

## К ВОПРОСУ О ПИКОВОМ ЗНАЧЕНИИ СЕЧЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ЧИСТО ЭЛЕКТРОННОЙ ЛИНИИ

К.К.Ребане

Развитие экспериментальных исследований по спектроскопии одного примесного центра (СОЦ) — молекулы, атома, иона, собственно дефекта решетки — в низкотемпературной твердотельной матрице [1–5] делает актуальным дальнейшее развитие теории чисто электронной бесфононной линии (БФЛ), созданной в основных чертах еще в 60-е годы (см. [6–8] и ссылки там). Очевидно, что спектроскопия (а не просто детектирование!) одной молекулы (примесного центра) становится доступной, если в спектре молекулы имеется узкая линия высокой интенсивности, возвышающаяся над шумовым фоном (данного варианта) эксперимента. Таковой является БФЛ — оптический аналог  $\gamma$ -резонансной линии Мёссбауэра [9]. Именно благодаря БФЛ стала возможной СОЦ, при этом с помощью «нормального» арсенала экспериментальных средств.

Для примесной органической молекулы в кристаллической органической матрице типичная однородная ширина БФЛ  $\Gamma_{\text{hom}}(T)$  составляет при  $T \simeq 2$  К величину порядка от одного до нескольких МГц. Она обуславливается суммарным действием спонтанного излучения, тушением люминесценции и дефазировкой электронной волновой функции, колебаниями и другими возбуждениями решетки. В случае наиболее популярного до сего времени объекта СОЦ (молекула пентацена в монокристалле пара-терфенила)  $\Gamma(2\text{К}) \simeq 8$  МГц. Доступные одномодовые кольцевые лазеры дают линию ширины 1–2 МГц. Следовательно, пиковое значение сечения поглощения (ПИСЕП) БФЛ —  $\sigma(T; \omega_{\text{max}})$  — приобретает решающее значение для СОЦ. Если  $\sigma(T; \omega_{\text{max}})$  выше фона в 10 раз (как это имеет место в экспериментах [4]), то налицо предпосылки для измерения не только ширины, но и контура БФЛ.

### 1. Пиковое значение сечения поглощения БФЛ в основном варианте теории

В [10] приведена формула  $\sigma(T; \omega_{\text{max}})$ , полученная в простом, но вполне хорошем для разрешенных электронных переходов варианте теории, пренебрегающем зависимостью вероятности электронного перехода от колебаний (приближение Кондона). Для перехода между основным и первым возбужденным состоянием примеси имеется соотношение

$$\sigma(T; \omega_{\text{max}}) = \sigma_a E_{DW}(T) \gamma(T) \beta(\theta). \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_a$  — универсальное значение ПИСЕП для атома, взаимодействующего только с электромагнитным полем

$$\sigma_a = \lambda_0^2 / (2\pi), \quad (2)$$

где  $\lambda_0$  — длина волны в максимуме поглощения;  $F_{DW}(T)$  — фактор Дебая–Валлера (см., например, [6,7]);  $\gamma(T)$  — отношение радиа-

дионной ширины  $\Gamma_{\text{rad}}$  к полной однородной ширине  $\Gamma_{\text{hom}}(T)$ :  $\gamma(T) \equiv \Gamma_{\text{rad}} : \Gamma_{\text{hom}}(T)$ ;  $\beta(\theta)$  учитывает ориентацию молекулы относительно вектора возбуждающего (лазерного) света; в случае дипольного возбуждения  $\beta(\theta) = 3 \cos^2 \theta$ ,  $\theta$  — угол между электрическим вектором света и дипольным моментом перехода в примесной молекуле.

## 2. Универсальная значимость формулы (1)

Хорошо известно, что ПИСЕП имеет универсальную величину (2) для атома, взаимодействующего только с электромагнитным полем. Поскольку интегральная интенсивность поглощения (площадь под линией) и ширина линии одинаково пропорциональны силе осциллятора, то пиковая интенсивность сечения поглощения не зависит от последней [11,12]. Сказанное вполне точно для линии лоренцевой формы.

