

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МНОГОФОТОННОЙ ИОНИЗАЦИИ-ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНИОНОВ $\text{CrO}_4^{2-}$ , АБСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО $\text{SiO}_2$

Ю. Д. Глинка

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины  
252650, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 27 июня 1996 г.,  
после переработки 30 октября 1996 г.

Показана возможность люминесцентного детектирования процессов многофотонной ионизации-фрагментации молекулярных анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , адсорбированных на поверхности дисперсного  $\text{SiO}_2$ , при возбуждении основной частотой импульсного лазера Nd:YAG ( $\lambda = 1.064$  мкм). Детально рассмотрена структура адсорбированных комплексов, процессы их образования при термоактивации поверхности, природа люминесцентных переходов в анионах  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Установлено, что возбуждение люминесценции является результатом рекомбинации фотоэлектронов и ионизированных хроматных ионов. Многофотонная ионизация ионов проходит в условиях трехфотонного резонанса. Резонансным уровнем является разрыхляющее состояние адсорбционного комплекса, образованного с участием кислородной вакансии поверхности  $\text{SiO}_2$ . Динамика процесса многофотонного возбуждения люминесценции включает автоионизацию в перевозбужденных состояниях, которая стимулируется межкомплексным электронным возмущением, фрагментацию хроматных анионов и отжиг поверхностных кислородных вакансий. Рассмотрены скоростные уравнения для трехфотонно-резонансной многофотонной ионизации. Получены сечения двух- и однофотонных переходов на нерезонансных ступенях многофотонного поглощения. Сделан вывод о большом значении нелинейной поляризуемости донорно-акцепторной адсорбционной связи в комплексах «хроматный анион-кислородная вакансия».

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы был достигнут значительный прогресс в развитии фотоионизационной лазерной спектроскопии молекул [1–3]. Это объясняется, во-первых, успехами в развитии лазерной техники, особенно эксимерных лазеров УФ- и ВУФ-диапазонов. Во-вторых, весьма эффективным оказалось сочетание метода резонансной лазерной фотоионизации молекул с масс-спектроскопической идентификацией образующихся фотоионов. Наибольший интерес для исследования процессов резонансной многофотонной ионизации с последующей фрагментацией представляют простые неорганические молекулы, так как для них достаточно хорошо изучена энергетическая структура электронных состояний, при этом некоторые из них поглощают в видимом диапазоне спектра, что устраняет ряд экспериментальных трудностей. Так, например, очень удобными объектами для таких исследований оказались молекулы  $\text{NO}_2$  [4, 5] и  $\text{NO}$  [6, 7]. Однако таких примеров можно привести немного. Более того, так как этот метод обычно используется в сочетании с масс-спектроскопической регистрацией, то исследуемые молекулы должны находиться в газообразном состоянии. Это обстоятельство выводит из рассмотрения лазерной фотоионизационной спектроскопии целый ряд неорганических

молекулярных ионов, получение которых в газообразном состоянии является проблематичным. С другой стороны, молекулярные ионы, такие как, например,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , могут быть легко зафиксированы на поверхности широкощелевых оксидов [8, 9]. Такие молекулярные ионы являются люминесцентными зондами и были использованы для оценок адсорбционной активности поверхности дисперсных веществ [10–12]. Так как энергия адсорбции для молекулярных ионов ( $\leq 1.0$  эВ) намного меньше их потенциала ионизации и ширины запрещенной зоны для оксидов ( $\sim 10$  эВ), то параметры многофотонной ионизации таких ионов будут соответствовать в грубом приближении газообразному состоянию. Отметим также, что необходимо учитывать и процессы фотоионизации в твердом теле, которые могут проходить с участием экситонов и локальных уровней примесей и дефектов решетки [13], а также резонансную фотоионизацию поглощающих центров на поверхности [14].

Недавно нами был предложен метод многофотонной лазерной фотоионизационной спектроскопии в одночастотном лазерном поле ( $\lambda = 1.064$  мкм) молекулярных ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , адсорбированных на поверхности дисперсного  $\text{SiO}_2$ , когда для идентификации процессов фотоионизации использовалась внутрицентровая люминесценция ионов, возбуждаемая в рекомбинационном процессе [15–17]. При этом интенсивности полос люминесценции, как и в случае масс-спектроскопической регистрации органических молекул [18], характеризуются степенными зависимостями от интенсивности возбуждающего излучения. Показатель степени может принимать значения 5–7 [15]. В данной работе приведены результаты по дальнейшему исследованию люминесцентных свойств адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{--CrO}_4^{2-}$  при возбуждении основной частотой импульсного лазера Nd:YAG ( $\lambda = 1.064$  мкм). Особое внимание будет уделено анализу мощностных (зависимость выхода люминесценции от плотности мощности лазерного излучения) и дозовых (зависимость выхода люминесценции от количества импульсов лазера) зависимостей. Для построения модели адсорбционных комплексов будут использованы результаты исследования спектров люминесценции указанной адсорбционной системы при УФ-возбуждении (третья и четвертая гармоники лазера Nd:YAG, соответственно  $\lambda = 0.3547, 0.266$  мкм), а также данные ИК- и КР-спектроскопии.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы для исследования были приготовлены по следующей методике. Дисперсный  $\text{SiO}_2$  (аэросил) с удельной поверхностью  $220 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  дегидратировали при 700 К в течение двух часов на воздухе. Адсорбция молекулярных ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  на дегидратированную поверхность проводилась из водного раствора соли  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Затем модифицированный сорбент дегидратировали на воздухе при температуре обработки  $T_{h.t.} = 350\text{--}1300$  К в течение двух часов и спрессовывали в таблетки при давлении  $4.0 \cdot 10^6 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ . По нашим оценкам поверхностная концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  составляла  $\leq 1.0 \text{ нм}^{-2}$ . Управляемый компьютером лазерный спектрометр был использован для измерения спектров люминесценции. В качестве источника возбуждения использовался импульсный лазер Nd:YAG с усилителем ( $\lambda = 1.064$  мкм,  $I = 10^5\text{--}2 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ,  $\tau = 20$  нс) и генераторами гармоник ( $\lambda = 0.3547$  мкм,  $I = 10^5\text{--}10^7 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $\lambda = 0.266$  мкм,  $I = 10^5\text{--}10^6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Для исследования кинетики затухания люминесценции использовался осциллограф С1-70. Спектры ИК-поглощения регистрировались с помощью спектрометров Specord M-80 и ЛАФС-1000, а спектры КР — с помощью спектрометра ДФС-24

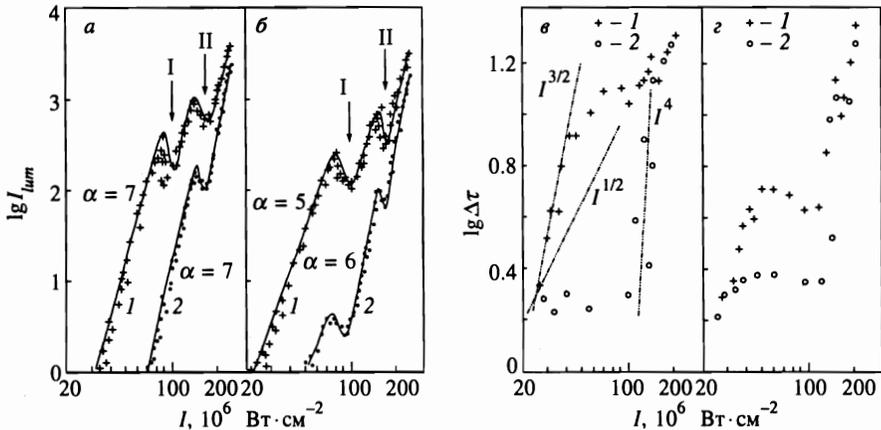


Рис. 1. Мощностные зависимости (а, б) и зависимости временного сдвига  $\Delta\tau$  (в, з) от интенсивности возбуждения ( $\lambda_{exc} = 1.064$  мкм) для полос люминесценции при 540 нм (а, в) и 640 нм (б, з) для образцов  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  ( $T_{h.t.} = 900$  К): 1 — исходный образец; 2 — после облучения ( $\lambda_{exc} = 1.064$  мкм,  $I = 5 \cdot 10^7 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) с дозой 100 импульсов

и лазера ЛГН-503 ( $\lambda = 0.5145$  мкм). Все измерения проведены при комнатной температуре ( $T = 300$  К) на воздухе.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Вначале мы рассмотрим люминесцентные свойства адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  при интенсивном лазерном ИК-возбуждении ( $\lambda = 1.064$  мкм). Для интерпретации этих результатов будут построены модели адсорбционных комплексов. Построение моделей основано на данных люминесцентной спектроскопии при УФ-возбуждении, спектроскопии ИК-поглощения и КР. Затем будет рассмотрена энергетическая структура адсорбционных комплексов и проведена систематизация излучательных электронных переходов. В рамках предложенных моделей будут интерпретированы экспериментальные результаты по многофотонной ионизации адсорбционных комплексов и затем, в последнем пункте, будут рассмотрены скоростные уравнения для такой системы и определены сечения двух- и однофотонных переходов для нерезонансных ступеней многофотонной ионизации.

#### 3.1. Люминесцентные свойства адсорбционной системы $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ при интенсивном лазерном ИК-возбуждении ( $\lambda = 1.064$ мкм)

Как было установлено ранее [15], наблюдаются две полосы излучения с максимумами при  $\sim 540$  и  $\sim 640$  нм в спектре люминесценции образцов  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  при интенсивном лазерном ИК-возбуждении. Полоса излучения с максимумом при 540 нм может быть возбуждена и для чистого дисперсного  $\text{SiO}_2$  [19]. Полоса же излучения с максимумом при 640 нм связана с электронным переходом в молекулярном ионе и может быть возбуждена также и УФ-излучением [8, 15]. Эти полосы характеризуются степенными зависимостями люминесцентного отклика системы от плотности мощности

