

Поляризационные зависимости двухфотонного возбуждения люминесценции кристаллов LiF с лазерными F_3^+ -центрами окраски и тип симметрии возбужденного состояния

© Т.Т. Басиев, И.В. Ермаков, К.К. Пухов

Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 23 августа 1996 г.
В окончательной редакции 27 февраля 1997 г.)

Исследуются особенности строения энергетических уровней лазерных F_3^+ -центров окраски в кристаллах LiF. Измерены и рассчитаны зависимости поляризации и интенсивности люминесценции кристалла LiF с F_3^+ -центрами от поляризации мощного лазерного излучения ($\lambda_{ex} = 920$ nm), вызывающего двухфотонное возбуждение F_3^+ -центров. Показано, что при двухфотонном переходе происходит возбуждение неизвестного ранее состояния F_3^+ -центров — спинового синглета, имеющего симметрию волновой функции 1A_1 .

Лазерные кристаллы LiF с центрами окраски (ЦО) являются одними из наиболее перспективных кристаллических сред для получения перестраиваемого излучения в ближней ИК-области спектра [1]. В настоящей работе продолжено исследование энергетической структуры лазерных F_3^+ -центров окраски в кристаллах LiF методом двухфотонной лазерной спектроскопии. Предшествующая статья [2] посвящена изучению излучательных и безызлучательных переходов в F_3^+ -ЦО с участием спиновых триплетных состояний оптического центра (ОЦ).

F_3^+ представляет собой однократно ионизованный F_3 -ЦО, который можно представить в виде трех анионных вакансий, образующих равносторонний треугольник в кристаллической плоскости (111) решетки LiF, и двух электронов, движущихся в положительном поле вакансий. Путем исследования расщепления бесфононной линии, вызванного одноосным сжатием кристалла, и исследования эффекта Штарка под действием приложенного внешнего электрического поля в работе [3] определены точечная группа симметрии F_3^+ -ЦО (C_{3v}) и степень орбитального вырождения первого возбужденного спинового синглета, равная двум (основное состояние не вырождено). Одной из моделей F_3^+ -ЦО может служить молекулярный ион N_3^+ , находящийся в диэлектрической среде. Согласно теоретическим расчетам [4], молекулярный ион водорода H_3^+ в базе водородоподобных $1s$ -функции имеет следующие спиновые синглетные состояния: основное, орбитально не вырожденное, $^1A_1(1)$, два возбужденных орбитальных дублета $^1E(1)$, $^1E(2)$ и одно $^1A_1(2)$ - состояние, а также два спиновых триплетных электронных термина 3E и 3A_2 . К настоящему времени строго экспериментально определено положение только уровня $^1E(1)$ с энергией бесфононной линии 20513 cm^{-1} относительно основного состояния. Имеются сообщения о некотором коротковолновом поглощающем переходе F_3^+ -ЦО, который находится спектрально в области F -полосы поглощения ($\lambda_{abs}^{max} = 245$ nm) и имеет противоположный знак в спектре поворота вектора поляризации по сравнению со знаком поворота в основной полосе поглощения $^1A_1(1) \rightarrow ^1E(1)$ ($\lambda_{abs}^{max} = 452$ nm) [5].

Обнаруженная нами [2,6] двухфотонно-возбуждаемая зеленая люминесценция F_3^+ -ЦО ($\lambda_{fl}^{max} = 540$ nm) под действием ИК-излучения перестраиваемого LiF: F_2^+ -лазера на ЦО ($\lambda_{ex} = 840-1050$ nm $\gg \lambda_{abs}^{max}$) обладает теми же спектрально-временными характеристиками, что и люминесценция, возбуждаемая при однофотонном поглощении в основную полосу поглощения F_3^+ -ЦО на переходе $^1A_1(1) \rightarrow ^1E(1)$ ($\lambda_{ex} \approx \lambda_{abs}^{max} = 452$ nm), что свидетельствует о эквивалентности излучающих состояний при однофотонном и двухфотонном поглощении. Однако спектр возбуждения двухфотонно-возбуждаемой люминесценции, построенный в шкале удвоенных частот, значительно сдвинут в синюю сторону (примерно на 2200 cm^{-1}) относительно спектра однофотонного возбуждения люминесценции F_3^+ -ЦО [2,6,7]. Как следует из результатов работы [8], такого сдвига полосы двухфотонного поглощения относительно полосы однофотонного в ОЦ с сильной электрон-колебательной связью происходить не должно, и мы не можем считать, что двухфотонное возбуждение F_3^+ -ЦО происходит на то же самое электронное состояние $^1E(1)$, что и однофотонное.

