

Междоузельная молекула BiO как центр широкополосной ИК люминесценции в кварцевом стекле, легированном висмутом

В.О.Соколов, В.Г.Плотниченко, Е.М.Дианов

На основе сравнения экспериментальных данных о поглощении и люминесценции в световодах с сердцевиной из стекла $\text{Bi}:\text{SiO}_2$ и экспериментальных и расчетных данных о спектроскопических свойствах молекулы BiO высказано предположение о междоузельных молекулах BiO как центрах ИК люминесценции в стекле $\text{Bi}:\text{SiO}_2$. Приведены результаты квантовохимического моделирования молекулы BiO в кольцевом междоузлии сетки кварцевого стекла, подтверждающие это предположение.

Ключевые слова: висмутовые оптические центры в стеклах, люминесценция.

Недавно в работах [1, 2] были впервые выполнены измерения спектров люминесценции в световодах с сердцевиной из кварцевого стекла SiO_2 , легированного оксидом висмута Bi_2O_3 и не содержащего каких-либо иных легирующих компонентов. Согласно [1, 2], наиболее характерные спектральные свойства стекла $\text{Bi}:\text{SiO}_2$ состоят в следующем:

- при поглощении на длинах волн около 1425, 820, 620 и не более 450 нм (энергия перехода около 7020, 12 150, 16 130 и свыше 22 200 см^{-1} соответственно) наблюдается ИК люминесценция на длине волны около 1430 нм (6990 см^{-1});
- при поглощении на длинах волн около 820 и не более 450 нм (энергия перехода около 12 150 и свыше 22 200 см^{-1} соответственно) наблюдается люминесценция на длине волны около 830 нм (12 050 см^{-1});
- при температуре жидкого азота наблюдается также слабая люминесценция на длинах волн около 910 и 830 нм (энергия перехода около 10 990 и 12 050 см^{-1} соответственно), возбуждаемая при поглощении на длинах волн около 820 и 760 нм (12 195 и 13 155 см^{-1} соответственно);
- времена жизни состояний, ответственных за люминесценцию вблизи 1430 и 830 нм, составляют 640 и 40 мкс соответственно.

В настоящей работе мы хотим обратить внимание на то, что описанные особенности поглощения и люминесценции в стекле $\text{Bi}:\text{SiO}_2$ хорошо согласуются с известными спектральными свойствами молекулы монооксида висмута (BiO) [3–5].

В табл. 1 приведены экспериментальные данные из работ [1, 2] и их интерпретация с использованием известных спектроскопических данных о молекуле BiO [3–5]. На рис. 1 показаны термы молекулы BiO , построенные на основе результатов расчетов методом конфигурационного взаимодействия с учетом спин-орбитального взаимодействия; расчеты выполнены в работе [5] и скорректированы с помощью экспериментальных данных из [3, 4].

Молекула BiO имеет низколежащее возбужденное электронное состояние $X_2^2\Pi_{3/2}$ с энергией около 7090 см^{-1} и временем жизни относительно перехода в основное состояние 480 ± 100 мкс [3] (расчетные значения в [5] – 6810 см^{-1} и 2700 мкс соответственно). При поглощении света на переходе $X_1 \rightarrow X_2$ возбуждается ИК люминесценция $X_2 \rightarrow X_1$. Характерной особенностью молекулы BiO является практическое совпадение минимумов терма X_2 и терма основного состояния $X_1^2\Pi_{3/2}$ (рис. 1), поэтому стоков сдвиг упомянутой люминесценции очень мал. Наиболее интенсивные характерные полосы поглощения молекулы BiO обусловлены переходами из основного электронного состояния в электронные состояния $A_2^4\Pi_{1/2}$ (средняя энергия перехода по переходам 0–0, 1–0, 2–0 и 3–0 из колебательных