возбуждающего излучения (мощностные зависимости) (рис. 1а, б, кривые 1). Показатели степени при этом равны  $\alpha_1 = 7 \pm 0.2$  и  $\alpha_2 = 5 \pm 0.2$  соответственно для полос с максимумами при 540 и 640 нм. Хорошо известно [3, 13], что вероятность  $\alpha$ -фотонной ионизации может быть представлена следующим образом:

$$W_i^{(\alpha)} = \sigma_i^{(\alpha)} I^\alpha, \quad (1)$$

где  $\sigma_i^{(\alpha)}$  — сечение  $\alpha$ -фотонной ионизации, а  $I$  — интенсивность лазерного излучения. Поэтому ранее мы предположили [15], что мощностные зависимости являются результатом многофотонного поглощения. Показатель степени при этом есть степень фотонности процесса. Отметим, что если бы указанный процесс не был связан с многофотонным поглощением, а определялся бы, например, лазерно-индуцированным нагревом поверхности с соответствующим процессом десорбции, то мощностные зависимости описывались бы экспоненциальной функцией [13]. В нашем же случае, во-первых, длина волны лазерного излучения попадает в область прозрачности подложки и отсутствия полос поглощения молекулярного иона. С учетом высокой чистоты используемых реагентов поглощением лазерного излучения неконтролируемыми примесями можно пренебречь. Следовательно, лазерно-индуцированный нагрев поверхности если и вносит некоторый вклад в процесс взаимодействия излучения с адсорбционной системой, не является доминирующим. Во-вторых, приведенная степенная зависимость наблюдается в достаточно широком интервале интенсивностей лазерного излучения, что исключает некорректность в ее идентификации. Такие же высокие степени фотонности наблюдались в случае масс-спектроскопической регистрации десорбируемых мощным лазерным излучением органических молекул [18]. Однако следует отметить, что показатель степени в таких экспериментах — величина довольно формальная, вовсе не являющаяся следствием реальных многофотонных процессов, а отражающая, в первую очередь, нагрев поверхностей лазерным излучением [20]. По достижении интенсивности лазерного излучения  $\sim 8 \cdot 10^7$  Вт·см<sup>-2</sup> интенсивность полос излучения выходит на плато (насыщение многофотонного перехода) и при дальнейшем увеличении интенсивности резко уменьшается, а затем снова нарастает. Однако теперь уже степени фотонности равны соответственно  $\alpha_1 = 7 \pm 0.2$  и  $\alpha_2 = 6 \pm 0.2$ . Таким образом, в мощностной зависимости формируется провал (рис. 1а, б), который связан с некоторым резким резонансным по интенсивности лазерного излучения уменьшением концентрации люминесцирующих центров. Затем ситуация повторяется, и в мощностной зависимости формируется второй провал (провалы отмечены на рис. 1а, б стрелками). Однако после него степень фотонности процессов равна  $\alpha_1 = \alpha_2 = 7 \pm 0.2$ . Необходимо отметить, что наблюдается также временная задержка  $\Delta\tau$  импульса люминесценции по отношению к импульсу лазерного возбуждения (рис. 1в, г), значение которой также зависит от плотности мощности лазерного излучения. Так как время послесвечения молекулярного иона SrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> при комнатной температуре меньше 20 нс, то люминесцентный отклик повторяет форму лазерного импульса, однако сдвигается по отношению к нему на величину  $\Delta\tau$ . Более того, в этой зависимости также наблюдаются провалы, положение которых соответствуют положению провалов в мощностных зависимостях. Как было установлено ранее [15], интенсивность полос люминесценции уменьшается с каждым последующим импульсом возбуждения (дозовые зависимости). Однако, когда интенсивность лазерного излучения соответствует положению провалов, темп «выгорания» полос люминесценции возрастает более чем в десять раз (рис. 2). Дозовые зависимо-

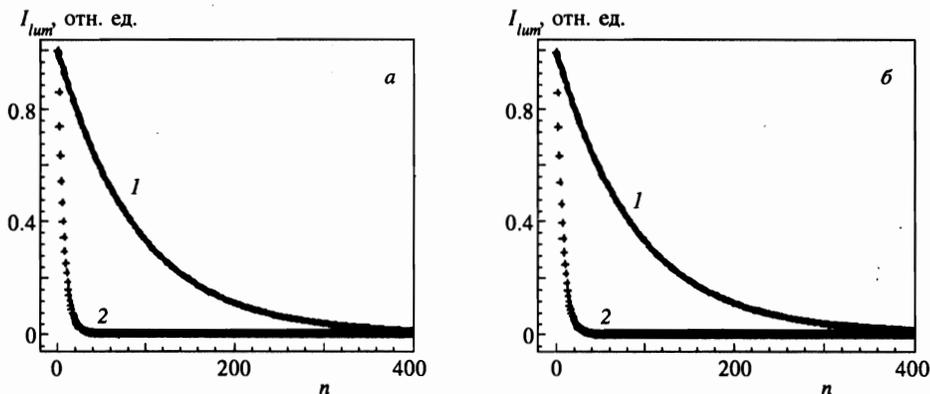


Рис. 2. Дозовые зависимости полос люминесценции при 540 нм (а) и 640 нм (б) для образцов  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  ( $T_{h.t.} = 900$  К),  $\lambda_{exc} = 1.064$  мкм,  $I = 5 \cdot 10^7$  (1) и  $9 \cdot 10^7$  (2) Вт·см $^{-2}$

сти могут быть хорошо описаны экспоненциальной функцией вида

$$I_{lum} = I_{lum}^{(0)} e^{-n/N}, \quad (2)$$

где  $I_{lum}^{(0)}$  — исходная интенсивность люминесценции,  $n$  — количество лазерных импульсов, параметр  $N$  характеризует темп выгорания полос люминесценции. Для чистых образцов  $\text{SiO}_2$  этот параметр составляет  $N = 3$  [15, 19]. Для адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  параметр  $N = 90$ , а когда интенсивность лазерного излучения соответствует положению провалов, параметр  $N = 6.5$ . Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о многофотонном поглощении интенсивного ИК-излучения в адсорбционной системе  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ , а также о сложной схеме релаксации энергии многофотонного возбуждения.

### 3.2. Модели адсорбционных комплексов для системы $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$

Дисперсный  $\text{SiO}_2$  является сложной гетерогенной системой, в состав поверхности которого входят собственные и примесные дефекты [21]. Поверхность исходного дисперсного диоксида кремния гидроксильрована (группы  $\equiv\text{Si-OH}$ ) с большим содержанием адсорбированных молекул воды. Группы  $\equiv\text{Si-OH}$  являются первичными центрами адсорбции воды, и многообразие вариантов адсорбционных комплексов обуславливает различные формы адсорбированной воды и, как результат, сложный вид спектров ИК-поглощения в области валентных колебаний групп  $\equiv\text{Si-OH}$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Структура поверхностного слоя при этом является функцией температуры обработки дисперсного кремнезема. Поэтому нами проводились исследования спектроскопических свойств модифицированных дисперсных материалов в зависимости от температуры их предварительной обработки ( $T_{h.t.}$ ).

Динамика изменения спектрально-люминесцентных свойств образцов  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  при УФ-возбуждении от температуры обработки приведена на рис. 3а. Для исходного образца в спектре люминесценции доминирует полоса люминесценции с максимумом при 510 нм. Повышение температуры предварительной обработки образцов приводит к появлению в спектре люминесценции полос с максимумами при  $\sim 620$  и  $\sim 690$  нм. Появление красной люминесценции является характерным признаком того, что хроматные

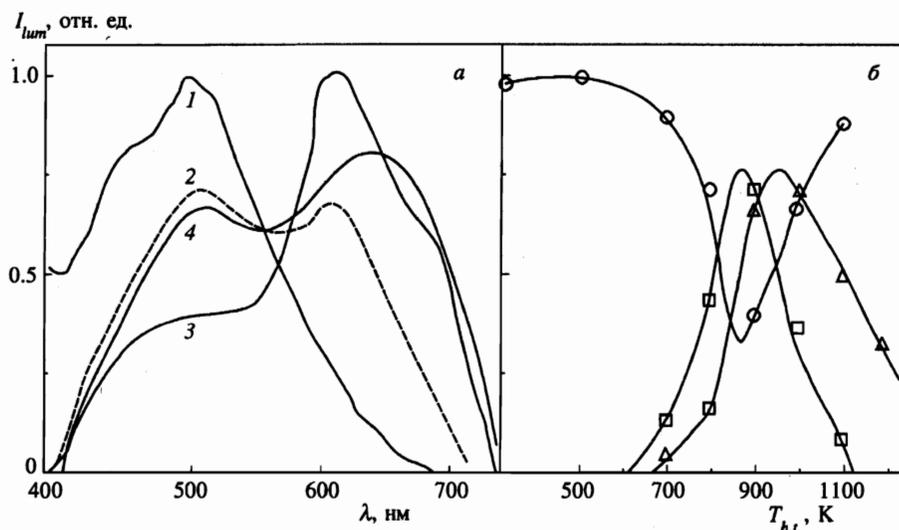


Рис. 3. а) Спектры люминесценции образцов  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  при  $\lambda_{exc} = 266$  нм;  $T_{h.t.} = 300$  (1), 800 (2), 900 (3), 1000 К (4). б) Зависимости интенсивностей полос люминесценции при 510 (о), 620 (□) и 690 нм (Δ) от  $T_{h.t.}$ .

ионы образуют комплексы с активными центрами поверхности, т. е. имеет место процесс термоактивации поверхности дисперсного  $\text{SiO}_2$ , в результате которого образуются адсорбированные комплексы. Так как молекулярные ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  являются селективными люминесцентными зондами (люминесцируют только при образовании адсорбционных комплексов на поверхности) [8], то возможность излучательных переходов в хроматном ионе необходимо связывать с понижением его локальной симметрии.

Зависимость интенсивности полос излучения с максимумами при 510, 620 и 690 нм приведена на рис. 3б. Следует отметить обратно пропорциональную зависимость интенсивностей полос излучения при 510 и 620 нм, что указывает на принадлежность этих полос к центрам люминесценции, которые взаимодействуют с одним и тем же активным центром поверхности. Уменьшение интенсивности полос излучения с максимумами при 620 и 690 нм при больших  $T_{h.t.}$  следует связывать с десорбцией молекулярного иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Интенсивность полос люминесценции пропорциональна концентрации адсорбционных комплексов, которая, в свою очередь, пропорциональна вероятности  $1 - W_{des}$ , где  $W_{des}$  — вероятность десорбции в единицу времени, которая определяется формулой Аррениуса:

$$\lg W_{des} = \lg \Omega - E/2.303RT_{h.t.}, \quad (3)$$

где  $\Omega$  — частотный фактор,  $E$  — энергия адсорбции  $\text{CrO}_4^{2-}$  на поверхности при абсолютной температуре  $T_{h.t.}$ ,  $R$  — газовая постоянная. Для адсорбционных комплексов I (полоса излучения при 620 нм) и II (полоса излучения при 690 нм) получены следующие значения энергий адсорбции и частотных факторов: соответственно  $E_I = -88.18$  кДж·моль $^{-1}$ ,  $\Omega_I = 6.39 \cdot 10^{-6}$  с $^{-1}$  и  $E_{II} = -39.03$  кДж·моль $^{-1}$ ,  $\Omega_{II} = 6.64 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$ . Отметим, что энергии адсорбции того же порядка, что и энергии адсорбции для различных форм адсорбированной воды и примерно в два раза меньше

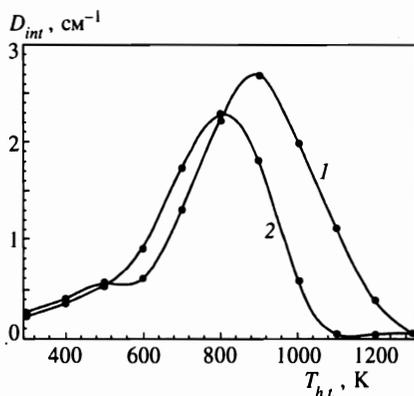


Рис. 4. Интегральная оптическая плотность  $D_{int}$  полосы ИК-поглощения при  $3748\text{ см}^{-1}$  для чистого дисперсного  $\text{SiO}_2$  (1) и адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  (2) в зависимости от температуры обработки  $T_{h.t.}$ .

