

Таблица 1

Спектроскопические параметры молекулы тетрагидроотиона

\bar{A}	6020.5098 (47)	δ_K	0.299 (35)
\bar{B}	4373.9342 (39)	Δ_{JK}	0 (принято)
\bar{C}	2801.0312 (40)	D_1	0.829 (25)
Δ_J	0.807 (73)	D_2	0.730 (46)
Δ_K	1.203 (44)	D_3	0.21761 (27)
δ_J	0.2416 (28)	D_4	0.995 (14)

Примечание. Вращательные постоянные \bar{A} , \bar{B} , \bar{C} в МГц. Константы центробежного возмущения Δ_J , Δ_K , δ_J , δ_K в КГц и их статистически независимые линейные комбинации D_1 , D_2 , D_3 , D_4 . В скобках указаны стандартные отклонения значений параметров в единицах последних двух разрядов.

частот приводили к сильно меняющимся значениям Δ_{JK} с большими стандартными отклонениями, при этом значения остальных параметров оставались в пределах указанной точности совпадающими с данными табл. 1.

Поскольку коэффициенты корреляции между параметрами велики (до 0.96), в табл. 1 приведены также значения статистически независимых линейных комбинаций констант центробежного возмущения $D_n = a_{n1}\Delta_J + a_{n2}\Delta_K + a_{n3}\delta_J + a_{n4}\delta_K$, полученных при решении обратной задачи с фиксированными вращательными постоянными. Коэффициенты a_{ni} приведены в табл. 2. При включении вращательных постоянных в число варьируемых параметров значения a_{ni} и D_n практически не изменяются.

Таблица 2

Коэффициенты a_{ni} статистически независимых линейных комбинаций D_n констант центробежного возмущения Δ_J , Δ_K , δ_J , δ_K молекулы тетрагидроотиона

Коэффициенты	D_1	D_2	D_3	D_4
a_{n1}	+ +00 99994	- -02 56651	- -04 34622	- -02 91032
a_{n2}	+ -01 10201	+ +00 76254	- -01 30742	+ +00 64613
a_{n3}	+ -03 20190	+ -01 52212	+ +00 99854	- -01 14112
a_{n4}	+ -02 32950	- +00 64481	+ -01 44499	+ +00 76304

Литература

- [1] Н. М. Поздеев, Л. Н. Лисовская, Л. И. Паниковская. Сб. «Применение молекулярной спектроскопии в химии», 28. Изд. «Наука», М., 1966.
- [2] D. Kivelson, E. V. Wilson, Jr. J. Chem. Phys., 20, 1575, 1952.
- [3] J. K. G. Watson. J. Chem. Phys., 46, 1935, 1967.
- [4] H. Dreizler, G. Dendl. Z. Naturforsch., 20a, 30, 1965.
- [5] H. Dreizler, H. D. Rudolph. Z. Naturforsch., 20a, 749, 1969.
- [6] E. F. Pearson, H. Kim. J. Chem. Phys., 57, 4230, 1972.
- [7] Д. Худсон. Статистика для физиков. Изд. «Мир», М., 1970.

Поступило в Редакцию 12 августа 1975 г.

УДК 535.370

F-СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ M-ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ KCl

В. П. Бригинец и П. А. Юрачковский

Известно [1-4], что центры окраски в аддитивно окрашенных щелочно-галоидных кристаллах люминесцируют при возбуждении в соответствующих им полосах поглощения. Но уже в [2] было обнаружено, что M-центры люминесцируют и при возбуждении кристалла в F-полосе поглощения. Лэмб и Комpton [4] объяснили это явление переносом энергии от возбужденных F-центров к M-центрам. Однако обнаружен-

ное позже оптическое поглощение M -центров в области F -полосы [5] поставило под сомнение однозначность такой трактовки явления [6], так как в принципе не исключается возможность прямого возбуждения M -центров светом из области F -полосы. Настоящая работа предпринята с целью получения экспериментального материала, позволяющего сделать выбор между этими двумя возможностями.

Для исследования использовались кристаллы KCl , выращенные из препарата марки ОСЧ методом Киропулоса. Опыты производились как с электролитически, так и аддитивно окрашенными кристаллами. Никакого отличия в результатах не наблюдалось. Перед измерениями образцы, завернутые в алюминиевую фольгу, прогревались в течение нескольких минут при температуре $500^\circ C$ и затем закалялись в жидком азоте. В спектре оптического поглощения обработанных таким образом кристаллов кроме F -полосы наблюдалась слабая остаточная M -полоса. Возбуждение люминесценции производилось с помощью лампы КГМ12-100 через монохроматор СФ-5. В качестве приемника излучения использовалось фотосопротивление ФСВ-16АН. Для регистрации сигнала применялся усилитель с синхронным детектором, описанный в [7], и самописец ЭПП-09. Спектры излучения измерялись при $78 K$ и были скорректированы с учетом спектральной чувствительности установки.

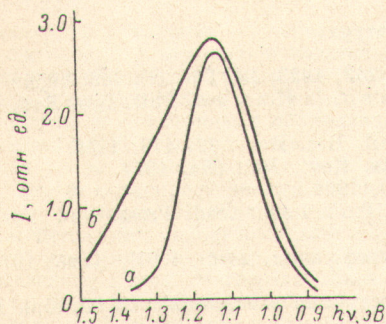


Рис. 1.

a — спектр люминесценции аддитивно окрашенного кристалла KCl при возбуждении в максимуме M -полосы поглощения ($\lambda = 805$ нм); b — то же при возбуждении в максимуме F -полосы поглощения ($\lambda = 540$ нм).

