

УДК 535.373.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. БЕЛЯЕВА, Р. Б. ДУШИН, Ю. Б. ПРЕДТЕЧЕНСКИЙ, Л. Д. ЩЕРБА

**ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
БЛАГОРОДНЫХ ГАЗАХ С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ ЛИТИЯ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 3 XII 1970)

В настоящей работе приведены данные о спектрах поглощения и люминесценции атомов Li в матрице из ксенона в интервале 4—80° К и предложена модель центров люминесценции для атомов Li в решетке благородного газа. Для системы Li/Xe произведены некоторые численные оценки. Техника эксперимента описана в (1). Полученные спектры поглощения Li в Xe хорошо согласуются с данными, опубликованными ранее (2, 3). Спектры люминесценции наблюдались впервые.

В спектре поглощения в области резонансного перехода свободного атома лития  $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2, 3/2}$  ( $14904 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается широкая полоса (полуширина  $1500 \text{ см}^{-1}$ ), состоящая из пяти компонент. При повышении температуры интенсивность полосы уменьшается, причем интенсивность различных компонент падает с разной скоростью. При 50° К спектр имеет вид триплет, относительная интенсивность компонент которого остается постоянной при дальнейшем нагревании. Триплет, сохраняющийся вплоть до высоких температур, относится к наиболее стабильным центрам. Мы считаем, что такими центрами являются атомы Li, замещающие один атом в кубической гранцентрированной решетке благородного газа (так называемые А-центры (4)). Спектр люминесценции при возбуждении в области поглощения триплет состоит из широкой полосы с максимумом  $9000 \text{ см}^{-1}$ . Квантовый выход люминесценции очень мал 0,005—0,01. Наблюдаемые и рассчитанные энергии (в  $\text{см}^{-1}$ ) переходов в поглощении и излучении А-центров Li/Xe имеют следующие значения (в скобках приведены полуширины полос в  $\text{см}^{-1}$ ):

	Поглощение	Излучение
Эксперимент	14550(400); 14880(300); 15280(250)	9000 (1500)
Расчет	14850	8600; 10000

В данной работе рассматривается модель А-центров, аналогичная модели примесных центров в кристаллах с локализованным электронным возбуждением (4). Учитывается взаимодействие атома Li только с двенадцатью атомами X первой координационной сферы кристалла (X—атом благородного газа). Соответствующая квазимолекула LiX<sub>12</sub>, имеющая симметрию O<sub>h</sub>, изображена на рис. 1. Уровень 2P атома Li не расщепляется в поле октаэдрической симметрии\*. Соответствующее электронное возбужденное состояние квазимолекулы F<sub>1u</sub> трижды вырождено. Структура полосы поглощения, очевидно, связана с электронно-колебательным взаимодействием в этом состоянии. Из 33 нормальных колебаний молекулы три колебания симметрии F<sub>1u</sub>, соответствующие смещению атома Li из центрального положения, имеют частоты, в несколько раз превышающие частоты остальных колебаний (о нормальных колебаниях молекулы XY<sub>12</sub> см. (5)). В пределе при  $m_L/m_X \rightarrow 0$  эти три колебания совпадают и сводятся к трансляционному движению атома Li в ячейке, образованной 12

\* Всюду в дальнейшем пренебрегается спин-орбитальным взаимодействием в 2P-состоянии.

неподвижными атомами X. Такое приближение положено в основу рассматриваемой модели.

В основном состоянии  $A_{1g}$  движение атома Li описывается одной потенциальной поверхностью. В возбужденном состоянии взаимодействие электрона с трансляционным колебанием  $F_{1u}$  приводит к появлению трех энергетических поверхностей (эффект Реннера для многоатомных молекул согласно (5)). Поверхности для обоих состояний  $A_{1g}$  и  $F_{1u}$  строились на основе адиабатических потенциалов для пар: атом Li в  $2S$ - или  $2P$ -состоянии и атом X в основном состоянии, рассчитанных в (6). Потенциальная кривая для взаимодействия Li( $2S$ ) и X (основное состояние атом X) аппроксимировалась потенциалом Леннарда — Джонса (8) — (6) при малых  $r$  и (12) — (6) при больших  $r$ :

$$E_{8-6} = \varepsilon [3 (r_m/r)^8 - 4 (r_m/r)^6];$$

$$E_{12-6} = \varepsilon' [(r'_m/r)^{12} - 2 (r'_m/r)^6]. \quad (1)$$

Из состояния Li ( $2P$ ) и основного состояния атома X образуются два молекулярных состояния: X $\Sigma$  — отталкивательное и ВП — притягательное. Состояние X $\Sigma$  аппроксимировалось экспоненциальной функцией