энергии связи для групп  $\equiv\text{Si-OH}$  [21]. Следовательно, для образования химически связанных адсорбционных комплексов с участием ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  необходима термоактивация поверхности. До термоактивации поверхности ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  закреплены на поверхности с помощью слабых водородных связей (физсорбированная форма). Их структура и локальная симметрия практически не искажены и, следовательно, молекулярные ионы не излучают. Процесс термоактивации приводит к образованию на поверхности активных центров, с которыми ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  образуют химическую связь (хемосорбция ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). При этом локальная симметрия молекулярных ионов понижается по отношению к невозмущенному иону, что приводит к снятию запрета для излучательных электронных переходов.

Присутствие на поверхности физически сорбированных ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  сказывается также на эффективности процесса дегидроксилирования поверхности при термообработке, т. е. молекулярные ионы являются катализаторами процесса дегидроксилирования. На рис. 4 приведены зависимости интегральной интенсивности полосы ИК-поглощения с максимумом при  $3748\text{ см}^{-1}$  (свободная группа  $\equiv\text{Si-OH}$ ) от температуры предварительной термообработки для чистого  $\text{SiO}_2$  и адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ . Для чистого  $\text{SiO}_2$  процесс разрушения гидроксильного покрова начинает проявляться с  $T_{h.t.} = 900\text{ K}$  [22], в то время как для модифицированного сорбента начало этого процесса сдвинуто в область меньших температур на  $\sim 100\text{ K}$  (рис. 4, кривая 2).

Таким образом, ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  стимулируют процесс дегидроксилирования, и поэтому логично предположить, что они будут образовывать адсорбционный комплекс с продуктами реакции дегидроксилирования. Подтверждением того факта, что ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  образуют прочную химическую связь с поверхностными активными центрами, является проявление в спектре длинноволнового ИК-поглощения частот колебаний ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  как целого относительно поверхности дисперсного  $\text{SiO}_2$  (рис. 5). Частоты  $162$  и  $206\text{ см}^{-1}$  (отмечены стрелками) соответствуют таким колебаниям для адсорбционного комплекса I, что находится в хорошем согласии с низкотемпературными ( $4.2\text{ K}$ ) исследованиями спектров люминесценции, где проявлялась частота  $170\text{ см}^{-1}$  [8].

Для определения локальной симметрии ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в комплексах I и II нами также были проведены исследования спектров КР в области валентных колебаний молекулярных ионов (рис. 6). При этом выбирались образцы при тех  $T_{h.t.}$ , в которых, согласно рис. 3, доминируют адсорбционные комплексы типов I ( $T_{h.t.} = 900\text{ K}$ ) и II

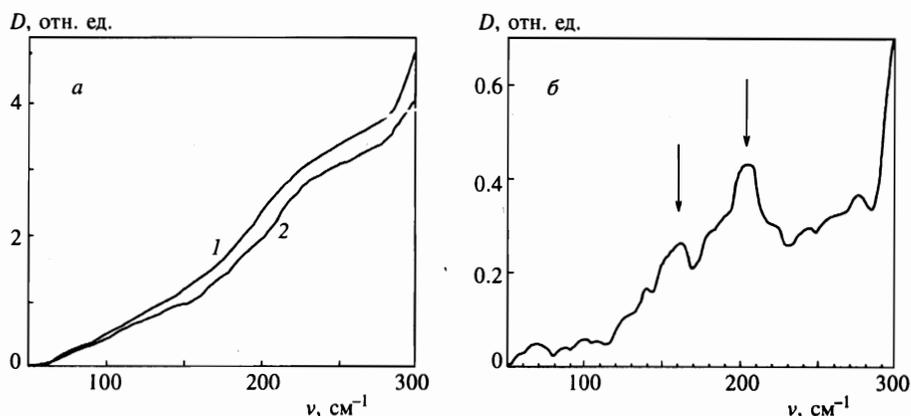


Рис. 5. а) Спектры ИК-поглощения для адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  (1) и чистого дисперсного  $\text{SiO}_2$  (2) ( $T_{h.t.} = 900$  К). б) Разность спектров 1 и 2

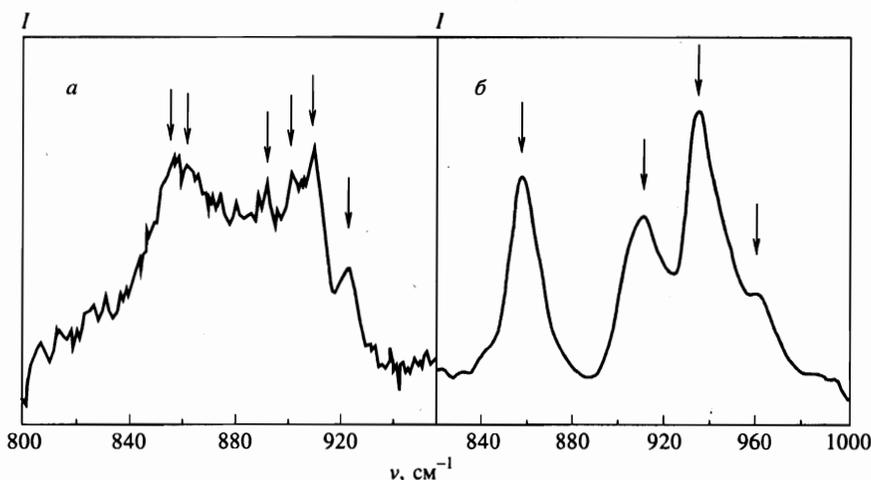


Рис. 6. Спектры КР для адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ : а —  $T_{h.t.} = 900$  К; б —  $T_{h.t.} = 1200$  К. Стрелки указывают положения колебательных пиков (см. табл. 1)

( $T_{h.t.} = 1200$  К). Идентификация структуры спектров КР, обусловленной образованием комплексов с понижением локальной симметрии ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  от  $T_d$  до  $C_{3v}$  и  $C_{2v}$ , проводилась по методике, описанной в [23]. Результаты идентификации приведены в табл. 1, согласно которым для образцов, приготовленных при  $T_{h.t.} = 900$  К, можно выделить два типа комплексов с локальной симметрией  $C_{3v}$ , а для образцов, приготовленных при  $T_{h.t.} = 1200$  К, — один тип комплексов с локальной симметрией  $C_{2v}$ . Будем обозначать теперь эти адсорбционные комплексы соответственно как  $C'_{3v}\text{-I}$ ,  $C''_{3v}\text{-I}$  и  $C_{2v}\text{-II}$ . Отметим, что эффективность примесного КР в случае образцов, приготовленных при  $T_{h.t.} = 900$  К, была достаточно низкой, что приводило к проявлению в спектре также колебательных частот матрицы  $\text{SiO}_2$ . Поэтому на рис. 5а приведена разность спектров

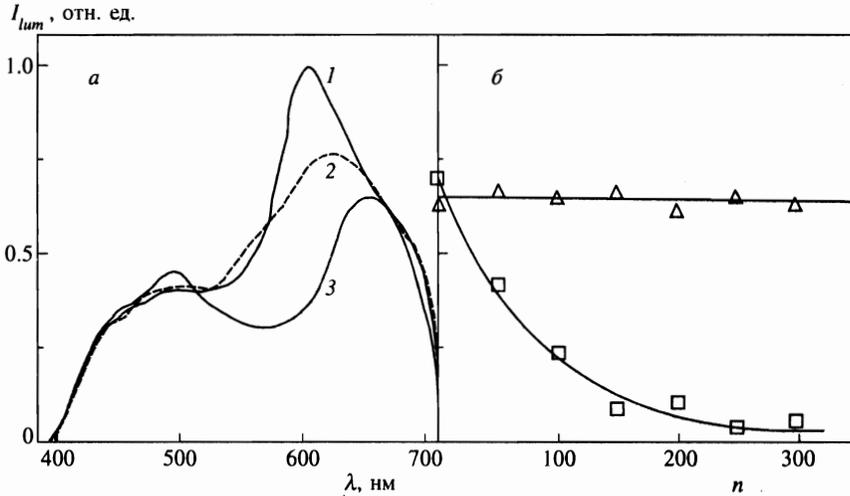


Рис. 7. а) Спектры люминесценции для адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  ( $T_{h.t.} = 900$  К) при  $\lambda_{exc} = 266$  нм в зависимости от дозы ИК-облучения ( $\lambda_{exc} = 1.064$  мкм,  $I = 5 \cdot 10^7$  Вт·см $^{-2}$ ); 1 — 0; 2 — 50; 3 — 300 импульсов. б) — Зависимости интенсивностей полос люминесценции при 620 (□) и 690 нм (Δ) от дозы ИК-облучения

КР для системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  и чистого  $\text{SiO}_2$ . В случае же образцов, приготовленных при  $T_{h.t.} = 1200$  К, эффективность примесного рассеяния была настолько высокой, что проводить учет КР матрицы  $\text{SiO}_2$  было не целесообразно.

Таблица 1

Положение  $\nu_i$  [см $^{-1}$ ] полос в спектрах КР и их интерпретация для адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$

Тип центра	Интерпретация	$T_{h.t.} = 900$ К	$T_{h.t.} = 1200$ К
$C'_{3v}$ -I	$\nu_1(A_1)$	855	—
	$\nu_3(A_1)$	900	—
	$\nu_3(E)$	922	—
$C''_{3v}$ -I	$\nu_1(A_1)$	861	—
	$\nu_3(A_1)$	908	—
	$\nu_3(E)$	891	—
$C_{2v}$ -II	$\nu_1(A_1)$	—	858
	$\nu_3(B_1)$	—	911
	$\nu_3(A_1)$	—	934
	$\nu_3(B_2)$	—	961

Влияние интенсивного ИК-излучения ( $\lambda = 1.064$  мкм) на люминесценцию адсорбционных комплексов при УФ-возбуждении было продемонстрировано в двухчастотном эксперименте (рис. 7а). Интенсивность люминесценции комплексов I ( $C'_{3v}$ -I,  $C''_{3v}$ -I) уменьшается с увеличением дозы ИК-излучения аналогично случаю одночастотного ИК-возбуждения (рис. 2б и 7б), при этом интенсивностью излучения от ИК-возбуждения можно было пренебречь, так как при УФ-возбуждении она была на порядок выше. Полоса же излучения с максимумом при 690 нм (комплекс II ( $C_{2v}$ -II)) не

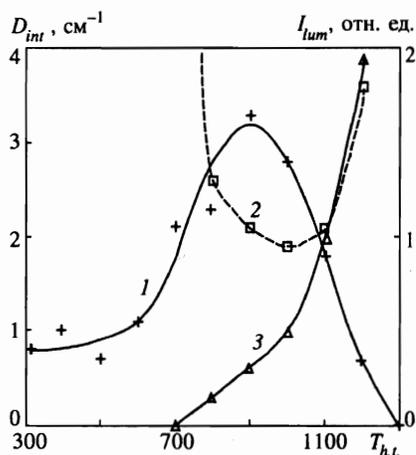


Рис. 8. Интегральная оптическая плотность полосы ИК-поглощения при  $3748 \text{ см}^{-1}$  (1), интенсивности полос люминесценции при 510 (2) и 680 нм (3) для чистого дисперсного  $\text{SiO}_2$  в зависимости от  $T_{h.t.}$ .

