

И. СИЛЬДОС, А. ЛЫХМУС, ЛЮБОВЬ РЕБАНЕ

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛЕ АРГОНА ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

I. SILDOS, A. LÖHMUS, LIUBOV REBANE. HAPNIKU LUMINESTSENTS ARGOONI MONO-KRISTALLIS FOTOERGUTUSEL

I. SILDOS, A. LÖHMUS, LIUBOV REBANE. EMISSION OF MOLECULAR OXYGEN SUBSTITUTED IN SOLID ARGON BY EXCITATION WITH LIGHT QUANTA

Поглощение молекулы  $O_2$  в области 2400—3000 Å подробно изучено в газовой фазе (см., напр., [1,2]), твердом состоянии [3,4], а также в твердых растворах с азотом и аргоном [5,6]. Оно обязано в основном запрещенному переходу  ${}^3\Sigma_u^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  (герцберговская серия). В спектрах сжатого газа кислорода [2], кристаллического  $\alpha$ -кислорода [3,4], а также в спектрах твердых растворов [5,6] наблюдается триплетная структура отдельных электронно-колебательных полос. В спектрах кристаллического кислорода А. Прихотько и др. [3] наблюдали также слабую серию линий, интерпретированную ими как переход  ${}^1\Sigma_u^- \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$ . В поглощении газообразного кислорода Г. Герцберг наблюдал переходы на уровни  ${}^1\Sigma_u^-$  и  ${}^3\Delta_u$  [7].

Люминесценция кислорода исследовалась в спектре свечения вечернего неба (см., напр., [8,9]), а также в газовом разряде [10] и при электронной бомбардировке замороженных смесей  $O_2$  с  $N_2$ ,  $Ag$  и другими инертными газами [11].

В настоящей работе, по-видимому, впервые наблюдалась люминесценция молекулярного кислорода, введенного в монокристалл аргона, при фотовозбуждении. Исследованы спектры люминесценции и возбуждения при температуре 4,2° К.

Кристаллы выращивались по методу Бриджмена из раствора кислорода в аргоне. Газовая смесь содержала по объему 4%  $O_2$  и 96%  $Ar$ . После выращивания кристалл вынимался из ампулы и подвешивался в парах над жидким гелием, чтобы охлаждение до гелиевой температуры происходило медленно; затем кристалл опускался в жидкий гелий. Согласно фазовой диаграмме смеси  $Ar-O_2$  [12] при температуре 4,2° К наш кристалл должен иметь кубическую модификацию.

Спектры регистрировались на установке, включающей двойной монохроматор МДР-1 для монохроматизации возбуждающего света и двойной монохроматор ДФС-12 для анализа люминесценции. Приемником служил охлаждаемый ФЭУ-79 с усилителем УШ-2 и самописцем ЭПП-09. Люминесценция возбуждалась лампой ДРШ-1000, из спектра которой выделялся участок шириной 18 Å. При снятии спектра возбуждения использовалась лампа ДКсШ-1000 и выделялся участок спектра люминесценции шириной 11 Å.



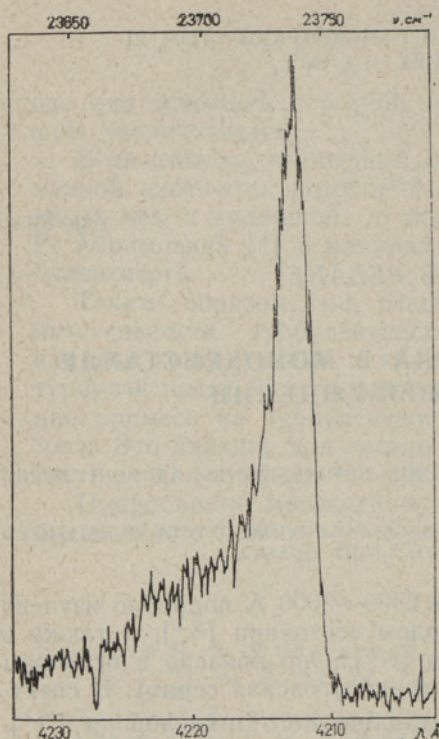


Рис. 1. Вибронная полоска  $\nu = 7$  в спектре люминесценции  $O_2$  в кристалле аргона при  $T = 4,2^\circ K$ . Спектральная ширина щели 0,2 Å.

тронным ударом. Они принадлежат электронному переходу  ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$  в молекуле  $O_2$ . В таблице указаны соответствующие номера колебательных уровней. Параметры внутримолекулярного колебания в основном электронном состоянии  ${}^3\Sigma_g^-$ , определенные на основе данных таб-

В спектре люминесценции наблюдается отчетливая электронно-колебательная серия в области 3700—5900 Å. Положения всех зарегистрированных линий приведены в таблице. На рис. 1 приведена вибронная полоска при 4214 Å. Она имеет полуширину  $17 \text{ см}^{-1}$  и асимметрично вытянута в длинноволновую сторону, однако бесфонная линия и фоновое крыло не разделяются. Остальные вибронные полосы в серии имеют вполне аналогичный вид.

В спектре возбуждения также наблюдается отчетливая электронно-колебательная серия, причем каждая вибронная полоска представляет собой триплет (см. рис. 2). Средний компонент наиболее интенсивный, два боковых смещены на  $+145$  и  $-155 \text{ см}^{-1}$  и имеют примерно равные интенсивности. Положения среднего компонента в серии приведены в таблице.

