

$$= \begin{bmatrix} Z_1 & 0 & 0 \\ Z_{21}^{(1)} & Z_2 & 0 \\ Z_{31}^{(1)} & Z_{32}^{(2)} & Z_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & Z_1^{-1} Z_{12}^{(1)} & Z_1^{-1} Z_{13}^{(1)} \\ 0 & I & Z_2^{-1} Z_{23}^{(2)} \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix},$$

$$Z_1 = A_{11}, \quad Z_{12}^{(1)} = A_{12}, \quad Z_{21}^{(1)} = A_{21}, \quad Z_{31}^{(1)} = A_{31}, \quad Z_{13}^{(1)} = A_{13},$$

$$Z_{32}^{(2)} = A_{32} - A_{31} A_{11}^{-1} A_{12},$$

$$Z_{23}^{(2)} = A_{23} - A_{21} A_{11}^{-1} A_{13},$$

$$Z_2 = A_{22} - A_{21} A_{11}^{-1} A_{12},$$

$$Z_3 = Z_{33}^{(2)} - Z_{32}^{(2)} Z_2^{-1} Z_{23}^{(2)} = A_{33} - A_{31} A_{11}^{-1} A_{13} - (A_{32} - A_{31} A_{11}^{-1} A_{12}) \times \\ \times (A_{22} - A_{21} A_{11}^{-1} A_{12})^{-1} (A_{23} - A_{21} A_{11}^{-1} A_{13}).$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kamasova H., Simek A., Metoda inverze matice rozdeleno na bloky, Apl. Matem., 14, No. 2, 105 (1969).
2. Гантмахер Ф. Р., Теория матриц, М., 1953.

Институт кибернетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
13/III 1972

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE  
FÜSIKA \* МАТЕМАТИКА. 1972, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21  
ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1972, № 3

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1972.3.20>

УДК 535.372

И. СИЛЬДОС, А. ЛЫХМУС, ЛЮБОВЬ РЕБАНЕ

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПАРНЫХ ЦЕНТРОВ КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛЕ АРГОНА

- I. SILDOS, A. LÖHMUS, LJUBOV REBANE. PAARSETE HAPNIKUMOLEKULIDE LUMINEST-  
SENTS ARGOONI KRISTALLIS
- I. SILDOS, A. LÖHMUS, LYUBOV REBANE. LUMINESCENCE SPECTRA OF OXYGEN MOLECUL-  
AR PAIRS ON THE ARGON CRYSTALS

1. Введение. Полосы поглощения кислорода в видимой области, вызванные одновременным поглощением одного фотона двумя молекулами кислорода (двойные переходы), наблюдались в газообразном кислороде [1, 2], а также в жидком и твердом кислороде [3-5]. Иссле-



дование контура некоторых полос двойных переходов в газообразном кислороде показало [1], что поглощение происходит в двух молекулах кислорода при их столкновении. В спектрах поглощения твердого кислорода в  $\alpha$ -фазе были зарегистрированы двойные переходы  ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  (голубая серия),  ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  (зеленая серия), и  ${}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  (красная серия) [4-6]. Температурные исследования в области  $\alpha$ — $\beta$ -фазового перехода и в ряду твердых растворов  $O_2$ — $N_2$  показали [5], что существенную роль в двойных переходах играет возбуждение спиновых волн (магнонов) в кристалле; это позволило считать двойные переходы в твердом кислороде индуцированными обменным взаимодействием. Теоретические оценки силы осциллятора двойных переходов показали, что последние могут быть индуцированы весьма слабым взаимодействием молекул [6,7], однако вопрос об энергии взаимодействия молекул в двойных переходах остается пока открытым [8-10].

Двойные переходы наблюдались в спектре излучения газообразного кислорода, возбужденного в газоразрядной трубке [11,12]. Послесвечение конденсированных при 4,2° К продуктов из газоразрядной трубки содержало полосы  $0'-0$  и  $0'-1$  красной серии [13]. Отсутствие в спектре свечения переходов голубой и зеленой серий авторы связывают с малым временем жизни молекулы  $O_2$  в состоянии  ${}^1\Sigma_g^+$  ( $\tau < 10^{-6}$  сек).

В работе [14] была наблюдаема люминесценция молекул кислорода в монокристаллах аргона. При фотовозбуждении в области полос серии Герцберга наблюдалась вибронная серия переходов из состояния  ${}^3\Sigma_u^+$ . Поскольку переходы  ${}^3\Sigma_u^+ \rightleftharpoons {}^3\Sigma_g^-$  в молекуле кислорода индуцированы взаимодействием с другой молекулой, то следовало ожидать появления в люминесценции также двойных переходов.