претерпевает заметных изменений при ИК-облучении (рис. 7б). Таким образом, ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  образуют на поверхности химически связанные адсорбционные комплексы с продуктами реакции дегидроксилирования. Образуются два типа комплексов с локальной симметрией  $C_{3v}$  ( $C'_{3v}$ -I и  $C''_{3v}$ -I) и один тип комплексов с локальной симметрией  $C_{2v}$  ( $C_{2v}$ -II).

В низкотемпературных исследованиях (4.2 К) люминесцентных свойств адсорбционных комплексов в системе  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  было установлено [8], что отчетливая электронно-колебательная структура спектров люминесценции характерна только для полосы излучения с максимумом при 620 нм, что связывалось с низкой степенью электрон-фононного взаимодействия в комплексе. С другой стороны, в экспериментах по изучению люминесцентных свойств примесных тетраэдрических молекулярных ионов в кристаллах было установлено [23], что минимальным значением электрон-фононного взаимодействия (в спектрах люминесценции проявляется отчетливая электронно-колебательная структура) характеризуются комплексы с максимально возможной локальной симметрией ионов ( $C_{3v}$ ). Следовательно, многофотонное поглощение в адсорбционной системе  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  обусловлено образованием адсорбционных комплексов с локальной симметрией  $C_{3v}$ .

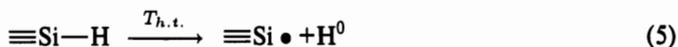
Как уже отмечалось, хроматные ионы образуют комплексы с продуктами реакции дегидратирования и дегидроксилирования. Рассмотрим более подробно процесс термоактивации поверхности при термообработке, основываясь на данных ИК- и люминесцентной спектроскопии для чистого и модифицированного дисперсного  $\text{SiO}_2$ . Как было показано выше (рис. 4), начиная с  $T_{h.t.} = 900 \text{ К}$  для чистого  $\text{SiO}_2$  и  $T_{h.t.} = 800 \text{ К}$  для системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ , концентрация поверхностных гидроксильных групп уменьшается. Для чистого  $\text{SiO}_2$  этот процесс сопровождается увеличением интенсивности полосы люминесценции с максимумом при 685 нм (рис. 8), которая является характерной для нестиковых атомов кислорода [24, 25]. Отметим, что полосы излучения с максимумами при 620 и 690 нм для адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  по своей интенсивности намного превышают интенсивность полосы люминесценции с максимумом при 685 нм для чистого  $\text{SiO}_2$ . Поэтому вкладом этой полосы излучения в случае примесной системы можно пренебречь. Антибатный характер увеличения интенсивности полосы люминесценции с максимумом при 685 нм для чистого  $\text{SiO}_2$  по отношению к интегральной интенсивности полосы ИК-поглощения, соответствующей свободным поверхностным

гидроксильным группам, свидетельствует о реализации следующего процесса:

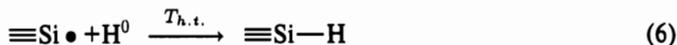


где три черточки обозначают тройную связь, черный кружок — неспаренный спин, а индекс сверху — зарядовое состояние атома.

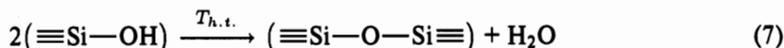
Полоса излучения с максимумом при 510 нм для системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  (рис. 3) проявляется также и в спектре люминесценции чистого  $\text{SiO}_2$  [19]. Немонотонная зависимость интенсивности этой полосы от  $T_{h.t.}$  приведена на рис. 8. Такая зависимость может быть объяснена в предположении, что полоса излучения с максимумом при 510 нм связана с центрами  $\equiv\text{Si}-\text{H}$ . Тогда ее уменьшение с ростом  $T_{h.t.}$  до 900 К является результатом реакции



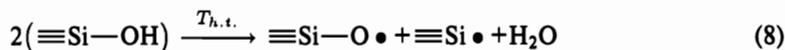
Однако, после того как концентрация атомарного водорода возрастает в результате реакции (4), возможен и обратный процесс:



С учетом этого становится понятным одновременный рост концентрации немостиновых атомов кислорода и центров  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  при  $T_{h.t.} \geq 1000$  К (рис. 8). Дегидроксилирование поверхности может проходить и по традиционному каналу [26]:



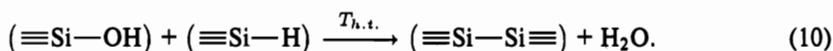
или



Разрушение же центров  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  может быть реализовано и в следующем процессе [27]:



где  $(\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv)$  есть кислородная вакансия. Согласно [28], для «мокрого» стеклообразного  $\text{SiO}_2$ , который наиболее близок по своим спектроскопическим характеристикам к дисперсному кремнезему, при термообработке выделяются молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, в первую очередь необходимо рассматривать процессы (7)–(9), а также комбинированную реакцию типа



Таким образом, дегидратация и дегидроксилирование поверхности при термообработке дисперсного  $\text{SiO}_2$  приводят к возникновению на ней центров с неспаренными спинами, а также кислородных вакансий, которые характеризуются высокой реакционной способностью [21]. Такие центры рассматриваются нами как активные в адсорбции ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Два электрона хроматного иона, которые определяют его зарядовое состояние, находятся на несвязывающей орбитали  $t_1$  [29]. Эта орбиталь совпадает по

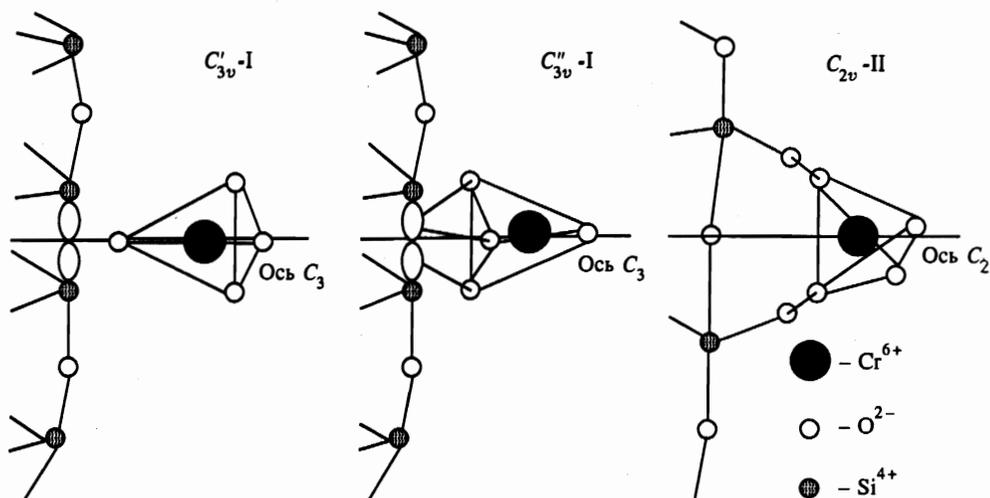


Рис. 9. Предполагаемые модели адсорбционных комплексов на поверхности дисперсного  $\text{SiO}_2$

энергии с атомной орбиталью атома кислорода (атомного типа,  $p_x$  или  $p_y$ ). Взаимодействие этих орбиталей с гибридными  $sp^3$ -орбиталями, формирующими кислородную вакансию, по нашему мнению, приводит к образованию адсорбционного комплекса с локальной симметрией  $C_{3v}$  молекулярного иона. Очевидно, что такие комплексы могут быть двух типов (рис. 9). Взаимодействие же орбиталей  $t_1$  иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  с орбиталями  $p_x$  или  $p_y$  двух немоستиковых атомов кислорода приводит к образованию комплекса с локальной симметрией  $C_{2v}$  иона. Отметим, что как в случае комплекса I ( $C_{3v}'$ -I), так и в случае комплекса II взаимодействующие орбитали характеризуются одинаковыми свойствами симметрии, что обуславливает их максимальное перекрытие и образование адсорбционной связи  $\pi$ -типа.

В рамках предложенных моделей адсорбционных комплексов становятся понятными особенности взаимодействия интенсивного лазерного ИК-излучения с адсорбционной системой  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ . Так, возбуждение люминесценции связано с процессами многофотонной ионизации молекулярных ионов и кислородных вакансий. «Выгорание» люминесценции обусловлено лазерным отжигом вакансий (восстановление связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), которые стабилизированы ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$ . При этом параметр  $N$  в формуле (2) характеризует уровень стабилизации вакансий. Характерные провалы в мощностных зависимостях, по нашему мнению, являются результатом фрагментации иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  при насыщении многофотонного перехода. Очевидно, что при интенсивности лазерного излучения, соответствующей положению провалов, темп «залечивания» кислородных вакансий должен резко возрастать, что и наблюдается в эксперименте. Тот факт, что имеются два провала, свидетельствует о существовании нескольких каналов фрагментации ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Отметим также, что при больших дозах лазерного облучения ( $\sim 400$  имп.) можно достигать полного отжига поверхностных вакансий, после чего в спектре люминесценции при интенсивном лазерном ИК-возбуждении наблюдается слабое широкополосное свечение, которое соотносится с процессом многофотонной генерации элементарных электронных возбуждений в частицах дисперсного кремнезема [30].

### 3.3. Энергетическая структура адсорбционных комплексов и природа излучательных электронных переходов

Люминесценция ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  обнаружена сравнительно недавно, поэтому прежде чем рассматривать особенности многофотонного поглощения в адсорбционной системе  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  и каналы релаксации энергии возбуждения, остановимся на энергетической структуре адсорбционных комплексов и природе излучательных переходов в них. Впервые низкотемпературную (4.2 К) люминесценцию хромовокислой соли  $\text{CaCrO}_4$  и примесной системы  $\text{KBr-K}_2\text{CrO}_4$  наблюдали в [31]. Слабоинтенсивные и бесструктурные полосы люминесценции при  $\sim 620$  и  $\sim 650$  нм с константами затухания  $\sim 100$  мкс и  $\sim 10$  мс соответственно для  $\text{CaCrO}_4$  и  $\text{KBr-K}_2\text{CrO}_4$  были отнесены к запрещенному по спину и симметрии электронному переходу  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$  в молекулярном ионе  $\text{CrO}_4^{2-}$  симметрии  $T_d$ . При этом соль  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и примесная система  $\text{MgO-K}_2\text{CrO}_4$  не люминесцировали. Для выяснения особенностей излучательной динамики в ионе  $\text{CrO}_4^{2-}$  были проведены исследования ряда неорганических кристаллов с примесью хроматных ионов. Как известно, молекулярные ионы в неорганических кристаллах являются удобными модельными системами для исследования спектров примесных центров, их взаимодействия с окружением [32]. Так, для примесной системы  $\text{CsCaCl}_3\text{-Na}_2\text{CrO}_4$  впервые удалось получить спектры люминесценции с отчетливой вибронной структурой [33, 34], а затем также для щелочно-галогидных кристаллов с примесью хромовокислых солей [23, 35].