В связи с этим можно предположить, что при двухфотонном возбуждении происходит поглощение с основного уровня на некоторое вышележащее электронно-колебательное состояние F_3^+ -ЦО, запрещенное (или слабо разрешенное) и не наблюдаемое в однофотонном процессе, но разрешающееся в двухфотонном. Правда, мы не можем полностью исключить возможность двухступенчатого возбуждения люминесцентного состояния $^1E(1)$ через некоторое реальное ранее не обнаруженное промежуточное синглетное (по спину) состояние, не наблюдаемое в спектре поглощения. В этом случае просто объяснить квадратичную зависимость сигнала возбуждаемой люминесценции от плотности мощности накачки и сдвиг полосы спектра нелинейного возбуждения люминесценции F_3^+ -ЦО.

Поляризационные зависимости двухфотонного поглощения и возбуждения ОЦ определяются типом симметрии начального и конечного уровней [9], что дает

возможность определить тип симметрии возбуждаемого уровня (см., например, [10]), исходя лишь из пространственной симметрии оптического центра. Кроме того, применение подобной методики также помогло бы сделать выбор между двухфотонным и двухступенчатым механизмами возбуждения ОЦ.

Однако непосредственное измерение двухфотонного поглощения или поглощения при двухступенчатом переходе представляет собой сложную экспериментальную задачу из-за малости сечения двухфотонного поглощения [11]. К тому же симметрия кристалла LiF (ионный кристалл кубической сингонии) и строгая ориентация анизотропных центров, расположенных в кристаллической решетке этого кристалла вдоль тех или иных осей симметрии, не позволяют проявиться поляризационной зависимости поглощения при возбуждении перпендикулярно одной из наиболее удобных с экспериментальной точки зрения основных кристаллографических плоскостей: плоскости куба (100), ромбодекаэдра (110) и октаэдра (111). Это не позволяет идентифицировать тип симметрии волновой функции возбуждаемого состояния как при однофотонном [12], так и при двухфотонном поглощении. Но тем не менее, как показал Феофилов [12], симметрия ионных кубических кристаллов не исключает возможности анизотропии пространственного распределения излучения анизотропных ОЦ, ориентированных по осям симметрии кристаллов. Люминесценция центров, возбуждаемая линейно поляризованным светом, частично поляризована, и степень ее поляризации зависит от относительного положения электрического вектора возбуждающего света и осей симметрии кристалла [12]. Кроме того, для определенных случаев возможно наблюдение поляризационной зависимости интенсивности возбуждаемой люминесценции, в то время как поглощение не будет зависеть от угла. Отметим, что зависимости интенсивности и степени ее поляризации от азимута несут в себе информацию и о поляризационной зависимости вероятности поглощения, и о диаграмме направленности излучателей ОЦ. Таким образом, измерение и анализ экспериментальных азимутальных зависимостей люминесценции ионного кубического кристалла LiF с закономерно ориентированными F_3^+ -ЦО при нелинейном (двухфотонном или двухступенчатом) возбуждении позволяют обнаружить и идентифицировать тип симметрии неизвестных возбужденных состояний, а также сделать выбор между двумя механизмами возбуждения (двухфотонным или двухступенчатым).

1. Методика эксперимента

Измерение поляризационных зависимостей люминесценции F_3^+ -ЦО в кристаллах LiF было проведено в продольной схеме возбуждения-регистрации [12]. Исследуемый образец — пластинка, вырезанная из кристалла LiF (содержащего F_3^+ -ЦО) параллельно одной из трех основных кристаллографических плоскостей (100), (110) или (111). Линейно поляризованное излучение

He–Cd-лазера для возбуждения стоксовой люминесценции ($\lambda_{ex} = 442 \text{ nm}$, $P_{ex} < 10 \text{ mW/cm}^2$) либо лазера на $LiF:F_2^+$ ($\lambda_{ex} = 920 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW/cm}^2$, $\tau_{pulse} = 20 \text{ ns}$) для двухфотонного возбуждения люминесценции направлялось по нормали к поверхности пластинки. Люминесценция F_3^+ -ЦО, распространяющаяся вдоль направления возбуждающей световой волны, выделялась с помощью светофильтров и линзой собиралась на поверхность фотокатода фотоэлектронного умножителя. Измерение азимутальных зависимостей состояло в определении зависимости суммарной интенсивности люминесценции и степени ее поляризации от угла поворота пластинки (φ) в плоскости, перпендикулярной направлению возбуждения и регистрации.