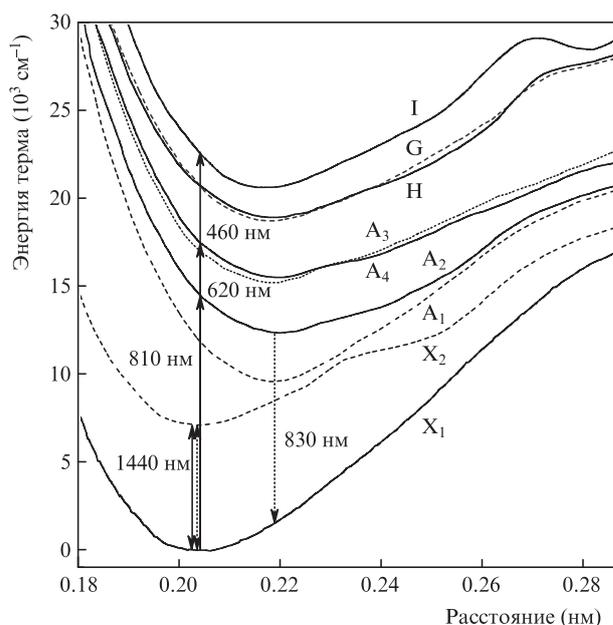


Рис. 1. Энергетические термы нижних электронных состояний молекулы BiO по результатам расчетов [5] и эксперимента [3] (сплошные линии – состояния с полным электронным моментом $\Omega = 1/2$, штриховые – с $\Omega = 3/2$, пунктирная – с $\Omega = 5/2$) и переходы, соответствующие полосам поглощения (сплошные стрелки) и люминесценции (пунктирные стрелки).

В.О.Соколов, В.Г.Плотниченко, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: vence.s@gmail.com, victor@fo.gpi.ru

Поступила в редакцию 14 октября 2011 г.

Табл. 1. Спектроскопические данные из работ [1, 2] и предлагаемая нами их интерпретация как переходов в молекуле BiO.

Поглощение			Люминесценция		
Длина волны (нм)	Частота (см ⁻¹)	Переход	Длина волны (нм)	Частота (см ⁻¹)	Переход
1425	7018	X ₁ ² П _{1/2} → X ₂ ² П _{3/2}	1435	6969	X ₂ ² П _{3/2} → X ₁ ² П _{1/2}
821	12180	X ₁ ² П _{1/2} → A ₂ ⁴ П _{1/2}	1430	6993	X ₂ ² П _{3/2} → X ₁ ² П _{1/2}
< 450	> 22200	X ₁ ² П _{1/2} → H ² П _{1/2} , I ⁴ Σ _{1/2} ⁻ и т. д.	1430	6993	X ₂ ² П _{3/2} → X ₁ ² П _{1/2}
620	16129	X ₁ ² П _{1/2} → A ₄ ⁴ П _{1/2} (?)	1480	6757	X ₂ ² П _{3/2} → X ₁ ² П _{1/2}
823	12150	X ₁ ² П _{1/2} → A ₂ ⁴ П _{1/2}	833	12005	A ₂ ⁴ П _{1/2} → X ₁ ² П _{1/2}
< 450	> 22200	X ₁ ² П _{1/2} → H ² П _{1/2} , I ⁴ Σ _{1/2} ⁻ и т. д.	830	12048	A ₂ ⁴ П _{1/2} → X ₁ ² П _{1/2}
820	12195	X ₁ ² П _{1/2} → A ₂ ⁴ П _{1/2}	910	10990	A ₂ ⁴ П _{1/2} → X ₁ ² П _{1/2}
760	13158	X ₁ ² П _{1/2} → A ₂ ⁴ П _{1/2}	830	12048	A ₂ ⁴ П _{1/2} → X ₁ ² П _{1/2}

*Длина волны полос поглощения или люминесценции соответствует переходам с участием как основного, так и возбужденных колебательных состояний термина основного электронного состояния X₁²П_{1/2} молекулы BiO.

состояний термина X₁ в основное колебательное состояние термина A₂ составляет около 12 200 см⁻¹, средняя длина волны – около 820 нм для частоты колебаний состояния X₁, равной приблизительно 690 см⁻¹ [3, 4]), в состоянии H²П_{1/2} и I⁴Σ_{1/2}⁻ (20 500–22 000 см⁻¹ или 450–490 нм) и в ряд вышележащих электронных состояний (свыше 25 000 см⁻¹ или не более 400 нм). Расчеты [5] предсказывают также существование полосы поглощения, обусловленной переходом из основного состояния в состояние A₄⁴П_{1/2} с энергией около 16 130 см⁻¹ (длина волны около 630 нм) и временем жизни около 165 мкс.