Спектры люминесценции с вибронной структурой наблюдали также для комплексов  $\text{O}_3\text{CrO}^-$  и  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  в различных солях, где присутствовали анионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [36, 37], однако окончательная природа центров люминесценции не была установлена. Сравнительный анализ колебательных спектров примесных кристаллов и их излучательных характеристик [23, 38] позволил установить, что люминесценция обусловлена электронными переходами в ионах  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Более того, различия спектроскопических и кинетических характеристик для спектров люминесценции различных хромовокислых солей и примесных кристаллов находят свое логичное объяснение в рамках концепции, согласно которой молекулярный ион образуют несколько типов комплексов с примесными и собственными дефектами в кристаллах. Образование комплексов приводит к понижению локальной симметрии иона и, как уже отмечалось, снятию запрета для излучательных электронных переходов. Триpletная природа красной люминесценции для солей  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$  и водного раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  проверялась в экспериментах по оптически детектируемому магнитному резонансу [39] и в кинетических экспериментах [40]. Здесь мы приведем еще один экспериментальный факт, подтверждающий триpletную природу люминесцентных переходов в ионе  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Известно, что безызлучательные переходы между энергетическими состояниями различной мультиплетности обусловлены спин-орбитальным механизмом [41]. При этом за счет спиновой селективности релаксационных процессов распределение населенностей среди спиновых подуровней обычно отличается от бoльцмановского [42]. Указанная особенность триpletных состояний, очевидно, должна проявляться в процессах безызлучательной релаксации энергии возбуждения. На рис. 10 приведена температурная зависимость относительного квантового выхода люминесценции для адсорбционных комплексов типов  $C'_{3v}\text{-I}$ ,  $C''_{3v}\text{-I}$  и  $C_{2v}\text{-II}$ . Характерной особенностью таких температурных зависимостей является резкий спад интенсивности в интервале низких температур (4.2–15 К), затем стабилизация выхода и затем снова спад при более высо-

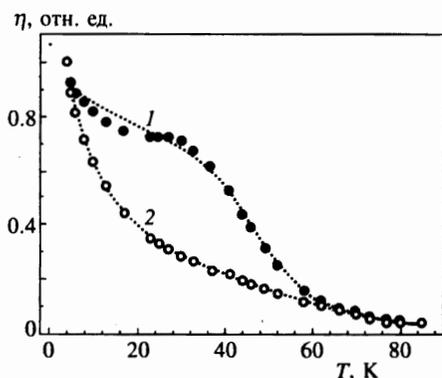


Рис. 10. Температурные зависимости квантового выхода при 620 (1) и 690 нм (2) для адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ ;  $\lambda_{\text{exc}} = 377$  нм

ких температурах. Низкотемпературный спад интенсивности люминесценции является результатом низкого активационного барьера для безызлучательных переходов, который логично связать со спин-решеточной релаксацией между спиновыми подуровнями триплетного состояния. Стабилизация выхода в интервале температур 15–30 К является результатом спиновой селективности релаксационных процессов. Отметим, что из-за низкой концентрации возбужденных центров, малости спин-орбитального взаимодействия и удаленности триплетных уровней от синглетных традиционные механизмы спин-фононной связи Валлера и Ван Флека несущественны.

Рассмотрим более детально излучательные и безызлучательные переходы в адсорбционных комплексах. Согласно теоретико-групповому рассмотрению [8], комплексы типа  $C'_{3v}$ -I и  $C''_{3v}$ -I характеризуются основной  $e^2$  и возбужденными  $e^1 2e^1$  и  $e^1 e^{*1}$  конфигурациями. Для основной конфигурации  $e^2$  были получены следующие типы симметрии волновых функций:  ${}^1A_1$ ,  ${}^1E$  и  ${}^3A_2$ . Для возбужденной конфигурации  $e^1 2e^1$ :  ${}^1A_1$ ,  ${}^1A_2$ ,  ${}^1E$ ,  ${}^3A_1$ ,  ${}^3A_2$ ,  ${}^3E$ . Возбужденная конфигурация  $e^1 e^{*1}$  не характеризуется равновесными состояниями, и поэтому типы симметрии для нее отсутствуют (соответствует переходу из связывающей  $e$ -орбитали на разрыхляющую  $e^*$ -орбиталь адсорбционного комплекса). Следовательно, самое низкое по энергии возбужденное состояние имеет орбитальную симметрию  $E$ . Типы симметрии полных волновых функций триплетных спиновых подуровней легко получаются, если учесть симметрию спиновых волновых функций ( $A_2, E$  [43]):  $A_1(z)$ ,  $E(x, y)$ , в скобках указана поляризация излучательных переходов. Поскольку спин-орбитальный оператор смешивает состояния одинаковой полной симметрии [44], то ближайшее синглетное состояние возбужденной конфигурации  ${}^1E$  будет взаимодействовать только с низшими спиновыми подуровнями  $E(x, y)$ . Этот факт обуславливает спиновую селективность как безызлучательных, так и излучательных интеркомбинационных переходов. Используя правила отбора для излучательных переходов [43], можно показать, что все три спиновых подуровня самого низкого по энергии возбужденного триплетного состояния должны быть активны для излучательных и безызлучательных переходов. Однако вероятность излучательных переходов  $E(x, y) \rightarrow {}^1A_1$  будет намного выше, чем переходов  $A_1(z) \rightarrow {}^1A_1$ , что, как уже отмечалось, связано со спиновой селективностью интеркомбинационных переходов. Следовательно, в релаксации энергии возбуждения низшего триплетного уровня будут участвовать два процесса. Один из них связан со спин-решеточной релаксацией и будет доминировать при низких температурах. Второй — традиционный процесс релаксации,

связанный с возбуждением фоновой подсистемы матрицы за счет электрон-фононного взаимодействия и проявляющийся при более высоких температурах.

Как известно [45], в однофононном прямом процессе зависимость скорости спин-решеточной релаксации от энергетического расщепления между спиновыми подуровнями  $|i\rangle$  и  $|j\rangle$  имеет вид

$$W_{ij} \sim \frac{(\hbar\omega_{ij})^3}{1 - \exp(-\hbar\omega_{ij}/k_B T)}, \quad (11)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура. Процесс релаксации, связанный с возбуждением фононов, традиционно учитывается формулой Мотта

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + a \exp(-E_A/k_B T)}, \quad (12)$$

где  $\eta_0$  — квантовый выход при  $T = 0$ ;  $a$  — частотный фактор,  $E_A$  — энергия активации. Следовательно, температурная зависимость относительного квантового выхода для такой системы может быть представлена в следующем виде:

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + a \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) + \frac{b(\hbar\omega_{ij})^3}{1 - \exp(-\hbar\omega_{ij}/k_B T)} \right]^{-1}, \quad (13)$$

где постоянные  $a$  и  $b$  задают вклады указанных двух процессов релаксации в общий релаксационный процесс.

Как видно из рис. 10, зависимость относительного квантового выхода от температуры может быть удовлетворительно аппроксимирована с помощью формулы (13). При этом для комплекса I  $E_A = 247 \text{ см}^{-1}$ ,  $\hbar\omega_{ij} = 2.6 \text{ см}^{-1}$ , а для комплекса II  $E_A = 279 \text{ см}^{-1}$ ,  $\hbar\omega_{ij} = 5.0 \text{ см}^{-1}$ . Сравнивая полученные значения  $E_A$  с теоретически рассчитанным спектром плотности фононных состояний в кварцевом стекле [46], можно констатировать, что для комплекса I активационный барьер для безызлучательных переходов связан с возбуждением вибраций кремния, а для комплекса II — с изгибаниями немостикового атома кислорода.

Для интерпретации малых значений  $\hbar\omega_{ij}$  может быть использована теория спин-решеточной релаксации в локальных триплетно-возбужденных центрах органических кристаллов [47–49]. Согласно этой теории, за спин-решеточную релаксацию ответственны смешанные поступательно-вращательные движения молекул, индуцированные акустическими фононами. В нашем же случае, когда низшие компоненты триплета являются компонентами вырожденного состояния,  $E(x, y)$ , термическая активация компоненты  $|y\rangle$  будет приводить к повороту иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  на  $90^\circ$  (орбитали  $x$  и  $y$  ортогональны), в то время как в целом комплекс имеет симметрию  $C_{3v}$  (комплекс переходит сам в себя при повороте вокруг оси  $C_3(z)$  на  $60^\circ$ ), т. е. термическое заселение компоненты  $|y\rangle$  будет приводить к модуляции тонкой структуры уровней и к переходам между магнитными подуровнями с испусканием резонансных фононов.

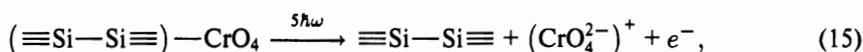
Таким образом, приведенные в этом разделе экспериментальные результаты находят свое объяснение с позиций триплетной природы самого низкого возбужденного электронного состояния иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Отметим, что ранее исследования триплетных возбуждений проводились исключительно для чистых и примесных молекулярных кристаллов [50]. Поэтому приведенные результаты расширяют круг объектов, пригодных для таких исследований.

### 3.4. Особенности многофотонного поглощения в адсорбционной системе $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ и каналы релаксации энергии возбуждения

Анализ экспериментальных результатов позволяет утверждать, что люминесцентный отклик системы является результатом рекомбинации между фотоэлектроном и ионизированным хроматным ионом (полоса излучения при 640 нм) и ионизированной кислородной вакансией (полоса люминесценции при 540 нм). В общем случае интенсивность люминесценции может быть представлена как

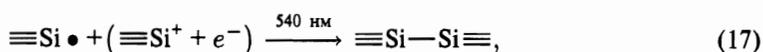
$$I_{lum} = N_s W_i^{(\gamma)} \tau_i^{-1} \int_{\omega} I_{lum}(\omega) d\omega, \quad (14)$$

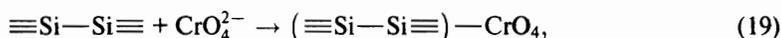
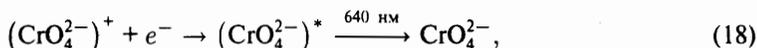
где  $N_s$  — концентрация адсорбционных комплексов,  $\tau_i^{-1}$  — вероятность захвата фотоэлектрона на ионизированный центр,  $I_{lum}(\omega)$  — интенсивность собственной люминесценции иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ , возбуждаемой в рекомбинационном процессе. Тогда возбуждение люминесценции может быть представлено в следующей форме:



Здесь мы учли факт, что молекулярные ионы формируют сильнополярную адсорбционную связь  $\pi$ -типа, и два электрона несвязывающей молекулярной орбитали  $t_1$ , формирующие эту связь, принимают также участие в поглощении излучения [8]. При этом разрыхляющая компонента  $\pi$ -связи расположена по энергии на  $\sim 3.5$  эВ выше связывающей компоненты [8]. Суммарная энергия трех квантов лазерного излучения составляет также  $\sim 3.5$  эВ. Поэтому мы предполагаем, что процесс многофотонного поглощения с последующей ионизацией протекает в условиях возбуждения трехфотонного резонанса. При этом в качестве резонансного уровня выступает разрыхляющее состояние адсорбционного комплекса. Наличие этого разрыхляющего состояния, по нашему мнению, является определяющим фактором для процесса многофотонной ионизации. Поэтому десорбированные молекулярные ионы, а также ионы, которые входят в комплекс II, не принимают участия в многофотонном поглощении. Отметим также, что согласно [51] полоса поглощения при 7.6 эВ для высокочистых кварцевых стекол, которые по своим свойствам наиболее близки к дегидратированному дисперсному кремнезему, обусловлена связями  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ . В нашем случае суммарная энергия семифотонного поглощения составляет  $\sim 8.15$  эВ. Следовательно, этот факт подтверждает предложенную схему возбуждения люминесценции. Теперь становится понятным, что отжиг поверхностных кислородных вакансий (восстановление мостиковых связей кремний-кислород-кремний) возможен только при реализации процессов (15), (16). Отметим также, что двухфотонная ионизация кислородных вакансий при возбуждении эксимерным лазером наблюдалась ранее [51–55].

