (\omega_0^2 - \omega^2)^4 (\omega_0^2 - 4\omega^2)^2} \cdot \quad (4)$$

Подставляя величины, соответствующие основным частотам для $\lambda_{\omega_0}=1.15$ мкм, $\lambda_{\omega}=0.63$ мкм и $\lambda_0=0.17$ мкм, мы оценили относительную интенсивность ВГ в плоскости xz , где $I_y \sim \chi_{322}^2 E^4$ и в плоскости zy , где $I_x \sim \chi_{311}^2 E^4$. Таким образом, возрастание интенсивности от $\lambda_{\omega_0}=1.15$ мкм до $\lambda_{\omega_0}=0.63$ мкм равно: $I_x(0.63)/I_x(1.15) = I_y(0.63)/I_y(1.15) \approx 60$. Эта величина удовлетворительно согласуется с найденным экспериментально увеличением интенсивности ВГ $I_x(0.63)/I_x(1.15) \approx 100$, $I_y(0.63)/I_y(1.15) \approx 90$ на линиях 0.63 и 1.15 мкм одномодовых He-Ne лазеров [5].

В заключение автор пользуется приятной возможностью поблагодарить Б. Н. Грещушникову за ряд ценных советов.

Литература

- [1] В. Л а х, Y. G. M a v r o i d e s, D. F. E d w a r d s. Phys. Rev. Lett., 8, 166, 1962.
- [2] В. L o u d o n. Proc. Phys. Soc., 80, 952, 1962.
- [3] R. K. C h a h g, J. D u c u i n g, W. B l o e m b e r g e n. Phys. Rev. Lett., 15, 415, 1965.
- [4] Л. В. К е л д ы ш. Сб. «Нелинейная оптика», 6. Изд. «Наука», Новосибирск, 1968.
- [5] Л. М. Б е л ь я е в, Г. С. Б е л и к о в а, А. Б. Г и л ь в а р г, М. П. Г о л о в е й, И. Н. К а л и н к и н а, Г. И. К о с о у р о в. Опт. и спектр., 29, 985, 1970.
- [6] М. Б о р н, Э. В о л ь ф. Основы оптики. Изд. «Наука», М., 1970.
- [7] F. Z e r n i k e. J. Opt. Soc. Am., 54, 1215, 1964.
- [8] R. C. M i l l e r. Appl. Phys. Lett., 5, 17, 1964.
- [9] Н. Б л о м б е р г е н. Нелинейная оптика. Изд. «Мир», М., 1966.

Поступило в Редакцию 16 апреля 1974 г.

УДК 535.372

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТРИПЛЕТНОГО УРОВНЯ ПО ЗАМЕДЛЕННОЙ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

В. А. Толкачев

В работе [1] получено соотношение, связывающее спектры поглощения и испускания, когда в переходах участвуют более двух электронных состояний при условии установления равновесного распределения по колебательным энергиям в пределах каждого электронного состояния. Указывалось, что если в молекуле два или более нижних электронных возбужденных состояния связаны между собой двусторонней быстрой безызлучательной конверсией, скорость которой гораздо выше скорости других процессов их распада, то соотношение между спектрами поглощения и испускания будет иметь вид

$$\frac{Z^*}{Z_0} \frac{W_v}{z_v} \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_0^* - E_0}{kT}\right) = \frac{8\pi\nu^2}{v^2} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (1)$$

где Z_0 и Z^* — статистические суммы основного и образованного объединением за счет внутренней конверсии между отдельными электронными состояниями возбужденного состояния, E_0 и E_0^* — чистоэлектронные энергии основного и нижнего электронного в объединенном возбужденном состоянии, W_v — квантовая интенсивность люминесценции в частоте ν суммарного спектра испускания, нормированного по площади