Нижнее возбужденное состояние X₂ может заселяться не только за счет перехода из основного состояния, но и вследствие безызлучательной релаксации из любого из перечисленных вышележащих состояний. С другой стороны, при возбуждении последних возможен и ряд излучательных переходов, сопровождающихся люминесценцией. Наиболее вероятен переход A₂ → X₁ (энергия около 12 005 см⁻¹, длина волны около 835 нм, время жизни состояния A₂ равно 9 ± 2 мкс [3]). Стоксов сдвиг здесь также невелик, что в данном случае объясняется значительной ролью колебательных возбуждений основного электронного состояния.

Заметим, что в экспериментах со световодами [1] были получены заметно большие времена жизни состояний, ответственных за люминесценцию вблизи 1430 и 830 нм (см. выше). Вообще говоря, это может объясняться существенной ролью эффекта перепоглощения в условиях сильного перекрытия полос поглощения и люминесценции (при измерении времен жизни в работе [1] люминесценция возбуждалась в полосе поглощения вблизи 820 нм), усиленного благодаря световодному эффекту.

Слабую люминесценцию вблизи 910 нм (10 990 см⁻¹), возбуждаемую при поглощении на длине волны около 820 нм (12 195 см⁻¹), можно отнести к тем переходам между состояниями X₁ и A₂, при которых поглощение соответствует описанному выше случаю переходов из колебательных состояний термина X₁ в основное колебательное состояние термина A₂, а люминесценция – переходам 0–1, 0–2 и 0–3 из основного колебательного состояния электронного термина A₂ в возбужденные колебательные состояния термина X₁. Аналогичным образом слабую люминесценцию вблизи 830 нм (12 050 см⁻¹), возбуждаемую при поглощении около 760 нм (13 155 см⁻¹), можно отнести к тем переходам между состояниями X₁ и A₂, при которых поглощение происходит из основного колебательного состояния термина X₁ в возбужденные колебательные состояния термина A₂ (в основном это переходы 0–1, 0–2 и 0–3 при частоте колебаний состояния A₂ около 505 см⁻¹ [3, 5]),

а люминесценция соответствует описанному выше случаю перехода A₂ → X₁.

Таким образом, предположение о том, что поглощение и люминесценция в кварцевом стекле, легированном висмутом, обусловлены переходами в междоузельных молекулах BiO, позволяет объяснить всю наблюдаемую в этом стекле картину поглощения и люминесценции.

Для проверки возможности существования междоузельной молекулы BiO в сетке кварцевого стекла было проведено квантовохимическое моделирование с использованием кластерных моделей, в состав которых входили одно или два шестизвенных кольца, образованных тетраэдрами SiO₄. Во втором случае коаксиальные кольца располагались на расстоянии 3 Å друг от друга. Оборванные связи атомов кислорода на поверхности кластеров насыщались атомами водорода. Молекула BiO первоначально размещалась в центральной части кластера на оси кольца (колец), после чего проводилась полная оптимизация геометрии. Все расчеты были выполнены с помощью программы GAMESS (US) [6] методом функционала плотности с использованием функционала BLYP, который обеспечивает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных геометрических параметров. Использовались базисы и эффективные потенциалы ECP, разработанные в [7]. Для атомов кислорода и висмута в базисы дополнительно включалась одна поляризационная функция *d*-типа (значения орбитальных экспонент ζ_O = 0.800 а.е., ζ_{Bi} = 0.185 а.е.). Для атомов водорода использовался стандартный базис 3-21G.

Подобные расчеты, выполненные ранее для молекулы BiO в алюмосиликатном стекле [8], продемонстрировали отсутствие стабильного междоузельного положения: молекула BiO вступает с окружающими атомами в реакцию с образованием трехкоординированного атома висмута. Однако в случае кварцевого стекла оказалось, что равновесное положение молекулы BiO в междоузельной сетке SiO₂, образованном шестизвенными кольцами, существует. В этом положении молекула BiO ориентирована вдоль оси колец и находится между ними (рис. 2). Такое положение молекулы стабильно: при ее принудительном отклонении от оси или смещении в сторону упомянутая выше реакция с окружением отсутствует.