Если же наряду с радиационным имеются другие взаимодействия и при этом такие, что они не меняют силу осциллятора электронного перехода, но изменяют форму спектра («порождают новые линии за счет все той же силы осциллятора»), то ПИСЕП уменьшается. Например, в случае молекулы в вакууме в формулу (2) следует добавить множитель, учитывающий то обстоятельство, что колебательная структура вбирает в себя часть интенсивности 0-0 линии (т.е. линии, соответствующей чисто электронному переходу).

Мерой уменьшения ПИСЕП является суммарная интенсивность (площадь) спектра вне контура радиационной линии. Формула (1) для БФЛ красива тем, что «увод» интенсивности естественным образом разделяется на две части: на уширение самой БФЛ (тушение люминесценции и дефазировка уменьшают время жизни возбужденного электронного состояния и создают «совокупность сдвинутых на очень малые расстояния линий») и на фоновое крыло со всей своей структурой.

Вклад каждой части можно, во-первых, вычислить более точно, чем в приближении Кондона (имеется в виду расчет в относительных единицах контура вибронной полосы и ее температурной зависимости). Во-вторых, можно, и это наиболее разумно, оценить их вклады по спектральным данным. В итоге можно оценить перспективность системы под СОЦ из сравнительно легко доступных сведений о спектре. Главным являются стоксовы потери: если имеется развернутое интенсивное фоновое крыло, то интегральная интенсивность БФЛ безнадежно мала. Для систем, где при низких температурах нет сильного тушения люминесценции, изменение  $\gamma(T)$  от системы к системе не имеет таких огромных колебаний, как это имеет место для  $F_{DW}(T)$ . ( $F_{DW}(T)$  есть не что иное, как усредненный по температуре фактор Франка-Кондона для 0-0 вибронного перехода, величина которого при  $T = 0$  оценивается как  $e^{-n}$ , где  $n$  — безразмерные стоксовы потери [6]; в зависимости от системы и типа колебания  $n$  принимает значение от малых долей единицы до нескольких десятков).

При оценке  $F_{DW}(T)$  неоднородным уширением можно обычно пренебрегать. Значение  $\Gamma_{\text{rad}}$  менее актуально, чем  $F_{DW}(T)$  для оценки перспективности системы под СОЦ. Если же измерять  $\Gamma_{\text{rad}}$ , то это следует делать, естественно, в условиях исключения влияния неоднородного уширения линии, например, экстраполяцией измеренного методом

выжигания спектрального провала  $\Gamma_{\text{hom}}(T)$  к  $T \rightarrow 0$  [13].  $\Gamma_{\text{rad}}$  можно получить и из времени затухания люминесценции. В обоих подходах надо учесть возможность наличия безызлучательных переходов.

Для ориентировки можно сказать, что при  $F_{DW}(T) \simeq 0.01 \div 0.001$  СОЦ еще вполне достижима при  $\gamma(T) \simeq 0.1$ . Последнее значение характерно для примесных молекул в молекулярной неупорядоченной матрице при  $T = 2$  К. Как правило,  $F_{DW}(T)$  и  $\gamma(T)$  быстро убывают с температурой. Для подавляющего большинства систем СОЦ доступна исследованию «нормальными экспериментальными средствами» лишь в системах, охлажденных до температур жидкого гелия.

В [10] выполнена такая простейшая оценка  $\sigma$  для пентацена в *n*-терфениле и получена  $(2 \text{ К}; \omega_{\text{max}}) \simeq 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$ , что согласуется с величиной, вычисленной из измеренных ширины БФЛ линии и силы осциллятора [1].

В заключение раздела два замечания.