В настоящей работе впервые наблюдаются двойные переходы  ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  и  ${}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  в спектрах люминесценции и возбуждения молекулярного кислорода в монокристаллах  $O_2$ —Ar.

**2. Экспериментальные результаты.** Монокристаллы аргона содержали около 5% кислорода; методика выращивания кристаллов была такой же, как в [14]. Все измерения проведены при температуре 4,2° К.

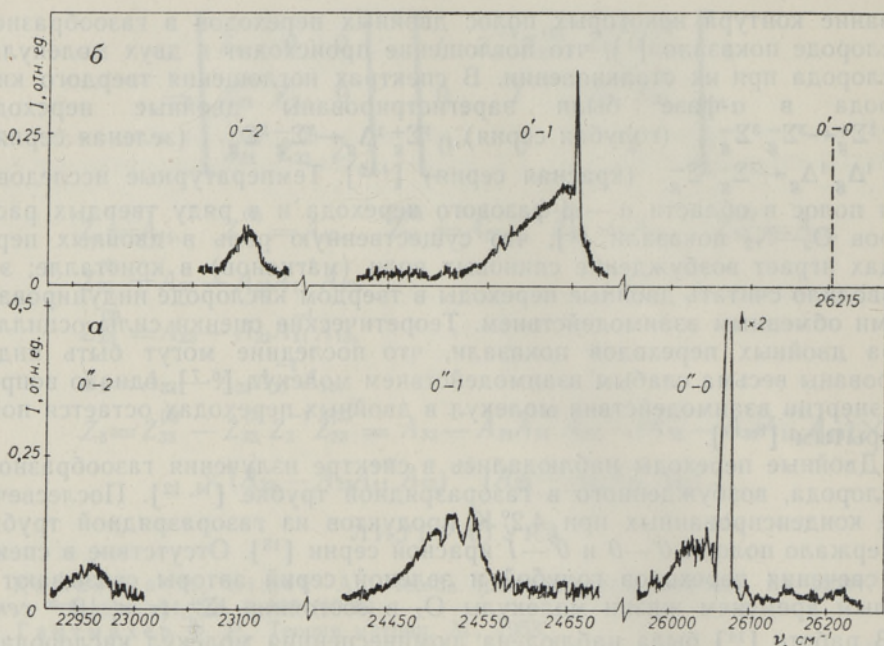
Возбуждение кристаллов в области вибронных полос поглощения  $1'-0$  и  $2'-0$  серии  ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  в кристаллах  $O_2$ —Ar [15] приводит к появлению в спектре люминесценции трех линий (рисунок 1, а), которые образуют вибронную серию. Положения линий и колебательные частоты приведены в таблице. При возбуждении в области чисто электронного перехода мы наблюдали в люминесценции две линии (рисунок 1, б), причем линии серии б оказались сдвинуты относительно серии а на  $150 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую сторону.

Спектры возбуждения снимались для узких ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) участков спектра люминесценции, содержащих отдельные линии серий а или б. Оказалось, что линии серии а в основном возбуждаются при переходах поглощения  $1'-0$  и  $2'-0$ , но слабо и при возбуждении в полосе  $0'-0$ ; полоса  $0''-2$  возбуждается также при резонансной частоте  $0''-0$ . Линии  $0'-1$  и  $0'-2$  серии б возбуждаются только при резонансном переходе  $0'-0$ .

Возбуждение в области вибронного перехода  $1'-0$  приводит еще к появлению широкой полосы излучения в области одиночных  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$  переходов.

Возбуждение в области  $0'-0$  полосы измеренного в [15] поглощения при двойном переходе  ${}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  приводит к появлению в





Спектр люминесценции кристалла  $O_2-Ag$  при  $4,2^\circ K$ , обусловленный двойным переходом  ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^- \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$ . Спектральная ширина щели  $d_n = 0,2 \text{ \AA}$ .

*a* — при возбуждении в вибронной полосе  $I'-0$ ,  $\lambda_B = 3615 \text{ \AA}$ ,  $d_B = 1 \text{ \AA}$ ;  
*b* — при возбуждении в вибронной полосе  $0'-0$ ,  $\lambda_B = 3836 \text{ \AA}$ ,  $d_B = 1 \text{ \AA}$ .

