

УДК 535.34 : 546.655-128

ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ${}^2D(5d)$ Ce^{3+} В РАСТВОРЕ

Берик И. К., Берик Е. Б., Светашев А. Г., Цвирко М. П.

При накачке эксимерным ХеСl-лазером ($\lambda_{\text{ген}}=308$ нм) и зондировании лазером на растворах органических красителей в области $\tilde{\nu}=35 \cdot 10^3 \div 13 \cdot 10^3$ см^{-1} измерены дифференциальный спектр и кинетика наведенного поглощения раствора CeCl_3 в изопропанол. При $\tilde{\nu}=27.6 \times 10^3$ см^{-1} , соответствующей максимуму полосы люминесценции раствора, коэффициент экстинкции наведенного поглощения равен $1.4 \cdot 10^3$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Показано, что наведенное поглощение происходит с нижнего подуровня возбужденного терма $\text{Ce}^{3+} {}^2D(5d)$. Предложена интерпретация спектра наведенного поглощения.

В настоящее время ведется поиск активных сред для перестраиваемых по частоте лазеров УФ диапазона на межконфигурационных переходах $4f^{n-1}5d \rightleftharpoons 4f^n$ редкоземельных ионов (РЗИ). Исследование спектрально-люминесцентных характеристик свидетельствует о перспективности ряда твердотельных и жидкостных сред с Ce^{3+} для получения перестраиваемой генерации в области 300—400 нм [1-3]. С другой стороны, показано, что основным фактором, ограничивающим кпд лазеров на основе кристаллов, допированных Ce^{3+} , является наведенное поглощение из возбужденного состояния РЗИ [4-6]. Данные о количественных характеристиках и природе наведенного поглощения в активированных церием кристаллах противоречивы [4-6].

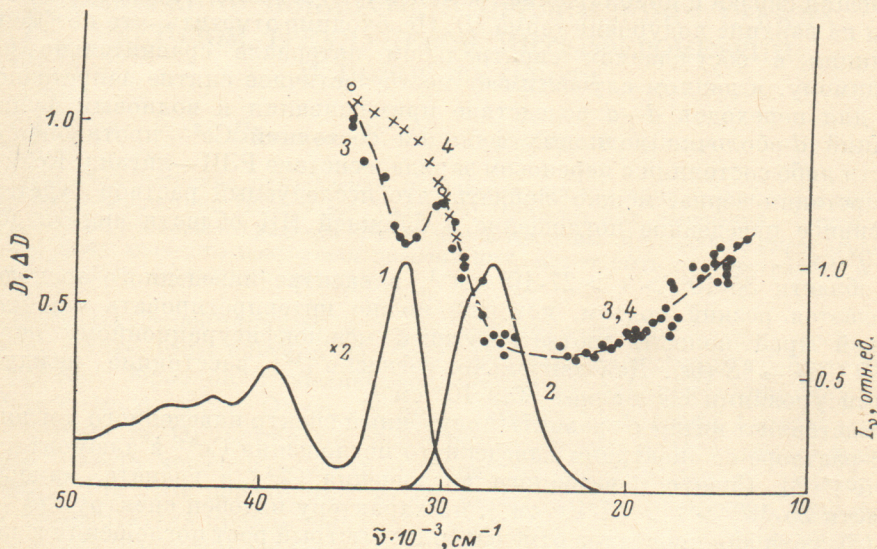
Нами обнаружено и исследовано наведенное поглощение Ce^{3+} в растворах. Измерялось отношение энергии зондирующих импульсов, прошедших через раствор CeCl_3 в изопропиловом спирте при накачке указанного раствора излучением эксимерного лазера (E_1) и без накачки (E_0). Накачка производилась сфокусированным излучением ХеСl лазера ЭЛИ-3 [7] ($\lambda_{\text{ген}}=308$ нм, $W_{\text{нак}}=4$ Дж/см², $\Delta t_{1/2}=15$ нс). Для зондирования использовался накачиваемый ЭЛИ-3, перестраиваемый в области 360—750 (270—360 с КДР) нм лазер на растворах органических красителей ВИЛ-10 [8, 9] ($W_{\text{зонд}} \sim 0.01$ Дж/см², $\Delta t_{1/2}=8$ нс). Угол между накачивающим и зондирующим пучками составлял 20°. Время задержки импульса зондирования относительно импульса накачки было равно 7 нс. Измерение энергии лазерных импульсов осуществлялось радиометрами ИМО-2Н и LF-300 (Lambda-Physics).

