

- [1] Ф. Б. Бронфин, В. Г. Ильин, Г. О. Карапетян. Ж. прикл. спектр., 18, 523, 1973.  
 [2] Л. С. Трофимова, Д. К. Саттаров, Г. Я. Канаева. Оптико-механич. промышл., 8, 50, 1971.  
 [3] А. Л. Микаэлян. ДАН СССР, 81, 569, 1951.  
 [4] А. Л. Микаэлян. Квант. электрон., 4, 467, 1977.

Поступило в Редакцию 19 октября 1979 г.

УДК 535.341:548.0

## О МОДЕЛИ $F_A$ (II)-ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В. Н. Саломатов и И. А. Парфианович

Интерес к  $F_A$ (II)-центрам в щелочногалогидных кристаллах (ЩГК) существенно возрос после получения на этих кристаллах усиления и генерации света в инфракрасной области спектра [1-3]. Предложенная Люти модель  $F_A$  (II)-центра [4], характеризующаяся «двухъямной» конфигурацией ионов в релаксированном возбужденном состоянии (РВС), весьма убедительно объясняет большой набор экспериментальных фактов. Тем не менее до настоящего времени эта модель не может считаться окончательно установленной как вследствие имеющихся трудностей при количественном теоретическом описании [5-7], так и из-за отрицательного результата попытки обнаружения перехода  $F_A$  (II) —  $F_A$  (I) при гидростатическом сжатии [8]. В настоящем сообщении нам хотелось бы обратить внимание на некоторые экспериментальные факты и теоретические оценки, в объяснении которых общепринятая модель встречает трудности, но которые естественным образом объясняются в  $C_{4v}$ -модели [4] с учетом нестабильности положения в узле решетки примесного катиона малого радиуса не только в направлениях  $\langle 111 \rangle$  [4], но также и в направлении  $\langle 100 \rangle$ .

Обращает на себя внимание существенное различие энергий диссоциации ( $E_d$ )  $F_A$  (I) и  $F_A$  (II)-центров в основном состоянии в кристалле KCl. По данным работы [4],  $E_d$  (Na) = 1.35 эВ,  $E_d$  (Li) = 0.99 эВ, т. е.  $\Delta E_d = E_d$  (Na) —  $E_d$  (Li) = 0.36 эВ. Такое различие энергий диссоциации может быть объяснено, если считать, что ион  $Li^+$  испытывает сдвиг  $\delta$  из катионного узла решетки по направлению к  $F$ -центру, существенно больший, чем соответствующий сдвиг иона  $Na^+$ . В предположении, что начальный этап диссоциации  $F_A$ -центра включает в себя сдвиг одного из окружающих ионов  $Cl^-$  в анионную вакансию  $F$ -центра (отход анионной вакансии), в модели точечных зарядов в диэлектрической среде [9-11]  $\Delta E_d$  есть разность энергии взаимодействия анионной вакансии с ионом  $Li^+$  на расстоянии  $a - \delta$  и энергии взаимодействия анионной вакансии с катионной вакансией на расстоянии  $a$  ( $a$  — ближайшее межионное расстояние в кристалле), т. е.

$$\Delta E_d = \frac{e^2}{\epsilon} \left( \frac{1}{a - \delta} - \frac{1}{a} \right) = \frac{e^2}{\epsilon} \frac{\delta}{a - \delta}, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Из (1) находим, что  $\Delta E_d = 0.36$  эВ при  $\delta = 0.2a = 0.6 \text{ \AA}$ . Интересно отметить, что эта величина ( $\delta = 0.6 \text{ \AA}$ ) совпадает с положением нецентральных минимумов потенциальной энергии  $Li^+$  в KCl в направлении  $\langle 100 \rangle$ , рассчитанных при использовании различных моделей в работе [12]. Наличие  $F$ -центра в ближайшем соседстве с ионом  $Li^+$  приведет к увеличению глубины близких к  $F$ -центру как  $\langle 111 \rangle$ , так и  $\langle 100 \rangle$  потен-

циальных ям, поэтому  $F_A$  (II)-центры могут, по-видимому, образовываться не только в системах с существенно нецентральным положением примесного иона, но также в системах, где имеется лишь «тенденция» к наличию нецентральных положений. Примером такой системы является KF—Na (см. рис. 9, 10 работы [12]).