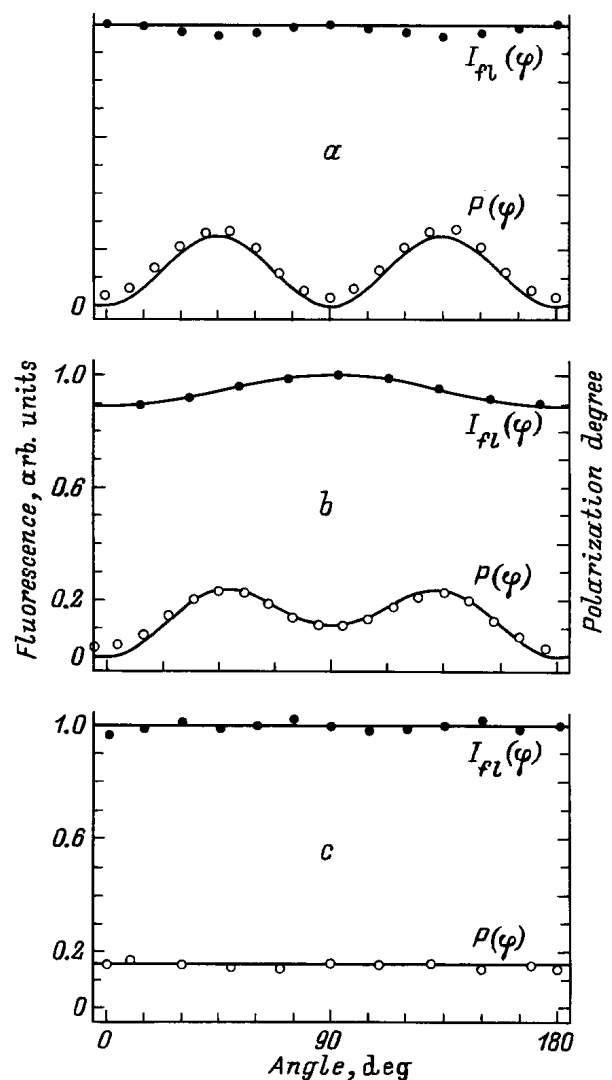


Рис. 1. Экспериментальные азимутальные поляризации (светлые значки) и интенсивности люминесценции (темные значки) кристаллических пластинок LiF с F_3^+ -центрами окраски, вырезанных параллельно кристаллографическим плоскостям (100) (a), (110) (b) и (111) (c) при возбуждении светом He–Cd-лазера. Сплошные линии соответствуют теоретическим расчетам поляризации и интенсивности люминесценции при однофотонном возбуждении 1E состояния F_3^+ -центров.

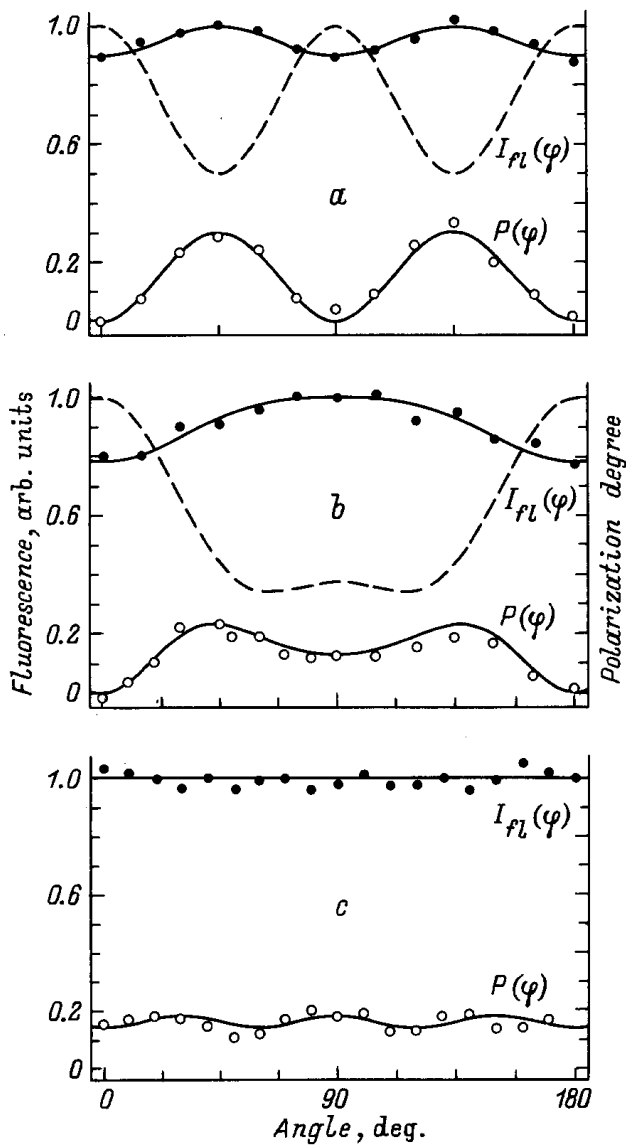


Рис. 2. Экспериментальные азимутальные зависимости поляризации (светлые значки) и интенсивности люминесценции (темные значки) кристаллических пластинок LiF с F_3^+ -центрами окраски, вырезанных параллельно кристаллографическим плоскостям (100) (a), (110) (b) и (111) (c) при возбуждении излучением LiF: F_2^+ -лазера ($\lambda_{ex} = 920$ nm). Сплошные штриховые линии соответствуют теоретическим расчетам поляризации и интенсивности люминесценции F_3^+ -центров при двухфотонном (двухступенчатом) возбуждении.