Дифференциальный спектр наведенного поглощения $\Delta D = \lg(E_0/E_1)$ представлен на рисунке (кривая 3). Как показали дополнительные эксперименты по измерению зависимости величины ΔD от плотности энергии накачки для раствора с концентрацией $C_{\text{Ce}^{3+}}=3.6 \cdot 10^{-3}$ М в кювете толщиной $l=0.086$ см при $W_{\text{нак}}=4$ Дж/см² обеспечивается практически 100 %-ная конверсия Ce^{3+} в возбужденное состояние. Отметим также, что непосредственное измерение зависимости пропускания раствора от плотности энергии падающего излучения при $\lambda=308$ нм показало 3-кратное затемнение раствора с начальной оптической плотностью $D_0=0.4$. Эти данные однозначно показывают, что коэффициент экстинкции наведенного поглощения при $\lambda=308$ нм существенно превосходит коэффициент экстинкции обычного поглощения ($\epsilon=10^3$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

На рисунке приведены спектры поглощения (кривая 1) и люминесценции (кривая 2) исследуемого раствора. Как видно из рисунка, в спектре поглощения (1) в области $\tilde{\nu}=(50 \div 30) \cdot 10^3$ см^{-1} наблюдается пять полос, обусловленных разрешенными по четности диполь-дипольными переходами с нижнего под-

уровня ${}^2F_{5/2}$ расщепленного спин-орбитальным взаимодействием термина 2F конфигурации $[\text{Xe}] 4f5s^25p^6$ на подуровни расщепленного полем лигандов и спин-орбитальным взаимодействием термина 2D возбужденной конфигурации $[\text{Xe}] [\text{Xe}] 5s^25p^65d$ сольватированного иона Ce^{3+} . Спектр люминесценции (2) представляет собой две перекрывающиеся полосы, соответствующие переходам ${}^2D(5d) \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2}(4f) \text{Ce}^{3+}$. Затухание люминесценции моноэкспоненциально с $\tau = 25$ нс. Квантовый выход люминесценции (φ) при $\lambda_{\text{возб}} = 308$ нм равен 0.45.

Измерения кинетики наведенного поглощения исследуемого раствора, проведенные при $\lambda = 308$ нм с помощью оптической линии задержки ($7 \text{ нс} < \Delta t_s < 105$ нс), показали, что затухание наведенного поглощения может быть описано экспонентой с $\tau = 30$ нс. С учетом конечной длительности им-



Спектр поглощения (1), спектр люминесценции (2), дифференциальный спектр наведенного поглощения (3) и спектр поглощения из возбужденного состояния Ce^{3+} для раствора CeCl_3 в изопропанолe ($C_{\text{Ce}^{3+}} = 3.6 \cdot 10^{-3}$ М, толщина кюветы $l = 0.086$ см) при 293 К (4).

пульсов возбуждения и зондирования можно считать, что полученное значение совпадает со временем затухания люминесценции. Отсюда следует, что наведенное поглощение раствора CeCl_3 в изопропанолe является поглощением с нижнего возбужденного (люминесцирующего) уровня иона Ce^{3+} , т. е. нижнего подуровня термина ${}^2D(5d)$. Спектр поглощения из возбужденного состояния Ce^{3+} , равный (при 100 %-ной конверсии в возбужденное состояние) сумме дифференциального спектра наведенного поглощения и спектра поглощения из основного состояния, представлен на рисунке кривой 4.

В [10, 11] показано, что при возбуждении Ce^{3+} в водных растворах происходит перестройка его координационной сферы, о чем свидетельствует, в частности, сильное различие величин излучательной вероятности ${}^2D(5d) \rightleftharpoons {}^2F_{5/2}(4f)$ перехода Ce^{3+} , определенных из люминесцентных характеристик ($f_{\text{люм}}$) и из спектра поглощения ($f_{\text{погл}}$) раствора. Фотоиндуцированная перестройка приводит к изменению положения уровней РЗ иона.

В исследованном случае для раствора CeCl_3 в изопропанолe при $T = 293$ К, $f_{\text{люм}} = (\varphi/\tau)\eta = 0.9 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ($\eta = 0.5$ — коэффициент ветвления перехода в спектре люминесценции) близко к значению $f_{\text{погл}} = 1.0 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, определенному интегрированием по длинноволновой полосе спектра поглощения I ($g_{\text{осн}}/g_{\text{возб}}$ принято равным 1). Это свидетельствует об отсутствии фотоиндуцированной перестройки координационной сферы за время жизни возбужденного состояния иона Ce^{3+} , поэтому можно полагать, что при возбуждении Ce^{3+} схема расположения его электронных уровней не изменяется, и для интерпретации спектров наведенного поглощения можно использовать расстояния между электронными уровнями, полученные из спектров обычного поглощения.