1) Хорошо выраженными узкими БФЛ, подходящими для СОЦ, обладают многие примеси в очень многих основаниях. Не во всех случаях возможно отделение фоновного крыла от БФЛ. Теория говорит, что эта ситуация имеет место, когда основной обычно механизм электронно-фононного взаимодействия — сдвиг положений равновесия колебаний в результате электронного перехода — мал и на первый план выступает эффект изменения частот колебаний (точнее, изменение осей и частот системы нормальных колебаний [6], имеющий обычно второй порядок значимости в определении структуры спектра и перво-степенную роль в дефазировке, обусловленной фононами). Тогда при низкой температуре может наблюдаться БФЛ вместе со спрятанным в ней фоновным крылом. С ростом температуры усиливается как уширение, обусловленное фононной дефазировкой, так и крыло, обязанное прямому рождению и исчезновению фононов, при этом перекрывание БФЛ и крыла может сохраниться. Похожую картину представляет собой спектр рубина. В этих случаях  $\sigma(T; \omega_{\text{max}})$  может быть оценена, следуя приведенному выше первоначальному простейшему рецепту, сравнением  $\Gamma_{\text{rad}}$  с полной однородной шириной наблюдаемой линии.

2) Актуальным случаем, когда приближение Кондона перестает быть удовлетворительным, являются запрещенные (по пространственной симметрии) электронные переходы [6]. Колебания, нарушающие симметрию равновесной конфигурации примесного центра, снимают запрет с электронного перехода; точнее, они делают разрешенными переходы на определенные подуровни вибронной полосы, соответствующие возбуждению снимающих запрет колебаний. Суммарная для всей вибронной полосы сила осциллятора растет с температурой. Вместе с тем имеется и меняется с температурой распределение вероятностей переходов по колебательным подуровням. В приближении дипольного перехода (на который и наложен запрет по симметрии) самой БФЛ при  $T = 0$ , строго говоря, вообще нет. При  $T > 0$  она появляется благодаря колебаниям. Во-первых, не совсем справедливо сохранить за ней термин «бесфононная». Во-вторых, и это по сути дела, она будет существенно шире настоящей чисто электронной БФЛ, потому что в ее формировании участвуют фононы (подразумеваем здесь и кванты локальных колебаний), время жизни которых может быть намного

меньше времени жизни возбужденного электронного состояния (относительно релаксации энергии). Настоящие БФЛ могут иметься, конечно, в том вкладе в запрещенные для дипольного перехода спектры, который дают следующие порядки электронного перехода для равновесной конфигурации примесного центра — квадрупольные, магнитодипольные и другие переходы. Развитие теории в этих вопросах актуально по мере движения СОЦ к исследованию трудной и любопытной области запрещенных в примесном центре переходов на уровне СОЦ.

### 3. Чем благоприятен сильный осциллятор?

ПИСЕП для свободного атома не зависит от силы осциллятора, оно одинаково как для сильных, так и для слабых осцилляторов. Формулы книги [11], из которых путем простейшего алгебраического преобразования получается формула (2), выведены для дипольного перехода. Общее соображение об одинаковом влиянии силы осциллятора и на ширину, и на площадь линии остается в силе и для недипольных переходов. Их рассмотрение выходит за рамки настоящего сообщения. Ниже для определенности имеются в виду разрешенные дипольные переходы в широком диапазоне сил осцилляторов.

Радиационная ширина линии с очень малой силой осциллятора очень мала. Для извлечения выгоды от высоты пика поглощения нужен лазер с линией, еще более узкой, чем радиационная ширина, да еще с хорошей стабилизацией частоты. Это технически сложно, проще работать на линиях с нормальной радиационной шириной.

В случае БФЛ сильный осциллятор благоприятен еще по двум обстоятельствам. Во-первых, при данных дефазировке и тушении отношение  $\gamma(T) = \Gamma_{\text{rad}} : \Gamma_{\text{hom}}(T)$  тем больше (и, следовательно, тем меньше, согласно (1), снижается ПИСЕП), чем больше  $\Gamma_{\text{rad}}$ . Во-вторых, используемый для измерения спектра поглощения метод возбуждения люминесценции силен тем, что молекула возбуждается многократно, сигналы счета фотонов накапливаются. Например, в экспериментах [4] число счетов в секунду (соответствующих возбуждению все той молекулы в неизменном положении в матрице) достигало тысячи. Малая сила осциллятора, оставляя поглощение неизменным, удлиняет время спонтанного испускания фотона. Пока фотон не испущен (и релаксация в центре не завершена), нечего возбуждать, поэтому затягивается время накопления сигнала, повышаются требования к стабильности частоты лазера и других звеньев установки. Обусловленное малой силой осциллятора продолжительное лишение молекулы способности поглощать затрудняет и прямое измерение поглощения.