Экспериментально измеренные азимутальные зависимости люминесценции F_3^+ -ЦО при однофотонном и двухквантовом возбуждении для трех пластинок, вырезанных и отполированных параллельно кристаллографическим плоскостям (100), (110) и (111), приведены на рис. 1 и 2. Темные значки соответствуют измеренным значениям интенсивности, нормированным на единицу в максимуме, а светлые — абсолютным значениям степени поляризации люминесценции.

2. Обсуждение и теоретическое описание результатов эксперимента

Для сопоставления с экспериментальными данными азимутальные зависимости поляризации и интенсивности однофотонно-, двухфотонно- и двухступенчато-возбуждаемой люминесценции были рассчитаны и представлены нами в аналитическом виде в соответствии с методом Теофилова [12]. Здесь мы вкратце опишем методику вычислений. В общей виде азимутальная зависимость интенсивности люминесценции с поляризацией E_e , возбуждаемой светом с поляризацией E_a , имеет вид

$$I(\varphi, \alpha) = \text{const} \sum_s W_a^s(\varphi) W_e^s(\alpha), \quad (1)$$

где $W_a^s(\varphi)$ — вероятность возбуждения ОЦ, ориентированного вдоль s -й кристаллической поворотной оси симметрии третьего порядка ($s = 1-4$), $W_e^s(\alpha)$ — вероятность излучения ОЦ той же ориентации, $\varphi(\alpha)$ — угол между вектором электрического поля волны возбуждения E_a (люминесценции E_e) и единичным вектором, жестко связанным с кристаллической решеткой и являющимся реперным направлением для возбуждения i_a (люминесценции i_e). Выбор направления векторов i_a и i_e определяется геометрией эксперимента, и в случае продольной схемы возбуждения — регистрации, в которой были проведены измерения, — эти векторы совпадают ($i_a = i_e$). Для случая двухступенчатого процесса азимутальную зависимость интенсивности люминесценции можно записать

$$I(\varphi, \alpha) = \text{const} \sum_s W_{a1}^s(\varphi) W_{a2}^s(\varphi) W_e^s(\alpha), \quad (2)$$

где $W_{a1}^s(\varphi)$ — вероятность возбуждения ОЦ, ориентированного вдоль s -й оси симметрии, при однофотонном поглощении на первой ступени возбуждения, $W_{a2}^s(\varphi)$ — вероятность однофотонного поглощения тем же ОЦ на второй ступени возбуждения.

Интенсивность люминесценции, распространяющейся вдоль направления наблюдения, запишется в виде

$$I(\varphi) = \int_0^\pi d\alpha I(\varphi, \alpha). \quad (1)$$

Азимутальная зависимость степени поляризации наблюдаемого излучения по определению [12] есть

$$P(\varphi) = \frac{I(\varphi, 0) - I(\varphi, \pi/2)}{I(\varphi, 0) + I(\varphi, \pi/2)}, \quad (4)$$

где $I(\varphi, 0)$ — интенсивность измеряемой люминесценции с поляризацией, параллельной поляризации возбуждающей волны, а $I(\varphi, \pi/2)$ — интенсивность люминесценции с поляризацией в направлении, перпендикулярном направлению вектора поляризации возбуждающего излучения.

Таблица 1. Азимутальные зависимости интенсивности люминесценции $E \rightarrow A_1$ $I(\varphi)$ и степени ее поляризации $P(\varphi)$ при однофотонном возбуждении $A_1 \rightarrow E$ ОЦ симметрии C_{3v} , ориентированных вдоль кристаллографических осей третьего порядка ионных кубических кристаллов

Плоскость, параллельно которой вырезана пластинка	$I(\varphi)$	$P(\varphi)$
(100)	1	$\frac{1}{4} \sin^2 2\varphi$
(110)	$\frac{8+\sin^2 \varphi}{9}$	$\sin^2(\varphi) \frac{7-6\sin^2 \varphi}{8+\sin^2 \varphi}$
(111)	1	2/13

Рассмотрим сначала азимутальные зависимости для однофотонно-возбуждаемой люминесценции. В этом случае поляризационные зависимости вероятностей поглощения и излучения для перехода ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1E(1)$ в ОЦ с точечной группой симметрии C_{3v} имеют вид

$$W_a \sim (l_a^2 + m_a^2) = 1 - n_a^2, \quad (5)$$

$$W_e \sim (l_e^2 + m_e^2) = 1 - n_e^2 \quad (6)$$

и соответствует диаграмме направленности ротатора, ось которого направлена вдоль оси симметрии третьего порядка ОЦ. Здесь (l_a, m_a, n_a) — проекции электрического вектора \mathbf{E}_a возбуждающего излучения, (l_e, m_e, n_e) — проекции электрического вектора люминесценции \mathbf{E}_e на декартовы оси ЦО (ось z направлена вдоль оси C_3 , а ось y лежит в плоскости симметрии ЦО). В кристалле LiF z -оси таких ротаторов равновероятно распределены вдоль четырех кристаллографических направлений: $[111]$, $[-111]$, $[-1-11]$, $[1-11]$, являющихся в кристалле поворотными осями симметрии третьего порядка.