$$E_{\Sigma} = Ce^{-br}. \quad (2)$$

Состояние ВП аппроксимировалось потенциалом Морзе

$$E_{\Pi} = D_e [1 - e^{-k(r-r_e)}]^2 - D_e. \quad (3)$$

Энергия молекулы LiX рассчитывалась в (6) в первом порядке теории возмущения. Поэтому для построения энергетических поверхностей молекулы LiX<sub>12</sub> можно использовать вычисленные в (6) матричные элементы возмущения, если предположить аддитивность возмущения атома Li 12 атомами X. Смещение атома Li в молекуле LiX<sub>12</sub> задается радиусом-вектором  $\rho$ , направленным из центра симметрии молекулы к ядру Li. Начало координат совмещалось с ядром Li и смещалось вместе с ним.  $\mathbf{R}_i$  — радиус-векторы неподвижных атомов X в этой подвижной системе.

Для состояния  $A_{1g}$  энергия для каждого значения  $\rho$  определялась как сумма парных потенциалов, заданных выражением (1). При малых  $\rho$  угловая часть потенциала усреднялась по методу Херста и Левельта (7), и движение атома Li описывалось в приближении сферического осциллятора. При больших  $\rho$  производилось непосредственное суммирование парных потенциалов. Для возбужденного состояния при каждом смещении атома Li, которое задается либо  $\rho$ , либо набором векторов  $\mathbf{R}_i$ , три поправки к энергии уровня  $2P$  определялись из векового уравнения

$$|V_{mn} - \delta_{mn}E| = 0, \quad m, n = -1, 0, +1,$$

$$\text{где } V_{mn}(\rho) = \sum_{i=1}^{12} V_{mn}(\mathbf{R}_i) = \sum_{i=1}^{12} \langle f(r) Y_1^m(\theta, \varphi) | V(r, \theta, \varphi, \mathbf{R}) | f(r) Y_1^n(\theta, \varphi) \rangle;$$

$r, \theta, \varphi$  — координаты валентного электрона Li;  $f(r)$  — радиальная и  $Y_1^{-1}, Y_1^0, Y_1^{+1}$  — угловые части собственных функций атома Li в  $2P$ -состоянии.

При данном  $\rho$  для вычисления каждого матричного элемента  $V_{mn}(\mathbf{R}_i)$  производился поворот системы координат таким образом, чтобы ось  $z$  новой системы совпадала с  $\mathbf{R}_i$ , направлением на  $i$ -й атом. Собственные функции

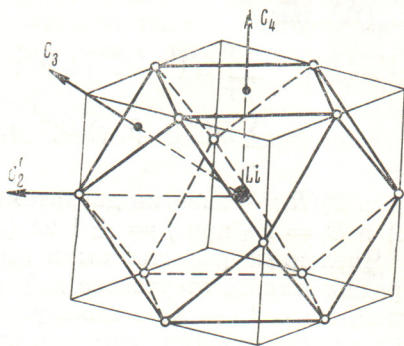


Рис. 1. Модель центра LiXe<sub>12</sub>

при этом преобразуются следующим образом (см. (5)):

$$Y_1^n(\theta, \varphi) = \sum_m D_1^{mn}(\alpha, \beta, \gamma) Y_1^m(\bar{\theta}, \bar{\varphi}), \quad m = -1, 0, +1, \quad (4)$$

где  $\bar{\theta}, \bar{\varphi}$  — углы в новой координатной системе;  $\alpha, \beta, \gamma$  — углы Эйлера, характеризующие поворот системы. Подстановка (4) в выражение для  $V_{mn}(\mathbf{R}_i)$  дает

$$\begin{aligned} V_{mn}(\mathbf{R}_i) &= \sum_{j, j'} \langle f(r) D_1^{jm}(\alpha, \beta, \gamma) Y_1^j | V(r, \bar{\theta}, \bar{\mathbf{R}}_i) | f(r) D_1^{j'm}(\alpha, \beta, \gamma) Y_1^{j'} \rangle = \\ &= \sum_j D_1^{jm}(\alpha, \beta, \gamma) D_1^{jn}(\alpha, \beta, \gamma)^* E_j(R_i) \quad j, j' = -1, 0, +1. \end{aligned}$$

Здесь  $E_j(R_i)$  — энергия двухатомной молекулы LiX:  $E_j = E_z$  при  $j = 0$  из (2) и  $E_j = E_{\Pi}$  при  $j = \pm 1$  из (3).