Люминесцентный отклик адсорбционной системы может быть представлен как результат следующих процессов:

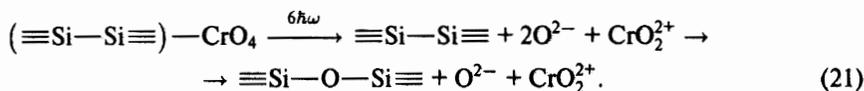
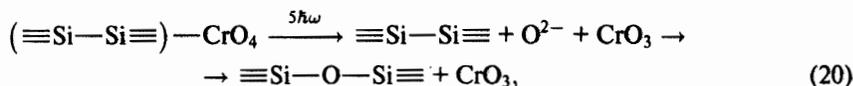




где звездочка обозначает возбужденное состояние. Как уже отмечалось, для образования адсорбционного комплекса необходима термоактивация поверхности дисперсного диоксида кремния. В результате многофотонной ионизации комплексы I разрушаются с образованием фотоионов и фотоэлектронов. При этом фотоионы удерживаются на поверхности с помощью более слабых водородных связей, т. е. многофотонное поглощение приводит к изменению типа взаимодействия молекулярного иона с поверхностью дисперсного оксида. Фиксирование фотоиона на поверхности увеличивает вероятность его рекомбинации с фотоэлектроном с последующим возбуждением и высвечиванием, после чего адсорбционная связь в комплексе I восстанавливается. Описанные процессы являются главной отличительной особенностью многофотонной ионизации молекулярных ионов, адсорбированных на поверхности широкощелевых дисперсных материалов, в сравнении с многофотонной ионизацией в газообразном состоянии.

Обратимся теперь к анализу провалов в мощностных зависимостях. Как уже отмечалось, эти провалы являются результатом резкого увеличения вероятности отжига поверхностных кислородных вакансий. По нашему мнению, этот процесс обусловлен фрагментацией ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  при насыщении многофотонного перехода. При этом концентрация люминесцирующих центров уменьшается, потому что только ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ , которые связаны с поверхностью адсорбционного комплекса, могут люминесцировать и принимать участие в многофотонном поглощении. Однако при уменьшении концентрации комплексов I фотоэлектрон может поглотить дополнительный квант лазерного поля. Этот факт может быть объяснен в рамках следующей модели.

Фотоэлектрон переходит в перевозбужденное состояние при многофотонном поглощении. Имеются два канала релаксации энергии возбуждения в этом перевозбужденном состоянии — автоионизация и фрагментация. Как известно [54], перевозбужденные состояния характеризуются электронными орбиталями больших размеров ( $\sim 10$  нм). Поэтому мы предполагаем, что взаимодействие между этими орбиталями для системы адсорбционных комплексов приводит к их взаимному возмущению, что стимулирует автоионизацию. Следовательно, процесс ионизации является результатом многофотонного поглощения и электронного возмущения между комплексами в их перевозбужденных состояниях. Поэтому, когда концентрация люминесцирующих центров уменьшается, параметр межкомплексного электронного возмущения становится недостаточным для стимуляции автоионизации, и интенсивность соответствующего люминесцентного отклика системы уменьшается. Однако при этом фотоэлектрон может перейти на следующее, более высокое по энергии, перевозбужденное состояние с поглощением дополнительного кванта (увеличение размеров электронной орбитали), где параметр межкомплексного электронного возмущения будет достаточным для стимуляции автоионизации. Эта модель объясняет увеличение степени фотонности процессов на единицу после каждого провала в мощностной зависимости. Схема многофотонного возбуждения люминесценции при фрагментации молекулярного иона может быть представлена следующим образом:



Очевидно, что люминесцентный отклик системы зависит от времени жизни фотоэлектрона в зоне проводимости. Это время может быть представлено как [55]

$$\Delta\tau = (v\sigma_t n_s)^{-1}, \quad (22)$$

где  $v$  — скорость фотоэлектрона,  $\sigma_t$  — сечение захвата фотоэлектрона на ионизированный центр,  $n_s$  — концентрация ионизированных центров. Для газокинетического случая, который является хорошим приближением для такой системы, сечение захвата определяется как

$$\sigma_t = \pi R_0^2, \quad (23)$$

где  $R_0$  — радиус взаимодействия ионизированного центра на поверхности и фотоэлектрона, который обычно находят из равенства кинетической энергии свободного электрона и потенциальной энергии его взаимодействия с ионизированным центром:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{R_0}, \quad (24)$$

где  $m$  и  $e$  — масса и заряд электрона. Тогда из формул (23) и (24) можно получить

$$\sigma_t = \pi \left( \frac{2e^2}{mv^2} \right)^2, \quad (25)$$

и, следовательно,

$$\Delta\tau = \frac{m^2 v^3}{4\pi n_s e^4} \propto v^3. \quad (26)$$

Скорость фотоэлектрона может быть представлена как сумма:

$$v^2 = v_0^2 + \frac{2}{m} \mathcal{E}_{max}, \quad (27)$$

где  $v_0$  — начальная скорость фотоэлектрона после фотоионизации. Эта скорость не зависит от интенсивности лазерного излучения и определяется только параметрами фотоионизированной системы [3]:

$$v_0^2 = \frac{2}{m} [k\hbar\omega - E_{ion} - (I_i - E_{res})], \quad (28)$$

где  $I_i$  — потенциал ионизации,  $E_{res}$  — энергия резонансного возбужденного состояния,  $E_{ion}$  — колебательная энергия ионного состояния,  $\hbar\omega$  — энергия лазерного кванта,

$k = 2$  — количество лазерных квантов, необходимое для ионизации из резонансного состояния. В формуле (27)  $\mathcal{E}_{max}$  — максимальная энергия разогрева электрона лазерным излучением [56]:

$$\mathcal{E}_{max} \approx \frac{M}{m} \frac{I \lambda^2 r_e}{2\pi c} \propto I, \quad (29)$$

где  $r_e$  — классический радиус электрона,  $\lambda$  — длина волны лазерного излучения интенсивности  $I$ ,  $M$  — масса иона или регулярных атомов поверхности и  $c$  — скорость света. Тогда из формул (26) и (27) можем получить

$$\Delta\tau \propto \left( v_0^2 + \frac{2}{m} \mathcal{E}_{max} \right)^{3/2}. \quad (30)$$

Хорошо известно [54], что для колебательно автоионизированных фотоэлектронов  $v_0 \sim 0$ . Поэтому  $v_0^2 \ll 2\mathcal{E}_{max}/m$ , и формулу (30) можно переписать в следующей форме:

$$\Delta\tau = \Delta\tau_1 + \Delta\tau_2, \quad (31)$$

где

$$\Delta\tau_1 \propto \left( \frac{2}{m} \mathcal{E}_{max} \right)^{3/2} \propto I^{3/2}, \quad (32)$$

$$\Delta\tau_2 \propto \frac{3}{2} v_0^2 \left( \frac{2}{m} \mathcal{E}_{max} \right)^{1/2} \propto I^{1/2}. \quad (33)$$

Отметим, что формула (32) наиболее точно описывает зависимость временной задержки люминесцентного отклика адсорбционной системы от интенсивности лазерного излучения (рис. 1а), что подтверждает правомочность использования условия  $v_0 = 0$ . Однако после первого провала значение временной задержки также возрастает как степенная функция, но при этом показатель степени равен  $\sim 4$ . Мы предполагаем, что это есть результат нелинейной зависимости  $\mathcal{E}_{max}$  от интенсивности лазерного излучения, которая возможна при сильном нагреве свободных электронов в лазерном поле [56].

### 3.5. Скоростные уравнения для многофотонной резонансной ионизации адсорбционных комплексов

В данном разделе мы рассмотрим скоростные уравнения для пяти–семифотонной ионизации комплексов I, возбуждаемых в условиях трехфотонного резонанса. Как уже отмечалось, многофотонное поглощение лазерного излучения может переводить систему адсорбционных комплексов в целый ряд перевозбужденных состояний, в которых комплексы могут автоионизоваться, диссоциировать либо поглотить дополнительный лазерный квант. Следовательно, ионизация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  с последующим их возбуждением в рекомбинационном процессе и излучением будет зависеть от скорости безызлучательной релаксации резонансного состояния, а также от скорости фрагментации молекулярных ионов в перевозбужденных состояниях. Минимальное число лазерных квантов, необходимое для фотоионизации молекулярных ионов, равно пяти. Поэтому

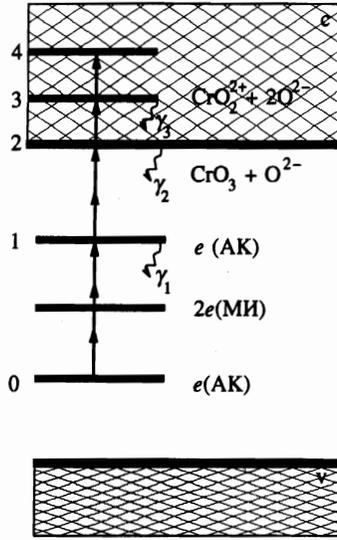


Рис. 11. Схема энергетических уровней для адсорбционной системы  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$  и наблюдаемые процессы многофотонной ионизации-фрагментации (АК — адсорбционный комплекс, МИ — молекулярный ион)

предполагаем, что резонансный уровень 1 (рис. 11) заселяется из основного состояния 0 со скоростью  $\sigma_1^{(3)}I^3$  и ионизируется со скоростью  $\sigma_2^{(2)}I^2$ . Безызлучательная релаксация резонансного состояния со скоростью  $\gamma_1$  эффективно уменьшает населенность этого уровня, так как он обусловлен разрыхляющей орбиталью адсорбционного комплекса, для которой характерны безактивационные безызлучательные процессы. В случае шестифотонной ионизации (переход в следующее перевозбужденное состояние со скоростью  $\sigma_3^{(3)}I$ ) состояние, возбуждаемое в пятифотонном процессе выполняет роль резонансного. Скорость релаксации  $\gamma_2$  этого состояния является суммарной постоянной, характеризующей все механизмы потерь, включая диссоциацию. Для семифотонного процесса (переход в следующее перевозбужденное состояние со скоростью  $\sigma_4^{(1)}I$ ) имеются три резонансных уровня: разрыхляющее состояние адсорбционного комплекса и два перевозбужденных состояния со скоростями релаксации соответственно  $\gamma_1$  и  $\gamma_2, \gamma_3$ . Таким образом, для описания особенностей изменения интенсивности люминесценции иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  от плотности мощности лазерного излучения будем моделировать процесс как семифотонную ионизацию с тремя промежуточными состояниями, из которых одно — разрыхляющее состояние адсорбционного комплекса, а два других — перевозбужденные состояния молекулярного иона. Нестационарное поведение системы описывается системой уравнений

$$\frac{dN_0(t)}{dt} = \sigma_1^{(3)}I^3 [N_1(t) - N_0(t)],$$

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \sigma_1^{(3)}I^3 [N_0(t) - N_1(t)] - \sigma_2^{(2)}I^2 N_1(t) - \gamma_1 N_1(t),$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \sigma_2^{(2)} I^2 [N_1(t) - N_2(t)] - \sigma_3^{(1)} I N_2(t) - \gamma_2 N_2(t), \quad (34)$$