Аналитический вид азимутальных зависимостей при однофотонном поглощении ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1E(1)$ с последующим излучением ${}^1E(1) \rightarrow {}^1A_1(1)$ приведен в табл. 1 и представлен графически сплошной кривой на рис. 1 для трех кристаллических пластинок, вырезанных параллельно одной из основных кристаллографических плоскостей кристалла LiF, перпендикулярно которым был направлен вектор \mathbf{k} возбуждающего света: а) $\mathbf{k} \parallel [100]$, б) $\mathbf{k} \parallel 110$, в) $\mathbf{k} \parallel [111]$. Укажем, что вектор \mathbf{i}_a — направление, относительно которого велся отсчет азимутального угла φ , — совпадает со следующими кристаллографическими осями: $\mathbf{i}_a = [001]$, $\mathbf{i}_a = [001]$, $\mathbf{i}_a = [1/\sqrt{6}, 1/\sqrt{6}, -2/\sqrt{6}]$ для случаев а, б и в соответственно.

Как видно из рис. 1, азимутальные зависимости однофотонно-возбуждаемой люминесценции F_3^+ -ЦО очень хорошо описываются теоретическими кривыми, полученными в предположении о поглощении и излучении круговых ротаторов, оси которых ориентированы вдоль поворотных осей третьего порядка кристалла. Именно такой модели отвечает поглощение ${}^1A_a \rightarrow {}^1E$ с последующим излучением ${}^1E \rightarrow {}^1A_1$ в ОЦ с симметрией C_{3v} , которую, согласно данным [3] и общепринятой схеме строения, имеет F_3^+ -ЦО в LiF.

Моделируя поляризационные зависимости двухфотонно-возбуждаемой люминесценции, будем исходить из того, что электродипольные двухфотонные переходы на состояния со спиновой мультиплетностью $S = 3$ (триплетные уровни) из синглетных состояний ($S = 1$) запрещены, как и однофотонные [13] (кроме того, триплетные состояния не могут являться промежуточными при двухфотонном переходе). Двухфотонные переходы с уровня 1A_1 в состояния 1A_2 при возбуждении линейно поляризованным светом от одного лазерного источника также запрещены по соображениям симметрии [9]. Поэтому попытку авторов [7] приписать волновой функции двухфотонно-возбуждаемого состояния F_3^+ -ЦО симметрию типа 3A_2 , по-видимому, следует считать ошибочной. Таким образом, остается рассмотреть возможность двухфотонного возбуждения F_3^+ -ЦО с основного уровня ${}^1A_1(1)$ в состояние ${}^1A_1(2)$ либо в состояние ${}^1E(2)$. Однако до сих пор о наличии таких электронных уровней F_3^+ -ЦО на коротковолновом краю M -полосы поглощения кристалла LiF с ЦО, куда приходится максимум спектра возбуждения двухфотонно-возбуждаемой люминесценции, ничего не было известно. При допущении наличия уровня ${}^1E(2)$ в области M -полосы оказывается затруднительным объяснить сложности обнаружения и предполагаемую малость вероятности однофотонного перехода ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1E(2)$ по сравнению с вероятностью однофотонного перехода ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1E(1)$, который имеет высокую силу осциллятора и легко обнаруживается в спектрах кристаллов LiF с ЦО. В области M -полосы поглощения у F_3^+ -ЦО может существовать еще и электронное состояние ${}^1A_1(2)$, которое вследствие запрета на однофотонный переход с основного состояния той же симметрии может не проявляться в спектре однофотонного поглощения. Действительно, в базисе низколежащих $1s$ -водородоподобных функций переход ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1A_1(2)$ запрещен [13] по симметрии. Он будет разрешаться лишь в той степени, в которой к состоянию ${}^1A_1(2)$ будут примешиваться вышерасположенные p -состояния. При этом более высоколежащие состояния ${}^1A_1(3)$, ${}^1A_1(4)$, ..., имеющие большую примесь p -функций, могут быть легче обнаружены в спектрах поглощения, так как вероятность перехода на эти уровни пропорциональна квадрату примеси p -состояний. Такой симметричный запрет снимается в случае двухфотонного перехода ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1A_1(2)$. В этом случае правила отбора для двухфотонных переходов определяются парой разрешенных даже в базисе $1s$ -функций однофотонных переходов ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1E(1)$ и ${}^1E(1) \rightarrow {}^1A_1(2)$.