Обсудим следующие экспериментальные факты. Спектры поглощения  $F_A$  (Na)- и  $F_A$  (Li)-центров в KCl [4] имеют более существенные различия, чем в KF [13]. Кроме того, как это отмечено в [13], спектры излучения  $F_A$  (Na)- и  $F_A$  (Li)-центров в KF весьма близки как по положению максимумов, так и по форме. Оба этих экспериментальных факта находят более естественное истолкование в  $C_{4v}$ -модели, чем в общепринятой. Действительно, в KF в обоих случаях  $F_A$ -центр представляет собой  $F$ -центр, возмущенный электростатическим полем диполя, возникающего вследствие сдвига примесного иона в направлении к  $F$ -центру. Возмущение, вносимое диполем, может существенно превышать разницу в возмущениях, вносимых ионами  $Na^+$  и  $Li^+$ , находящимися в узлах решетки. В то же время в кристалле KCl такой диполь имеется лишь у  $F_A$  (Li)-центра.

Возмущающее воздействие электрического диполя, положительное плечо которого направлено к  $F$ -центру, качественно подобно воздействию избыточного положительного заряда. На основании расчета [14] можно заключить, что основными следствиями такого воздействия (в случае большого радиуса РВС  $F$ -центра) являются значительный стоксов сдвиг и увеличение энергии ионизации. Именно эти свойства характерны для  $F_A$  (II)-центров в ЩГК. Результаты резонансных и поляризационных оптических измерений, как это отмечено в [4], могут быть объяснены в  $C_{4v}$ -модели наличием  $\langle 111 \rangle$ -минимумов потенциальной энергии примесного катиона. Имеющиеся результаты исследования комбинационного рассеяния [4], влияния электрического поля [5] и гидростатического давления [8] не позволяют сделать заключение о модели  $F_A$  (II)-центров в ЩГК.

Несмотря на то что в настоящей работе при анализе экспериментальных данных использованы грубые теоретические оценки, их результаты (в частности, оценка величины  $\delta$ ) не представляются нам случайными. С этой точки зрения наиболее перспективными объектами для направленного создания центров со свойствами, близкими к свойствам  $F_A$  (II)-центров, являются не только кристаллы с примесями в нецентральном положении, но и с примесями, имеющими «тенденцию» к наличию нецентральных положений (типа KF—Na), а также с примесными молекулами, обладающими собственными дипольными моментами. Перечень таких систем содержится, например, в работе [15].

Для проверки сделанных в настоящей работе предположений представляет интерес проведение следующего эксперимента. В кристалле с «замороженной» преимущественной ориентацией  $F_A$  (II)-центров измерить зависимость спектров излучения (поглощения) от напряженности внешнего электрического поля, приложенного в направлении  $\langle 100 \rangle$ . При этом можно ожидать уменьшения глубины ближайшей к  $F$ -центру потенциальной ямы (поле «отодвигает» примесный ион от  $F$ -центра) и изменения спектральных характеристик в сторону их соответствия характеристикам центров типа  $F_A$  (I).

#### Литература

- [1] B. Fritz, E. Menke. Solid State Commun., 3, 61, 1965.
- [2] L. F. Mollenauer, D. H. Olson. Appl. Phys. Lett., 24, 386, 1974.
- [3] L. F. Mollenauer, D. H. Olson. J. Appl. Phys., 46, 3109, 1975.
- [4] F. Lüty. Physics of Color Centers, 181. Ed. W. B. Fowler, 1968.
- [5] C. K. Ong, J. M. Vail. Phys. Rev., B8, 1636, 1973.
- [6] A. Y. S. Kung, J. M. Vail. Phys. Stat. Sol. (b), 79, 663, 1977.
- [7] J. M. Vail. Proc. Intern. Conf. Defects Insulating Crystals, 448. Gatlinburg, Tennessee, 1977.
- [8] U. Holland, F. Lüty. Phys. Stat. Sol. (b), 89, k73, 1978.
- [9] J. S. Cook, J. S. Dryden. Proc. Phys. Soc., 80, 479, 1962.
- [10] J. H. Crawford. J. Phys. Chem. Solids, 31, 399, 1970.

- [11] G. Berg, F. Fröhlich, D. Scheider. Phys. Stat. Sol. (a), 42, 73, 1977.  
 [12] J. A. Winsum, T. Lee, H. W. Hartog, A. J. Dekker. J. Phys. Chem. Sol., 39, 1217, 1978.  
 [13] L. F. Mollenauer, B. A. Hatch, D. H. Olson, H. J. Gugenheim. Phys. Rev., B12, 731, 1975.  
 [14] В. Н. Саломатов, И. А. Парфианович. Опт. и спектр., 45, 313, 1978; 47, 806, 1979.  
 [15] J. Corish, P. W. M. Jacobs, S. Radhakrishna. Surface Def. Prop. Solids, 6, 218, 1977.