Расчеты колебательных свойств молекулы BiO в кольцевых междоузельных сетках SiO₂ показали, что частота валентного колебания Bi–O близка к таковой для свободной молекулы (~700 см⁻¹). Это колебание должно проявляться как в ИК поглощении (коэффициент поглощения ~1.6 Дб²·(а.е.м.)⁻¹·Å⁻²), так и в комбинационном рассеянии (рамановская активность ~32 Å⁴·(а.е.м.)⁻¹, коэффи-

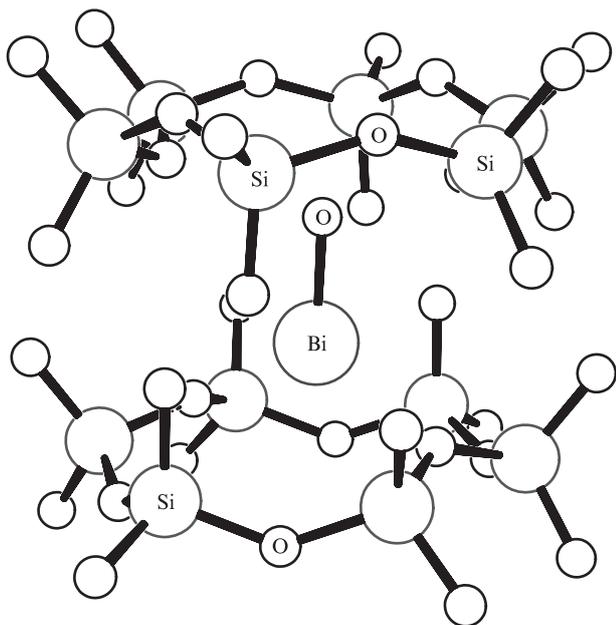


Рис.2. Молекула BiO в кольцевом междоузлии сетки кварцевого стекла (результаты расчетов).

циент деполяризации 0.015). Кроме того, существуют либрационные (395 и 430 см^{-1}) и трансляционные (60 , 80 и 95 см^{-1}) колебания молекулы BiO, однако как ИК поглощение, так и рамановская активность этих колебаний слишком малы для их экспериментального обнаружения, тем более что концентрации висмута в стекле малы.

Исходя из сказанного, представляется интересным провести следующие эксперименты.

1. Измерить времена жизни состояний, ответственных за люминесценцию вблизи длин волн 1430 и 830 нм , при возбуждении люминесценции в коротковолновой полосе

поглощения (не более 450 нм), что позволит существенно снизить эффект перепоглощения.

2. Изучить комбинационное рассеяние в световодах с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного висмутом, с целью обнаружения полосы валентного колебания молекулы BiO.

3. С целью обнаружения колебательной структуры полос поглощения и люминесценции измерить с высоким разрешением спектры поглощения и люминесценции при низких температурах (не выше 20 К в предположении о преимущественном влиянии трансляционных колебаний междоузельных молекул BiO на уширение полос).

4. Повторить эксперименты работ [1, 2] и перечисленные выше измерения на кристаллах SiO_2 (α -кварц), легированных висмутом.

Проведение таких экспериментов позволило бы проверить наше предположение о междоузельной молекуле BiO как о центре ИК люминесценции в кварцевом стекле, легированном висмутом.

1. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Shubin A.V., Semenov S.L., Vel'miskin V.V., Levchenko A.E., Firstova E.G., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36**, 166 (2011).
2. Firstov S.V., Khopin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **19**, 19551 (2011).
3. Shestakov O., Breidohr R., Demes H., Setzer K.D., Fink K.D. *J. Mol. Spectroscopy*, **190**, 28 (1998).
4. Huber K.D., Herzberg G. *Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979).
5. Alekseyev A.B., Liebermann H.-P., Buenker R.J., Hirsch G., Li V. *J. Chem. Phys.*, **100**, 8956 (1994).
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
7. Stevens W.J., Balsch H., Krauss M. *J. Chem. Phys.*, **81**, 6026 (1984); Stevens W.J., Krauss M., Balsch H., Jasien P.G. *Canadian J. Chem.*, **70**, 612 (1992); Cundari T.R., Stevens W.J. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5555 (1993).
8. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V., Dianov E.M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 095410 (2009).