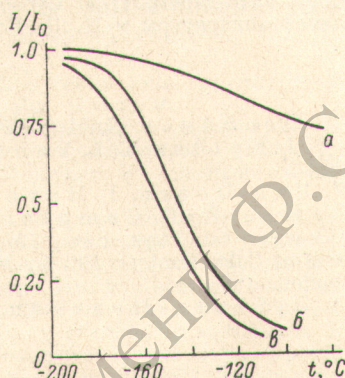


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности люминесценции аддитивно окрашенного кристалла KCl .

a — люминесценция M -центров при возбуждении в максимуме M -полосы ($\lambda = 805$ нм); b — то же при возбуждении в максимуме F -полосы ($\lambda = 540$ нм); c — люминесценция F -центров.

Возбуждение кристалла в максимуме M -полосы поглощения (805 нм) дает полосу излучения M -центров с максимумом около 1100 нм и полушириной 0.17 эВ (рис. 1, a). Спектр люминесценции, возбуждаемой в максимуме F -полосы (540 нм), состоит из двух компонент (рис. 1, b). Составление обеих кривых показывает, что длинноволновый компонент ($\lambda_{\max} \approx 1100$ нм) соответствует свечению M -центров. Коротковолновый же компонент ($\lambda_{\max} \approx 1000$ нм) представляет собой полосу люминесценции F -центров. Этот результат находится в полном согласии с литературными данными [4].

На рис. 2 приведены результаты исследования температурной зависимости интенсивности люминесценции M -центров при возбуждении в M -полосе (кривая a) и в F -полосе (кривая b). Здесь же для сравнения приведена аналогичная зависимость для излучения F -центров (кривая c). Люминесценция M -центров измерялась на фиксированной длине волны $\lambda = 1125$ нм, люминесценция F -центров — на фиксированной длине волны $\lambda = 900$ нм. Спектральная ширина щели на выходе прибора в обоих случаях составляла около 25 нм. Из рис. 2 видно, что температурный ход люминесценции M -центров существенно зависит от спектральной области ее возбуждения. Интенсивность свечения M -центров, возбуждаемого в M -полосе поглощения (кривая a), уменьшается с температурой сравнительно медленно, оставаясь заметной и вблизи комнатной температуры. Если же возбуждение производится в F -полосе, тушение люминесценции M -центров (кривая b) следует примерно тому же закону, по которому спадает люминесценция F -центров (кривая c), и при температуре $-90^\circ C$ практически исчезает. Поскольку полосы эмиссии F - и M -центров перекрываются, может возникнуть подозрение, что кривая b погорячет кривую c именно по этой причине. В связи с этим можно заметить следующее. Во-первых, как указывалось выше, спектральная ширина выходной щели составляла около 25 нм, что заметно уже спектрального интервала между максимумами пропускания монохроматора при измерениях (225 нм). Во-вторых, приняв во внимание полуширину полосы излучения M -центров, мы смогли оценить вклад F -полосы излучения на длине волны измерения люминесценции M -центров. Он составлял приблизительно 20%, что не могло заметно исказить кривую b на рис. 2.

Предположим теперь, что люминесценция M -центров при облучении кристалла в F -полосе связана с прямым оптическим возбуждением тех электронных переходов

в M -центре, которые ответственны за поглощение M -центра в области F -полосы. При этом интенсивность возбуждения определяется мощностью возбуждающего пучка и остается постоянной. С другой стороны, одинаковый спектральный состав излучения M -центров означает, что излучательный переход в M -центре происходит с одного и того же возбужденного уровня при возбуждении как в M -, так и в F -полосе. Поэтому следовало бы ожидать одинаковый температурный ход люминесценции M -центров независимо от спектральной области возбуждения, что противоречит приведенным результатам. Одинаковый ход кривых температурного спада люминесценции F - и M -центров при возбуждении последних в F -полосе нетрудно объяснить как результат передачи энергии от возбужденных светом F -центров к M -центрам. Это подтверждается также следующим экспериментом. Когда мы, облучая кристалл при комнатной температуре светом из области F -полосы, уменьшали концентрацию F - и увеличивали концентрацию M -центров, оказалось, что интенсивность люминесценции M -центров, возбуждаемой в F -полосе, уменьшалась, тогда как интенсивность люминесценции при возбуждении в M -полосе возрастала. Это лишней раз подчеркивает различие механизмов возбуждения люминесценции M -центров при облучении кристалла в F - и M -полосах поглощения.

Авторы благодарны П. А. Субботе-Мельнику за содействие в изготовлении измерительной аппаратуры и Н. П. Калабухову за полезные дискуссии.

Литература

- [1] П. П. Феофилов. ДАН СССР, 92, 743, 1953; ЖЭТФ, 26, 609, 1954.
- [2] Th. P. J. Botden, C. Z. Van Doorn, J. Haven. Phil. Res. Rep., 9, 469, 1954.
- [3] C. Z. Van Doorn, J. Haven. Phil. Res. Rep., 11, 479, 1956.
- [4] J. Lambe, W. D. Compton. Phys. Rev., 106, 684, 1957.
- [5] F. Okamoto. Phys. Rev., 124, 1090, 1961.
- [6] Physics of Color Centers. Ed. by W. B. Fowler. Acad. Press. New York and London, 1968, 114.
- [7] П. А. Суббота-Мельник. Автореф. канд. дисс., КГУ, Киев, 1970.

Поступило в Редакцию 13 октября 1975 г.