Положение и интерпретация вибронных переходов в спектрах люминесценции и возбуждения при двойном электронном переходе  ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+ \rightleftharpoons {}^3\Sigma_g^- \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$

	Люминесценция				Возбуждение				Поглощение [15]
	$\nu' - \nu$	$\lambda, \text{ \AA}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta G_{\nu+1/2}$	$\nu' - \nu$	$\lambda, \text{ \AA}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta G_{\nu+1/2}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$
Серия <i>b</i>	$0'-1$	4055	24 661	1556	$0'-0$	3845	26 215	1448	26 205
	$0'-2$	4328	23 105		$I'-0$	3615	27 663		27 609
Серия <i>a</i>	$0''-0$	3836	26 069	1559	$2'-0$	3444	29 036	1373	
	$0''-1$	4080	24 510						
	$0''-2$	4356	22 057						

спектре люминесценции двух линий при  $14\,222$  и  $13\,097 \text{ см}^{-1}$ . Линию  $14\,222 \text{ см}^{-1}$  следует интерпретировать как вибронный переход  $0'-1$ . Спектр возбуждения для нее содержит вибронные полосы  $0'-0$  и  $I'-0$  красной серии с частотами  $15\,783$  и  $17\,270 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие в спектре люминесценции других вибронных переходов этой серии согласуется с малыми стоксовыми потерями. Линия  $13\,097 \text{ см}^{-1}$  по положению совпадает с чисто электронным переходом  ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  в спектре поглощения свободного кислорода [4].



Возбуждение в области  ${}^1\Sigma_g^+ \Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^- {}^3\Sigma_g^-$  приводит к появлению бесструктурной полосы люминесценции в области одиночных  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$  переходов.

**3. Предварительное обсуждение.** Наблюдаемые нами серии *a* и *b* в спектре люминесценции кристалла  $O_2-Ar$  следует интерпретировать как двойные вибронные переходы  ${}^1\Sigma_g^+ {}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^- {}^3\Sigma_g^-$  по следующим причинам.

Во-первых, частоты колебаний, определенные из положения линий в сериях *a* и *b* (см. таблицу), близки между собой и к частотам, полученным на основе вибронной серии Герцберга в спектре люминесценции этого кристалла [14]. Небольшие расхождения обусловлены тем, что для переходов  $0'-2$ ,  $0''-1$  и  $0''-2$  контур линий сложный и узкие пики бесфонных переходов не выделяются. Эти частоты характерны для колебания молекулы  $O_2$  в основном электронном состоянии  ${}^3\Sigma_g^-$ .

Во-вторых, спектры возбуждения для линий обеих серий дают частоты вибронных переходов, характерные для двойных переходов голубой серии (см. таблицу).

Наличие двух серий (*a* и *b*) в спектре люминесценции можно было бы объяснить, приписав их переходам в двух отдельных центрах. В пользу этого говорит различие их спектров возбуждения: линии серии *b* возбуждаются только в полосе поглощения  $0'-0$ , а линии серии *a* в основном возбуждаются через более высокие колебательные уровни — через вибронные переходы  $1'-0$  и  $2'-0$ . Однако спектр возбуждения на полосе  $0''-1$  содержит также слабую полосу на месте перехода  $0'-0$ , что доказывает передачу энергии возбуждения с уровня  $0'$  на уровень  $0''$ . По-видимому, следует считать, что уровень  $0''$  (а с ним и вся серия *a*) принадлежит тем же центрам, что и уровень  $0'$ . Интересно заметить, что уровень  $0''$  смещен «вниз» по отношению к уровню  $0'$  на  $150 \text{ см}^{-1}$ . Величина этого смещения почти точно совпадает с величиной расщепления вибронных переходов в спектре возбуждения (поглощения) серии Герцберга. Возможно, что квант  $150 \text{ см}^{-1}$  характеризует частоту колебаний комплекса из двух молекул кислорода.

Люминесценция, наблюдаемая нами в области одиночных переходов  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ , представляла собой сплошную широкую полосу при возбуждении в области двойных переходов  ${}^1\Sigma_g^+ {}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^- {}^3\Sigma_g^-$  и  ${}^1\Sigma_g^+ \Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^- {}^3\Sigma_g^-$ . Возможно, что распад кооперативных состояний на состояние, в котором одна молекула остается на электронном уровне  ${}^1\Sigma_g^+$ , зависит от того, в какой мере возбуждены колебания отдельных молекул и комплекса в целом.

Авторы благодарны А. Ф. Прихотько за стимулирующее внимание к их работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tabisz G. C., Allin E. J., Welsh H. L., Can. J. Phys., **47**, 2859 (1969).
2. Дианов-Илоков В. И., Опт. и спектр., **17**, 149 (1964).
3. Landau A., Allin E. J., Welsh H. L., Spectrochimica Acta, **18**, 1 (1962).
4. Прихотько А. Ф., Пахомова О. С., УФЖ, **13**, 19 (1968).
5. Литвиненко Ю. Г., Еременко В. В., Гарбер Т. И., Письма ЖЭТФ, **7**, 378 (1968).
6. Robinson G. W., J. Chem. Phys., **46**, 572 (1967).
7. Tsai S. C., Robinson G. W., J. Chem. Phys., **51**, 3559 (1969).