Итак, будем полагать, что двухфотонный переход из основного состояния ${}^1A_1(1)$ под действием мощного ИК-лазерного излучения ($\lambda_{ex} = 920$ nm) осуществляется в состояние ${}^1A_1(2)$. Согласно [9], поляризационная зависимость вероятности двухфотонного перехода между электронными уровнями с одинаковой симметрией в начальном и конечном состояниях A_1 в ОЦ симметрии C_{3v} в общем случае описывается выражением

$$W_a \sim [l_a^2 + m_a^2 \lambda n_a^2]^2 = [1 + (\lambda - 1)n_a^2]^2, \quad (7)$$

Таблица 2. Азимутальные зависимости люминесценции $E \rightarrow A_1$ $I(\varphi)$ и степени ее поляризации $P(\varphi)$ при двухфотонном возбуждении $A_1 \rightarrow A_1$ ОЦ симметрии C_{3v} , ориентированных вдоль кристаллографических осей третьего порядка ионных кубических кристаллов. Действительный параметр λ определяет относительный вклад в вероятность двухфотонного перехода промежуточных состояний симметрии A_1 по сравнению с вкладом от промежуточных состояний симметрии E

Плоскость, параллельно которой вырезана пластинка	$I(\varphi)$	$P(\varphi)$
(100)	$\frac{(\lambda + 2)^2 + (\lambda - 1)^2 \sin^2 2\varphi}{(\lambda + 2)^2 + (\lambda - 1)^2}$	$\frac{(1 - \lambda)(\lambda + 2) \sin^2 2\varphi}{(\lambda + 2)^2 + (\lambda - 1)^2 \sin^2 2\varphi}$
(110)*	$2(\lambda + 2)^2 + (\lambda - 1)(\lambda - 4) \sin^2 \varphi + (\lambda - 1)^2 \sin^2 2\varphi$	$\frac{1 - \lambda}{4} \frac{(7\lambda + 5) \sin^2 \varphi + (10\lambda + 8) \sin^2 2\varphi - 3(\lambda - 1) \sin^2 3\varphi}{2(\lambda + 2)^2 + (\lambda - 1)(\lambda - 4) \sin^2 \varphi + (\lambda - 1)^2 \sin^2 2\varphi}$
(111)	1	$\frac{2(\lambda - 1)}{3} \frac{2(\lambda - 1) \sin^2 3\varphi - 5\lambda - 4}{5\lambda^2 + 5\lambda + 17}$

*Здесь приведено выражение для азимутальной зависимости интенсивности люминесценции без нормировки максимума.

где параметр λ — действительное число, определяющее относительный вклад всех промежуточных состояний симметрии A_1 в вероятность двухфотонного перехода по сравнению с вкладом всех промежуточных состояний симметрии E (электронные состояния симметрии A_2 не могут являться промежуточными при двухфотонных переходах типа $A_1 \rightarrow A_1$ в ОЦ симметрии C_{3v} , поскольку матричные элементы вида $\langle A_1 | d_x, d_y, d_z | A_2 \rangle$ равны нулю [13]). Заметим, что для двухфотонного перехода $A_1^i \rightarrow A_1^f$ в случае, когда в качестве промежуточных состояний выступают одно состояние симметрии A_1 и одно состояние симметрии E , с точностью до знака параметр λ можно записать в виде

$$\lambda = \frac{\langle A_1^i | d_z | A_1 \rangle \langle A_1 | d_z | A_1^f \rangle / \Delta_A}{\langle A_1^i | d_x, d_y | E \rangle \langle E | d_x, d_y | A_1^f \rangle / \Delta_E}, \quad (8)$$

где Δ_E, Δ_A — резонансные энергетические знаменатели в выражении для вероятности двухфотонного перехода для промежуточных состояний E и A_1 соответственно (см., например, [9]), характеризующие близость соответствующего реального состояния к промежуточному виртуальному.

В качестве диаграммы направленности люминесценции при вычислении азимутальных кривых для процесса двухфотонного поглощения ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1A_1(2)$ с последующей быстрой безызлучательной релаксацией в ${}^1E(1)$ и излучением ${}^1E(1) \rightarrow {}^1A_1(1)$ возьмем ту же диаграмму направленности ротатора (6), что была ранее использована при вычислении азимутальной зависимости люминесценции F_3^+ -ЦО при однофотонном возбуждении. Обоснованием может служить совпадение спектрально-временных характеристик люминесценции при видимом и ИК-возбуждениях, что уже отмечалось выше. Аналитические выражения для азимутальных зависимостей поляризации и интенсивности люминесценции ОЦ симметрии C_{3v} , ориентированных вдоль осей

симметрии третьего порядка в кубических кристаллах, в случае двухфотонного возбуждения ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1A_1(2)$ и последующего излучения ${}^1E(1) \rightarrow {}^1A_1(1)$ приведены в табл. 2. На рис. 2 азимутальные зависимости поляризации и интенсивности приведены для наилучшего соответствия теоретических расчетов (сплошная линия) экспериментальным данным (точки), достигающегося при выборе единственного подгоночного параметра λ равным $\lambda = 0.25$.