Поступило в Редакцию 29 октября 1979 г.

УДК 535.372.01

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НАФТАЛИНА

М. Н. Соколов и Л. М. Свердлов

Экспериментальному и теоретическому исследованию электронно-колебательного спектра нафталина посвящены работы [1-6]. Однако до сих пор имеются определенные трудности с интерпретацией колебательной структуры вибронного перехода  ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1B_{3u}$  нафталина, поэтому проведение количественных расчетов интенсивностей вибронных линий указанного перехода в спектре флуоресценции нафталина представляет большой интерес.

Электронный переход  ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1B_{3u}$  в молекуле нафталина разрешен с поляризацией вдоль длинной оси молекулы (ось X). Поскольку следующее возбужденное состояние  ${}^1B_{3u}$  находится вблизи рассматриваемого нами состояния  ${}^1B_z$ , то за счет «смешивания» этих состояний в полосе  ${}^1A_{3u} \leftarrow {}^1B_{3u}$  появляются линии с запрещенной поляризацией. Такое электронно-колебательное «смешивание» осуществляется колебаниями типа  $b_{1g}$ . Определенный вклад в интенсивности линий, соответствующих возбуждению полносимметричных колебаний, вносит вибронное смешивание первого возбужденного электронного состояния  ${}^1B_{3u}$  с другим вышележащим состоя-

Интенсивности спектра флуоресценции нафталина в полосе  ${}^1A_{1g} \leftarrow B_{3u}$

Болотникова [4] (замороженный раствор в пентане)				Холлас [3] (газовая фаза)				Наши интерпретации	
$\nu_{\text{вд. кол.}}$	расстояние 0-0-перехода	интерпретация	$I_{\text{эксп.}}$	расстояние 0-0-перехода	интерпретация	$I_{\text{эксп.}}$	СКР <sub>эксп.</sub>	$I_{\text{расч.}}$	на основе расчета
31236	495	495 $b_{1g}$	о. с.	506	506 $b_{1g}$	о. с.	506	28.80	506 $b_{1g}$
30974	751	757 $a_{1g}$	инт.	761	761 $a_{1g}$	с.	758	10.81	761 $a_{1g}$
30804	927	495 $b_{1g}$ + 432?	инт.	936	936 $b_{1g}$	с.	936	10.01	936 $b_{1g}$
30719	1012	495 $b_{1g}$ + 517 $a_{1g}$	ср.	—	—	—	1025	6.99	1025 $a_{1g}$
30575	1156	495 $b_{1g}$ + 665?	сл.	—	—	—	1158	6.70	1168 $b_{1g}$
30500	1231	1240?	сл.	—	—	—	1239	0.18	1240 $b_{1g}$
30350	1381	1381 $a_{1g}$	сл.	1380	1379 $a_{1g}$	сл.	1376	3.87	1379 $a_{1g}$
30287	1444	495 $b_{1g}$ + 947?	инт.	1450	936 $b_{1g}$ + 514 $a_{1g}$	с.	1438	6.22	1438 $b_{1g}$
30203	1528	2 × 764 $a_{1g}$	инт.	1528	506 $b_{1g}$ + 1020 $a_{1g}$	с.	—	20.13	506 $b_{1g}$ + 1025 $a_{1g}$
30106	1625	1625?	ср.	1639	1638?	сл.	1624	9.37	1624 $b_{1g}$
30030	1701	927 $b_{1g}$ + 774 $a_{1g}$	ср.	—	—	—	—	10.82	936 $b_{1g}$ + 761 $a_{1g}$
29850	1881	495 $b_{1g}$ + 1386 $a_{1g}$	инт.	1886	506 $b_{1g}$ + 1379 $a_{1g}$	с.	—	11.15	506 $b_{1g}$ + 1379 $a_{1g}$
27774	1951	495 $b_{1g}$ + 1462 $a_{1g}$	ср.	1958	—	—	—	3.71	506 $b_{1g}$ + 1465 $a_{1g}$
28691	2040	660? + 1386 $a_{1g}$	сл.	—	—	—	—	3.28	2 × 1025 $a_{1g}$