Отметим в заключение, что эксперимент по прямому измерению поглощения осложняется еще рассеянием света как в освещаемой возбуждающим лучом области образца в целом, так и на самой примеси. Полезно иметь в виду, что сечение рассеяния света примесью (и свободным атомом) более полого зависит от частоты, чем сечение поглощения. Однако, и это важно,  $\sigma(T; \omega_{\text{max}})$  велико и для исключительно слабых линий. Вопрос в том, как найти подход к использованию этого замечательного свойства.

Автор благодарен Фонду Гумбольдта за предоставление возможности работать в Штуттгартском университете и финансовую поддержку.

- [1] Moerner W.E., Kador L. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2535; Kador L., Horne D.E., Moerner W.E. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1237; Ambrose W.P., Moerner W.E. // Nature. 1991. V. 349. P. 225.
- [2] Orrit M., Bernard J. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 2716.
- [3] Wild U., Guttler F., Pirotta M., Renn A. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 69. P. 1516.
- [4] Palm V., Revane K., Suisalu A. // J. Phys. Chem. (to be published); Пальм В.А., Ребане К.К., Суисалу А.П. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 4. С. 1193–1196.
- [5] J. of Luminescence, Special issue. 1993. V. 56. N 1–6.
- [6] Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных кристаллов. М.: Наука, 1968.
- [7] Сильд О.И., Халлер К.А. (редакторы). Труды института физики АН Эстонии. Тарту, 1987. В. 59.
- [8] Ребане К.К. // Там же. С. 1.
- [9] Трифонов Е.Д. // ДАН СССР. Сер. физ. 1962. Т. 147. P. 826.
- [10] Rebane K.K., Rebane I. // [5]. P. 39.
- [11] Heitler W. // The Quantum Theory of Radiation. Oxford, 1954.
- [12] Fackson J.D. Classical Electrodynamics. Wiley, 1975.

Институт физики АН Эстонии  
Тарту

Поступило в Редакцию  
3 марта 1994 г.

УДК 535. 343.2; 538.95

© Физика твердого тела, том 36, № 10, 1994  
Solid State Physics, vol. 36, N 10, 1994

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА ГИДРОЛИЗ КРИСТАЛЛОВ LiF

*З.Г. Агвледуани, Е.А. Гаганидзе, М.В. Галусташвили, Д.Г. Дрияев,  
И.А. Полтов, З.К. Саралидзе*

В процессе высокотемпературной обработки в парах воды в объеме фторосодержащих ионных кристаллов наблюдается интенсивный рост концентрации ионов  $\text{OH}^-$  [1,2]. В [2] нами было исследовано влияние гидролиза на линейную плотность заряда дислокаций в кристаллах LiF и для объяснения наблюдаемого сдвига заряда в сторону отрицательных значений был предложен двухканальный диффузионный механизм гидролиза, который может приводить к уменьшению концентрации анионных вакансий.

Для выявления особенностей проникновения ионов  $\text{OH}^-$  в объем кристалла в настоящей работе исследовалась кинетика этого процесса, в частности измерялись зависимости средней по толщине образца концентрации ионов  $\text{OH}^-$  от температуры и длительности отжига кристаллов в парах воды, а также их объемное распределение. Для определения средней концентрации ионов  $\text{OH}^-$  использовалась инфракрасная спектроскопия.

Исследования показали, что обогащение кристаллов ионами  $\text{OH}^-$  наиболее эффективно происходит при температурах выше  $450^\circ\text{C}$ . Ниже этой температуры концентрация ионов  $\text{OH}^-$  практически не меняется и остается на уровне исходного значения.