Допустим теперь, что процесс возбуждения люминесценции ${}^1E(1) \rightarrow {}^1A_1(1)$ является двухступенчатым и что в качестве промежуточного состояния, не наблюдаемого в спектрах поглощения (по вышеописанным причинам), выступает состояние симметрии ${}^1A_1(2)$. Рассчитанные в соответствии с (2), (3), (6) азимутальные зависимости люминесценции пластинок кубического кристалла при двухступенчатом поглощении $A_1(1) \rightarrow A_1(2) \rightarrow E$ с последующей люминесценцией $E \rightarrow A_1$ ОЦ симметрии C_{3v} , ориентированных вдоль поворотных осей симметрии третьего порядка кристалла, приведены на рис. 2 (штриховая линия). Как видно из этого рисунка, они качественно отличаются от наблюдаемых и не позволяют описать экспериментальные зависимости. Таким образом, предположение о наличии двухступенчатого перехода под действием мощного излучения с длиной волны $\lambda_{ex} = 920$ nm через промежуточное состояние симметрии 1A_1 , расположенное ниже люминесцентного состояния ${}^1E(1)$, оказывается несостоятельным. Совпадение экспериментальных азимутальных зависимостей с рассчитанным для двухфотонного механизма возбуждения состояния ${}^1A_1(2)$ подтверждает двухфотонную модель процесса.

Из хорошего соответствия экспериментальной зависимости, теоретически рассчитанной для $\lambda = 0.25$, можно сделать вывод о том, что основной вклад в вероятность двухфотонного перехода ${}^1A_1(1) \rightarrow {}^1A_1(2)$ вносят проме-

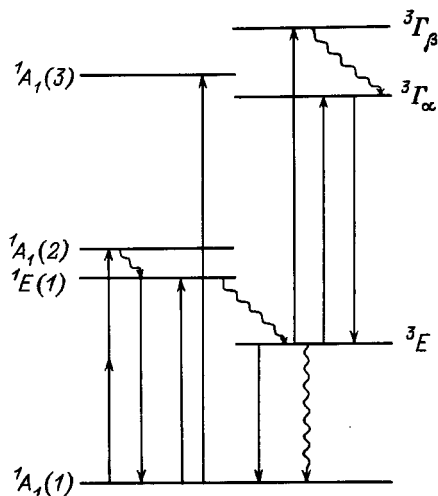


Рис. 3. Схема энергетических уровней F_3^+ -центров окраски и зарегистрированных переходов между ними в кристалле LiF.

жужотные состояния симметрии E (см. выражение (9)), предположительно $^1E(1)$ -состояние. Такой вывод косвенно подтверждает наши представления о структуре энергетических состояний (см. далее) F_3^+ -ЦО в LiF, в соответствии с которыми для двухфотонного перехода с энергией $\sim 24\,330\text{ см}^{-1}$ состояние $^1E(1)$ F_3^+ -ЦО ($22\,120\text{ см}^{-1}$) наиболее близко расположено к промежуточному виртуальному состоянию с энергией $\sim 12\,165\text{ см}^{-1}$, что вследствие минимального резонансного энергетического знаменателя Δ_E определяет доминирование промежуточного $^1E(1)$ -состояния в двухфотонном переходе. Промежуточные состояния симметрии A_1 суммарно вносят в 4 раза меньший ($1/\lambda = 4$) вклад. Одним из таких состояний может являться вышерасположенное состояние $^1A_1(3)$ с заметной примесью p -функций, разрешающей однофотонный переход $^1A_1(1) \rightarrow ^1A_1(3)$. По-видимому, о таком неидентифицированном состоянии F_3^+ -ЦО, находящемся в области F -полосы поглощения, маскируемом ею ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 245\text{ нм}$) и имеющем противоположный знак в спектрах поворота вектора поляризации по сравнению со знаком поворота в основной M -полосе поглощения (переход $^1A_1(1) \rightarrow ^1E(1)$, $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 452\text{ нм}$), сообщалось авторами [5].

Авторы работы [5] не идентифицировали симметрию обнаруженного ими уровня.

Вывод о том, что симметрия этого уровня есть A_1 , мы получили, исключая уровни симметрии A_2 и E из всех возможных (A_1, A_2, E) в ОЦ симметрии C_{3v} . Так, переход $A_1 \rightarrow A_2$ запрещен по симметрии [13]. Если симметрия уровня была E , то полосы спектра поворота вектора поляризации зондирующего излучения при 452 и 245 нм имели бы один и тот же знак.