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = \sigma_3^{(1)} I [N_2(t) - N_3(t)] - \sigma_4^{(1)} I N_3(t) - \gamma_3 N_3(t),$$

$$\frac{dN_4(t)}{dt} = \sigma_4^{(1)} I N_3(t),$$

где  $N_n(t)$  — населенности соответствующих уровней (рис. 11). В случае пятифотонной ионизации эта система уравнений упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{dN_0(t)}{dt} &= \sigma_1^{(3)} I^3 [N_1(t) - N_0(t)], \\ \frac{dN_1(t)}{dt} &= \sigma_1^{(3)} I^3 [N_0(t) - N_1(t)] - \sigma_2^{(2)} I^2 N_1(t) - \gamma_1 N_1(t), \\ \frac{dN_2(t)}{dt} &= \sigma_2^{(2)} I^2 N_1(t), \end{aligned} \quad (35)$$

где  $N_2(t)$  — количество ионизированных хроматных ионов в процессе пятифотонной ионизации. Время жизни адсорбционного комплекса на резонансном уровне, который является его разрыхляющим состоянием, будет порядка времени колебательной релаксаций. Следовательно,  $\gamma_1 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что согласно [53] позволяет предположить квазистационарное изменение населенности резонансного уровня ( $dN_1(t)/dt = 0$ ). Решением системы уравнений (35) будет

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \frac{\sigma_1^{(3)} \sigma_2^{(2)} I^5 N_0(t)}{\sigma_1^{(3)} I^3 + \sigma_2^{(2)} I^2 + \gamma_1}. \quad (36)$$

В отсутствие насыщения двух- и трехфотонных переходов с учетом того, что типичные сечения таких переходов составляют соответственно  $\sim 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с}$  и  $\sim 10^{-82} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^2$  [3], а интенсивность лазерного излучения  $\sim 10^{27} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , можно положить, что  $\sigma_1^{(3)} I^3 \ll \gamma_1$  и  $\sigma_2^{(2)} I^2 \ll \gamma_1$ . Тогда количество ионизированных хроматных ионов за время лазерного импульса при пятифотонной ионизации будет определяться формулой

$$N_2 = \int_0^{\tau_p} \frac{\sigma_1^{(3)} \sigma_2^{(2)} I^5 N_0 dt}{\gamma_1} = \sigma_1^{(3)} \sigma_2^{(2)} I^5 N_0 \frac{\tau_p}{\gamma_1}. \quad (37)$$

Однако, как уже отмечалось, по достижении интенсивности лазерного излучения  $\sim 8 \cdot 10^7 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  процесс пятифотонной ионизации насыщается, что, по нашему мнению, связано с насыщением второй ступени ( $\sigma_1^{(3)} I^3 \ll \sigma_2^{(2)} I^2$  и  $\gamma_1 \ll \sigma_2^{(2)} I^2$ ), так как насыщение первой ступени невозможно из-за разрыхляющей природы резонансного уровня. С учетом этого обстоятельства формула (36) может быть переписана в следующем виде:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \sigma_1^{(3)} I^3 N_0(t), \quad (38)$$

и, следовательно,

$$N_2 = \sigma_1^{(3)} I^3 N_0 \tau_p. \quad (39)$$

Насыщение второй ступени имеет место при переходе от (37) к (39) в точке с интенсивностью  $I_{sat(1)}^2 = \gamma_1 / \sigma_2^{(2)}$ , где  $I_{sat(1)}$  — интенсивность лазерного излучения перед первым провалом в мощностной зависимости. Отсюда может быть определено сечение двухфотонной ионизации с резонансного уровня адсорбционного комплекса:

$$\sigma_2^{(2)} = \frac{\gamma_1}{I_{sat(1)}^2}. \quad (40)$$

Рассуждая аналогичным образом и используя общую систему скоростных уравнений (34), можно получить формулы для количества ионизированных молекулярных ионов в случае шести- и семифотонной ионизации. В отсутствие насыщения переходов соответственно имеем

$$N_3 = \sigma_1^{(3)} \sigma_2^{(2)} \sigma_3^{(1)} I^6 N_0 \frac{\tau_p}{\gamma_1 \gamma_2}, \quad (41)$$

$$N_4 = \sigma_1^{(3)} \sigma_2^{(2)} \sigma_3^{(1)} \sigma_4^{(1)} I^7 N_0 \frac{\tau_p}{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3}. \quad (42)$$

При получении (41) и (42) предполагались высокие скорости безызлучательной дезактивации теперь уже резонансных уровней 2 (для случая шестифотонной ионизации) и 2, 3 (для случая семифотонной ионизации) за счет возможности быстрой диссоциации. Насыщение многофотонных переходов для этих случаев определяется насыщением последних ступеней возбуждения, так как они обусловлены однофотонными переходами. Следовательно, в случае насыщения формулы (41) и (42) преобразуются к следующему виду:

$$N_3 = \sigma_1^{(3)} \sigma_2^{(2)} I^5 N_0 \frac{\tau_p}{\gamma_1}, \quad (43)$$

$$N_4 = \sigma_1^{(3)} \sigma_2^{(2)} \sigma_3^{(1)} I^6 N_0 \frac{\tau_p}{\gamma_1 \gamma_2}, \quad (44)$$

который эквивалентен случаям соответственно пяти- и шестифотонной ионизации в отсутствие насыщения. Как и в случае пятифотонной ионизации, насыщение последних ступеней для шести- и семифотонной ионизации имеет место при переходах от (41) к (43) и (42) к (44) в точках с интенсивностями соответственно  $I_{sat(2)} = \gamma_2 / \sigma_3^{(1)}$  и  $I_{sat(3)} = \gamma_3 / \sigma_4^{(1)}$ , где  $I_{sat(2)}$  и  $I_{sat(3)}$  — интенсивности лазерного излучения перед вторым провалом и при максимальном значении плотности мощности, при котором, по нашему мнению, начинается процесс насыщения для четвертой ступени возбуждения. Для сечений однофотонных переходов получаем

$$\sigma_3^{(1)} = \gamma_2 / I_{sat(2)}, \quad (45)$$

$$\sigma_4^{(1)} = \gamma_3 / I_{sat(3)}. \quad (46)$$

Отметим, что так как интенсивность люминесценции пропорциональна количеству ионизированных молекулярных ионов, формулы (37) и (41), (42) описывают зависимость интенсивности люминесцентного отклика от плотности мощности лазерного излучения в случаях соответственно пяти-, шести- и семифотонной ионизации. Используя формулы (40), (45) и (46), проведем оценки сечений многофотонной ионизации на

Таблица 2

Номер насыщения в мощностной зависимости ( $N_s$ ), соответствующая интенсивность лазерного излучения ( $I_{sat(N_s)}$ ) и сечения  $\sigma$  для двухфотонного и однофотонных переходов

$N_s$	$I_{sat(N_s)}$	$\sigma_2^{(2)}$ , $\text{см}^4 \cdot \text{с}$	$\sigma_3^{(1)}$ , $\text{см}^2$	$\sigma_4^{(1)}$ , $\text{см}^2$
1	$7.5 \cdot 10^7$	$7.1 \cdot 10^{-41}$	—	—
2	$1.4 \cdot 10^8$	—	$10^{-18} - 10^{-19}$	—
3	$2.4 \cdot 10^8$	—	—	$10^{-18} - 10^{-19}$

нерезонансных ступенях. Так как эффективность процессов фотоионизации в данном случае определяется скоростями релаксации промежуточных резонансных уровней, то корректность оценок будет зависеть от выбора соответствующих значений  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ . Как уже отмечалось, величину  $\gamma_1$  можно положить равной скорости колебательной релаксации,  $\gamma_1 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . В качестве оценки для  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  можно использовать некоторое среднее значение скорости диссоциации в инфракрасном лазерном поле для молекул  $\text{OsO}_4$  и  $\text{SF}_6$ :  $\sim 10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$  [57]. Результаты оценок приведены в табл. 2.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

В данном эксперименте по многофотонной ионизации основной переменной при настройке лазера в резонанс служит интенсивность излучения. При этом в случае пятифотонной ионизации имеет место процесс в одночастотном поле с одной резонансной ступенью и двухфотонным возбуждением на второй нерезонансной ступени. В случае шестифотонной ионизации — это процесс с двумя резонансными ступенями (соответственно три и два кванта) и однофотонным возбуждением на третьей нерезонансной ступени. В случае же семифотонной ионизации имеются три резонансные ступени (соответственно три, два и один квант) и однофотонное возбуждение на четвертой нерезонансной ступени. Следует отметить, что резонансность второй и третьей ступеней возбуждения в случае шести- и семифотонной ионизации является условной, так как энергетические уровни перевозбужденных состояний задаются энергией лазерного кванта. Однако, как было отмечено, перевозбужденные состояния характеризуются суммарной постоянной скорости релаксации, включающей диссоциацию молекулярных ионов в этих состояниях, т.е. имеется некоторое время жизни молекулярных ионов в перевозбужденных состояниях, и поэтому их можно рассматривать, в общем смысле, как некоторые реальные резонансные уровни в процессе многофотонного поглощения с последующей ионизацией.

Отметим, что такого типа адсорбционные системы являются уникальными для фотоионизационной спектроскопии, так как многофотонная ионизация молекулярных ионов проходит за счет сильнополярной донорно-акцепторной адсорбционной связи  $\pi$ -типа, разрыхляющее состояние которой выполняет функцию резонансного уровня. Так как резонансное состояние по своей сути является электронно-колебательным (боль-

шой ширины), снимаются жесткие требования к селективности многоступенчатой фотоионизации. Поэтому такие многофотонные процессы детектируются в одночастотном лазерном поле. В этом смысле должен был бы наблюдаться и процесс трехфотонного возбуждения люминесценции для адсорбционных комплексов I, которая бы не «выиграла» и совпадала по своим параметрам с люминесценцией при возбуждении третьей гармоникой лазера Nd:YAG. Однако вероятность излучательных переходов в таком случае будет определяться спецификой каналов релаксации энергии с резонансного уровня. Так, например, когда безызлучательная релаксация проходит без взаимодействия с возбужденными валентными уровнями молекулярных ионов (соответствующие адиабатические потенциалы не пересекаются), вероятность излучательных переходов будет низкой и наоборот. Эти процессы требуют детального рассмотрения, что выходит за рамки настоящей работы.