Из рисунка видно, что в области люминесценции, т. е. области, которая представляет наибольший интерес с точки зрения получения генерации, в спектре наведенного поглощения наблюдается минимум. Тем не менее в максимуме полосы люминесценции при $\tilde{\nu}=27.6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ коэффициент экстинкции имеет значение $\epsilon_n=1.4 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. превышает соответствующее значение для максимума длинноволновой полосы спектра поглощения I . При продвижении в длинноволновую сторону интенсивность наведенного поглощения возрастает. При $\tilde{\nu}=13 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ коэффициент экстинкции достигает значения $\epsilon_n=2 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Так как энергетические разности между нижним и остальными подуровнями термина ${}^2D(5d) \text{ Ce}^{3+}$, согласно спектру I , составляют: $15.2 \cdot 10^3$, $12.8 \cdot 10^3$, $10.3 \cdot 10^3$ и $7.2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, можно предположить, что указанный рост наведенного поглощения связан с приближением к максимуму полосы, обусловленной переходами на верхние подуровни термина 2D . Необходимо отметить, что коэффициент экстинкции в обсуждаемом спектральном интервале сравнительно высок. По-видимому, в данном случае имеет место частичное снятие запрета по четности для переходов $d-d$ вследствие примешивания к волновым функциям состояний d -оболочки волновых функций состояний Ce^{3+} противоположной четности либо состояний с переносом заряда в системе РЗИ—лиганд. Если наша интерпретация верна, можно ожидать, что исследуемый раствор будет иметь интенсивное наведенное поглощение в ближней ИК области вплоть до $\tilde{\nu} \sim 7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

В области $35 \cdot 10^3 > \tilde{\nu} > 27 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, в спектре наведенного поглощения, наблюдается резкий подъем, который можно интерпретировать как длинноволновой край полосы, соответствующей межконфигурационному переходу $\text{Ce}^{3+} {}^2D(5d) \rightarrow {}^2S(6s)$. Действительно, согласно [12], расстояние между указанными уровнями составляет $36.9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Представляет интерес сравнить полученный спектр наведенного поглощения Ce^{3+} в растворе со спектрами наведенного поглощения Ce^{3+} в алюмоиттриевом гранате [4, 6]. Спектр наведенного поглощения Ce^{3+} в гранате, измеренный в области $25 \cdot 10^3 > \tilde{\nu} > 14 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, по характеру подобен спектру Ce^{3+} в растворе (4), хотя для кристалла отмечен более быстрый рост поглощения в длинноволновой области. Полученное нами значение коэффициента экстинкции $\epsilon_n=1.4 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\tilde{\nu}=20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ находится между литературными значениями для Ce^{3+} в алюмоиттриевом гранате: $\epsilon_n=40$ [4] и $\epsilon_n=7 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [6]. Поскольку знание величины коэффициента экстинкции наведенного поглощения имеет важное значение для оценки перспективности лазерных сред и интерпретации спектра, очевидна необходимость новых измерений его для Ce^{3+} в гранате.

Литература

- [1] Ehrlich D. J., Moulton P. F. — Top. Meet. Excim. Lasers. Dig. Techn. Pap. Carleston, S. C. Th A 4/1—Th A 4/4, 1979.
- [2] Ehrlich D. J., Moulton P. F., Osgood R. M. — Opt. Lett., 1980, v. 5, N 8, p. 339.
- [3] Светашев А. Г., Цвирко М. П. — Опт. и спектр., 1984, т. 56, в. 5, с. 842.
- [4] Miniscalco W. J., Pellegrino J. M., Yen W. M. — J. Appl. Phys., 1978, v. 49, N 12, p. 6109.
- [5] Jacobs R. R., Krupke W. F., Weber M. J. — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, N 5, p. 440.
- [6] Owen J. F., Dorain P. B., Kobayasi T. — J. Appl. Phys., 1981, v. 52, N 3, p. 1216.
- [7] Raik J. B., Vill A. A., Mikhkelsoo V. T., Klementi T. J., Usai V. J. — В кн.: Тр. Междунар. конф. «Лазеры и их применение». Бухарест, 1982, с. 337.
- [8] Берик Е. Б., Микхельсоо В. Т., Раамат Р. Э., Урбаник Э. А., Эдула Я. Я. — Тр. инст. физики АН ЭССР, 1984, т. 56, с. 93.
- [9] Берик Е. Б., Берик И. К. — Тр. ин-та физики АН ЭССР, 1984, т. 56, с. 129.
- [10] Okada K., Kaizu Y., Kobayasi H. — J. Chem. Phys., 1981, v. 75, N 3, p. 1577.
- [11] Светашев А. Г., Цвирко М. П. — Теорет. и эксперим. химия, 1984, т. 20, № 6, с. 696.
- [12] Martin W. C., Zalubas R., Hagan L. Atomic Energy Levels — The Rare-Earth Elements. US NBS. National standard reference data series; NSRDS—NBS 60. Washington: U. S. Government Printing Office, 1978.

Поступило в Редакцию 21 марта 1986 г.