Приведенный выше анализ позволяет построить уточненную схему уровней синглетных состояний F_3^+ -ЦО в кристалле LiF (рис. 3). Данные о триплетных уровнях энергии, приведенных на схеме, а также об оптических и безызлучательных переходах с их участием содержатся

в нашей работе [2]. В рамках развитых нами представлений о энергетической структуре F_3^+ -ЦО становится понятной причина отсутствия двухфотонного поглощения на переходе $^1A_1(1) \rightarrow ^1E(1)$. Действительно, для того чтобы двухфотонный переход был разрешен, необходимо, чтобы хотя бы для одного промежуточного состояния пара однофотонных матричных элементов, связывающих это промежуточное состояние с начальным и конечным, не была бы равна нулю. Для двухфотонного перехода $^1A_1(1) \rightarrow ^1E(1)$ в F_3^+ -ЦО (согласно предлагаемой схеме уровней) промежуточными состояниями могут являться только высоколежащие состояния $^1A_1(2)$ и $^1A_1(3)$. Как уже отмечалось, матричные элементы $\langle ^1A_2(1) | d_z | ^1A_1(i) \rangle$ ($i = 2, 3$) пропорциональны квадрату примеси p -состояний в волновую функцию энергетического уровня $^1A_1(i)$. Поскольку только высоколежащее состояние $^1A_1(3)$ может иметь ощутимую примесь p -функций, только оно и может вносить ненулевой вклад в вероятность двухфотонного поглощения. Однако энергетический знаменатель, входящий в выражение для вероятности двухфотонного перехода, оказывается в этом случае слишком большим и может сильно подавлять двухфотонное поглощение на уровень $^1E(1)$ из основного состояния $^1A_1(1)$ F_3^+ -ЦО в кристаллах LiF. В то же время в случае двухфотонного перехода $^1A_1(1) \rightarrow ^1A_1(2)$ промежуточное состояние $^1E(1)$ оказывается наиболее выгодным по двум факторам: 1) из-за ненулевых матричных элементов $\langle ^1A_1(1) | d_x, d_y | ^1E(1) \rangle$, $\langle ^1E(1) | d_x, d_y | ^1A_1(2) \rangle$ и разрешенности однофотонных переходов $^1A_1(1) \rightarrow ^1E(1)$ и $^1E(1) \rightarrow ^1A_1(2)$ даже в $1s$ -базисе без учета p -примешивания; 2) из-за относительно малого энергетического знаменателя Δ_E вследствие близкого энергетического расположения промежуточного реального $^1E(1)$ и виртуального состояний.

Авторы работы благодарят проф. D.S. McClure за полезные дискуссии по предмету исследований и В.И. Владова за помощь в проведении расчетов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 97-02-17669).

Список литературы

- [1] T.T. Basiev, S.B. Mirov. Room Temperature Tunable Color Center Lasers. Gordon and Breach Science Publishers, Harwood Academic Publishers, Chur. Switzerland. (1994). V. 16. 160 p.
- [2] Т.Т. Басиев, И.В. Ермаков, К.К. Пухов. Квантовая электроника. **24**, 4 (1997); T.T. Basiev, I.V. Ermakov, P.G. Zverev, V.V. Ter-Mikirtychev. Proc. Int. Conf. on tunable solid state lasers (27–29 September 1994, Minsk, Belarus) / Ed. A.P. Voitovich, V.S. Kalinov. Minsk (1994). P. 68–71.
- [3] G. Bauman, W. von der Osten, W.Z. Waidelich. Angew. Phys. **23**, 3, 246 (1967).
- [4] J.O. Hirschfelder. J. Chem. Phys. **6**, 12, 795 (1938).
- [5] А.Г. Базылев, В.С. Калинов, С.А. Михнов, С.И. Овсейчук, Л.К. Скаварда до Кармо. ЖПС **57**, 5–6, 504 (1992).

- [6] T.T. Basiev, V.V. Ter-Mikirtychev, I.V. Ermakov. Technical Digest of 9th Int. Conf. of Luminescence (ICL'93). Storrs, Connecticut (1993). Tu4-116.
- [7] V.V. Ter-Mikirtychev, T. Tsuboi. Phys. Stat. Sol. (b) **190**, 347 (1995).
- [8] Б.С. Цукерблат, Е.В. Витиу. В сб.: Оптические и кинетические эффекты в сильном электромагнитном поле / Под ред. В.А. Коварского. Штиинца, Кишинев (1974). С. 48-61.
- [9] T.R. Bader, A. Gold. Phys. Rev. **171**, 3, 997 (1968).
- [10] R. Mahiou, J.C. Găcon, B. Jacquier, R.L. Cone. J. Lumin. **60-61**, 664 (1994).
- [11] D.A. Kleinman. Phys. Rev. **125**, 1, 87 (1962).
- [12] П.П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М. (1959). 288 с; П.П. Феофилов, А.А. Каплянский. УФН **76**, 2, 201 (1962).
- [13] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М. (1969). 772 с.