Как отмечалось во Введении, получение ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в газообразном состоянии проблематично, и поэтому для них отсутствует какая-либо информация о потенциале ионизации. Из наших экспериментов следует, что потенциал ионизации для таких ионов должен быть  $\leq 5\hbar\omega = 5.8$  эВ. Следовательно, данный метод может быть использован для оценок потенциала ионизации иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Проведенные оценки сечений поглощения однофотонных переходов на нерезонансных ступенях многофотонного поглощения, несмотря на их приближенный характер, показывают, что значения сечений соответствуют типичным значениям для однофотонных переходов. В случае же двухфотонных переходов полученное значение сечения поглощения значительно превышает типичные значения. Это обстоятельство обуславливает высокую вероятность многофотонных переходов в адсорбционной системе. Такое anomальное явление, по нашему мнению, может быть объяснено двумя причинами.

1) Большое значение нелинейной поляризуемости адсорбционной связи, которая, как было показано, возникает при термоактивации поверхности и имеет донорно-акцепторную природу. Следовательно, такая связь должна характеризоваться высокой асимметрией электронного облака (отсутствует центр инверсии) и, как следствие этого, смещение электронов вдоль связи в разные стороны будет характеризоваться различными силовыми постоянными, что будет приводить к высокой степени ангармоничности колебаний и, следовательно, к высокой вероятности нелинейных процессов. Таким образом, предложенный метод позволяет получать информацию о сильнополярных связях на поверхности, т. е. о связях в хемосорбированных комплексах. Отметим, что данный метод является селективным по интенсивности падающего излучения. Так как вероятность наблюдения отклика системы в случаях полярных и неполярных связей может различаться на десятки порядков [54], то в отклике системы будет присутствовать информация только о хемосорбированных комплексах. Сильнополярными связями на поверхности характеризуются также и структурные дефекты [25], которые также будут вносить свой вклад в нелинейную поляризуемость дисперсной среды.

2) Специфика взаимодействия интенсивного лазерного излучения с дисперсными широкощелевыми оксидами, проявляющаяся в усилении локальных полей за счет наведенных дипольных моментов частиц дисперсной среды. Эти эффекты для данной дисперсной системы должны быть весьма актуальны, так как длина волны лазерного излучения в нашем случае намного превышала размеры дисперсных частиц (10–50 нм [21]). Более того, такие процессы, обуславливающие генерацию поверхностных поляритонов, могут быть возбуждены по стимулированной схеме (вынужденное комбинационное рас-

сеяние на поверхностных поляритонах) [56]. Последнее обстоятельство будет приводить к существенному увеличению локальных электрических полей в дисперсной матрице по отношению к приложенному лазерному полю, что является определяющим при многофотонном поглощении интенсивного лазерного излучения. Как известно [58], такие процессы приводят к резкому увеличению интенсивности отклика системы, что было продемонстрировано для различных органических молекул, адсорбированных на поверхности металлов. Однако эти вопросы для рассматриваемой адсорбционной системы также требуют отдельного экспериментального и теоретического изучения.

Отметим также, что люминесцентное наблюдение процессов многофотонной ионизации–фрагментации молекулярных ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и в целом спектров люминесценции для такой адсорбционной системы при комнатной температуре является необычным с точки зрения триплетной природы люминесценции. Так, ранее спектры люминесценции таких ионов были зарегистрированы только при низких температурах [8, 23, 33–37, 39]. Очевидно, что в данном случае использовались интенсивные лазерные пучки, что позволило существенно поднять интенсивность люминесцентного отклика. Однако следует отметить также, что дисперсная матрица позволяет проводить исследование спектров люминесценции при интенсивностях лазерного излучения, для которых в кристаллах с примесью ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и соответствующих хромовокислых солей уже наблюдается оптический пробой с последующим повреждением материала. Следовательно, фиксация неорганических молекулярных ионов на поверхностях широкощелевых дисперсных оксидов может рассматриваться как перспективный метод для исследования спектроскопических характеристик таких ионов.

В заключение автор выражает благодарность сотруднику кафедры оптики Киевского государственного университета С. Н. Науменко за оказанную помощь при выполнении люминесцентных измерений.

## Литература

1. S. J. Smith, J. H. Eberly, and J. W. Gallagher (Eds), *Multiphoton Bibliography 1983–1986*, NBS LP-92, Suppl 5 (1989).
2. M. N. R. Ashford, S. G. Clement, J. D. Howe, and C. M. Western, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1153 (1993).
3. В. С. Летохов, *Лазерная фотоионизационная спектроскопия*, Наука, Москва (1987).
4. V. S. Letokhov, *Comm. Atomic Mol. Phys.* **7**, 107 (1977).
5. V. S. Antonov, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov et al., *Opt. Lett.* **3**, 37 (1978).
6. P. Esherick and R. J. M. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **70**, 621 (1980).
7. A. S. Sudbo and M. M. T. Loy, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 135 (1981).
8. Ю. Д. Глинка, *Журн. прикл. спектр.* **57**, 289 (1992).
9. И. Я. Кушниренко, Ю. Д. Глинка, Т. Б. Крак и др., *Журн. прикл. спектр.* **59**, 286 (1993).
10. Yu. D. Glinka, T. B. Krak, and Yu. N. Belyak, *J. Mol. Struct.* **349**, 215 (1995).
11. Yu. D. Glinka and T. B. Krak, *Phys. Rev. B* **52**, 14985 (1995).
12. Yu. D. Glinka and T. B. Krak, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 647 (1996).
13. Л. В. Келдыш, *ЖЭТФ* **47**, 1945 (1964).
14. В. С. Летохов, С. К. Секацкий, *Опт. и спектр.* **76**, 303 (1994).
15. Ю. Д. Глинка, С. Н. Науменко, *Изв. РАН, серия физич.* № 12, 55 (1992).

16. Yu. D. Glinka, S. N. Naumenko, V. M. Ogenko, and A. A. Chuiko, in *Proc. 4th Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption*, Kyoto, 1992, ed. by M. Suzuki, Kodansha, Tokyo (1993), p. 217.
17. Yu. D. Glinka and S. N. Naumenko, in *Proc. 5th Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption*, ed. by M. D. LeVan, Kluwer Acad. Publ., Boston (1996), p. 313.
18. S. E. Egorov, V. S. Letokhov, and A. N. Shibano, in *Surface Studies with Lasers*, ed. by F. Aussenegg, A. Leither, and M. E. Lippisch, Springer Verlag, Berlin (1983), p. 156.
19. Yu. D. Glinka and S. N. Naumenko, *Materials and Manufacturing Processes* **10**, 571 (1995).
20. С. Е. Егоров, В. С. Летохов, А. Н. Шибанов, КЭ **11**, 1393 (1984).
21. А. А. Чуйко, Ю. И. Горлов, *Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы адсорбции*, Наук. Думка, Киев (1992).
22. Ю. Н. Беляк, Ю. Д. Глинка, С. Н. Науменко и др., *Журн. прикл. спектр.* **59**, 77 (1993).
23. М. У. Белый, В. В. Бойко, Ю. Д. Глинка и др., *Изв. АН СССР, серия физич.* **53**, 1778 (1989).
24. D. L. Griscom, *J. Ceramic Soc. Jap.* **99**, 923 (1991).
25. А. Р. Силинь, А. Н. Трухин, *Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>*, Зинатне, Рига (1985).
26. A. J. Moulson and J. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **57**, 1208 (1961).
27. H. Imai, K. Arai, H. Imagava, and Y. Abe, *Phys. Rev. B* **38**, 12772 (1988).
28. Yu. Morimoto, I. Igarashi, H. Sagahara, and S. Nasu, *J. Non-Cryst. Sol.* **139**, 35 (1992).
29. Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений*, Мир, Москва (1987).
30. Yu. D. Glinka, V. Ya. Degoda, and S. N. Naumenko, *J. Non-Cryst. Sol.* **152**, 219 (1993).
31. G. A. M. Dalhoeven and G. Blass, *Chem. Phys. Lett.* **76**, 27 (1980).
32. К. К. Ребане, *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов*, Наука, Москва (1968).
33. М. У. Белый, Ю. Д. Глинка, И. Я. Кушниренко и др., в *Тез. XXX Всесоюз. совещ. по люминесценции*, Ровно (1984), с. 87.
34. М. У. Белый, Ю. Д. Глинка, И. Я. Кушниренко, В. Р. Кумеский, *Докл. АН УССР, Сер. А, № 1*, 39 (1987).
35. М. У. Белый, Ю. Д. Глинка, И. Я. Кушниренко, *Докл. АН УССР, Сер. А, № 4*, 41 (1988).
36. R. M. Miller and D. S. Tinti, *Mol. Phys.* **56**, 923 (1985).
37. R. M. Miller and D. S. Tinti, *Chem. Phys. Lett.* **130**, 352 (1986).
38. Ю. Д. Глинка, И. Я. Кушниренко, Г. И. Салевон, *Опт. и спектр.* **71**, 153 (1993).
39. R. M. Miller and D. S. Tinti, *J. Luminescence* **36**, 143 (1986).
40. G. V. Porter, A. D. Kirk, and D. K. Sharma, *J. Phys. Chem.* **90**, 1781 (1996).
41. Э. С. Медведев, В. И. Ошеров, *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах*, Наука, Москва (1983).
42. K. H. Hausser and H. C. Wolf, in *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. 8, Acad. Press, New York (1976), p. 85.
43. Г. Герцберг, *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*, Мир, Москва (1969).
44. M. A. El-Sayed, in *Excited states*, Vol. 1, ed. by E. C. Lim, Acad. Press, New York (1974), p. 35.
45. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).
46. R. J. Bell, *Rep. Prog. Phys.* **35**, 1315 (1972).
47. В. И. Сугаков, *ФТТ* **19**, 1877 (1977).
48. В. И. Сугаков, *Изв. АН СССР* **47**, 1389 (1983).
49. V. I. Sugakov and Yu. D. Shtepa, *Phys. Stat. Sol. (b)* **116**, 633 (1983).
50. *Физика молекулярных кристаллов*, Сб. науч. тр., Наук. Думка, Киев (1986).
51. K. Arai, H. Imai, H. Hosono et al., *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1891 (1988).
52. J. H. Stathis and M. A. Kastner, *Mat. Res. Symp. Proc.* **61**, 161 (1986).
53. V. N. Bagratashvili, A. O. Rybaltovskii, and S. I. Tsyulina, *Spectrochimica Acta A* **46**, 665 (1990).
54. *Сверхчувствительная лазерная спектроскопия*, под ред. Д. Клайджера, Мир, Москва (1986).

55. Э. Д. Алукер, Д. Ю. Лусис, С. А. Чернов, *Электронные возбуждения и радиolumинесценция щелочно-галогидных кристаллов*, Зинатне, Рига (1979).
56. Н. И. Коротеев, И. Л. Шумай, *Физика мощного лазерного излучения*, Наука, Москва (1991).
57. И. Р. Шен, *Принципы нелинейной оптики*, Наука, Москва (1989).
58. *Гигантское комбинационное рассеяние*, под ред. Р. Ченга и Т. Фуртака, Мир, Москва (1984).