Положения электронно-колебательных переходов в спектре люминесценции в настоящей работе практически совпадают с приведенными в работе [10] для свечения кислорода в аргоне при возбуждении элект-

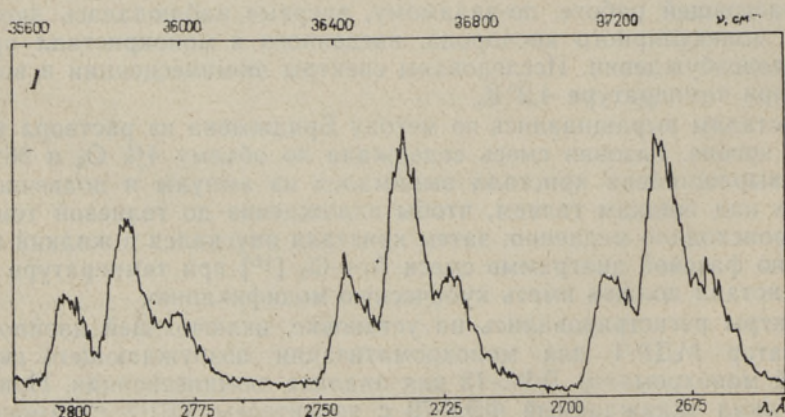


Рис. 2. Участок спектра возбуждения молекулы  $O_2$  в монокристалле аргона при  $T = 4,2^\circ K$ . Спектральная ширина щели возбуждения 4 Å. Сигнал регистрировался на вибронной полоске в спектре излучения  $\lambda_7 = 4214 \text{ Å}$ .



Люминесценция		Возбуждение	
Колебательные состояния $v' - v$	$\nu_v, \text{см}^{-1}$	Колебательные состояния $v' - v$	$\nu_v, \text{см}^{-1}$
0—5	26 592	1—0	35 071
0—6	25 153	2—0	35 831
0—7	23 732	3—0	36 560
0—8	22 344	4—0	37 278
0—9	20 980	5—0	37 958
0—10	19 630	6—0	38 610
0—11	18 316	7—0	39 201
0—12	17 015	8—0	39 699
		9—0	40 142

лицы, получены следующими:  $\nu_0 = 1561 \text{ см}^{-1}$  и  $x_0\nu_0 = 11 \text{ см}^{-1}$ . Экстраполяция дает положение чисто электронного перехода  $\nu_{00} = 34130 \text{ см}^{-1}$ .

В спектре возбуждения положения средних компонентов триплета и величины расщеплений практически совпадают с положениями линий в спектре поглощения кислорода в твердом аргоне, приведенными в работе А. Прихотько и М. Руэман [6]. По положениям центральных компонентов в спектре возбуждения для возбужденного электронного состояния  $^3\Sigma_u^+$  получены следующие параметры:  $\nu_0' = 803 \text{ см}^{-1}$ ,  $x_0'\nu_0' = 14 \text{ см}^{-1}$ . Экстраполяция дает положение чисто электронного перехода  $\nu_{00} = 34290 \text{ см}^{-1}$ . Эта величина совпадает со значением, полученным из спектра люминесценции, если учесть величину смещения «красного» компонента  $155 \text{ см}^{-1}$ .

Из приведенных здесь данных следует, что происхождение триплетной структуры нужно отнести за счет расщепления возбужденного  $^3\Sigma_u^+$  уровня.

Причину расщепления уровня  $^3\Sigma_u^+$  следует, вероятно, искать в обменном взаимодействии двух близко расположенных молекул кислорода [1, 4]. Это предположение согласуется с тем, что триплетная структура электронно-колебательных полос серии Герцберга наблюдается во всех случаях, когда возможно образование пар молекул [2-6], и не наблюдается в газообразном кислороде при низком давлении [1]. Кроме того, в спектрах сжатого газа интенсивность этих полос оказалась пропорциональной квадрату давления газа, что прямо указывает на образование парных молекул кислорода [2].

В случае твердых растворов  $\text{O}_2\text{—Ag}$  величина расщепления состояния  $^3\Sigma_u^+$  не зависит, по-видимому, от концентрации молекул кислорода в аргоне. В нашем случае, когда эта концентрация не превышала 4%, остается предположить, что наблюдаемая люминесценция принадлежит молекулам  $\text{O}_2$ , расположенным в решетке аргона попарно.

В спектрах люминесценции, приведенных в настоящей работе, не удалось выделить в вибронной полоске бесфононную линию и фононное крыло. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Herzberg G., Canad. J. Phys., **30**, 185 (1952).
2. Finkelburg W., Steiner W., Z. Physik, **79**, 69 (1932).
3. Прихотько А. Ф., Птуха Т. П., Шанский Л. И., Опт. и спектр., **22**, 373 (1967).
4. Прихотько А. Ф., Пахомова О. С., Опт. и спектр., **19**, 916 (1965).
5. Bass A. M., Broida H. P., J. Mol. Spectroscopy, **12**, 221 (1964).



6. Прихотьюко А. Ф., Руэман М., ЖЭТФ, 8, 671 (1938).
7. Herzberg G., Canad. J. Phys., 31, 657 (1953).
8. Degen V., Nicholls R. W., J. Phys. B (Atom. Molec. Phys.), 2, 1240 (1969).
9. Barth C., Patapoff M., Astrophys. J., 3, 1144 (1962).
10. Broida H. P., Peyron M., J. Chem. Phys., 32, 1068 (1960).
11. Schoen L. J., Broida H. P., J. Chem. Phys., 32, 1184 (1960).
12. Barrett C. S., Meyer L., Wasserman J., J. Chem. Phys., 44, 998 (1966).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
20/X 1971