Численные расчеты были выполнены для A-центра системы Li/Xe. Предполагалось отсутствие деформации решетки вокруг атома примеси и длина связи Li — Xe в молекуле LiXe<sub>12</sub> принималась равной радиусу первой координационной сферы в кристаллическом Xe:  $r_{\text{Li-Xe}} = 4,4 \text{ \AA}$ . Значения параметров в парных потенциалах\* (1) — (3):  $\epsilon = 116 \text{ см}^{-1}$ ;  $r_m = 4,1 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon' = 116 \text{ см}^{-1}$ ;  $r_m' = 4,6 \text{ \AA}$ ;  $C = 7,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ ;  $b = 2,37 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $D_e = 3310 \text{ см}^{-1}$ ;  $k = 1,72 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $r_e = 2,6 \text{ \AA}$ .

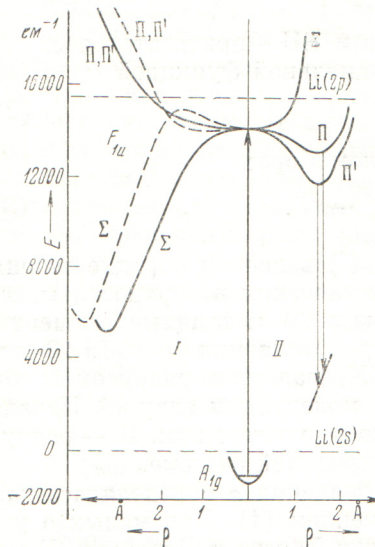


Рис. 2. Энергетические поверхности LiXe<sub>12</sub> в состояниях  $A_{1g}$  и  $F_{1u}$ : I — смещение по оси  $C_3$  (пунктирная линия) и по оси  $C_4$  (сплошная линия), II — смещение по оси  $C_2'$

Поглощение происходит с нулевого колебательного уровня поверхности  $A_{1g}$  на три ветви энергетической поверхности возбужденного состояния (см. рис. 2). Переход при поглощении на поверхность  $\Sigma$  приводит к безызлучательным переходам, так как на этой поверхности расположены глубокие минимумы на большом расстоянии от центра симметрии: 8 минимумов на осях  $C_3$  при  $\rho = 3,6 \text{ \AA}$  глубиной  $8500 \text{ см}^{-1}$  и 6 минимумов на осях  $C_4$  при  $\rho = 3,1 \text{ \AA}$  глубиной  $8900 \text{ см}^{-1}$ . В области этих минимумов происходит пересечение поверхности  $\Sigma$  с поверхностью  $A_{1g}$ . Переход молекулы при поглощении на поверхности  $\Pi$  и  $\Pi'$  приводит к люминесценции из двух соответствующих минимумов, расположенных на осях  $C_2'$  при  $\rho = 1,6 \text{ \AA}$ . Таких пар минимумов 12, их глубина  $1050$  и  $2500 \text{ см}^{-1}$ . Из-за сильного электронно-колебательного взаимодействия вблизи  $\rho = 0$  существует большая вероятность перехода с поверхностей  $\Pi$  и  $\Pi'$  на поверхность  $\Sigma$  с последующей дезактивацией в глубоких минимумах. Этим

\* В (6), к сожалению, не даны точные значения рассчитанных потенциалов, а только приведены некоторые кривые. Проверкой установлено, что возможная ошибка в принятых значениях параметров незначительно изменяет оценки, сделанные в настоящей работе.

объясняется низкий квантовый выход люминесценции. Выше помещены рассчитанные значения переходов в поглощении и излучении, показанных на рис. 2 стрелками. Контуры полос не рассчитывались.

Предложенная модель А-центра позволяет объяснить полученную экспериментально большую величину сдвига полосы люминесценции. Согласно экспериментальным и расчетным величинам представляется вполне удовлетворительным, если учесть, что: а) в модели не рассматривалась релаксация атомов Хе, расположенных вблизи от излучающего атома Li, б) результаты расчета <sup>(6)</sup> некорректны при малых расстояниях Li — Хе. Для расчета спектра поглощения данная модель, учитывающая только колебание  $F_{1u}$ , является хорошим приближением. Вероятно, все остальные колебания дадут вклад только в ширину компонент триплета. Рассчитанное значение энергии перехода при  $\rho = 0$  хорошо согласуется с экспериментальным значением, соответствующим центральной компоненте триплета.

Государственный институт прикладной химии  
Ленинград

Поступило  
25 XII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Беляева, Ю. Б. Предтеченский, Л. Д. Щерба, Изв. АН СССР, сер. физ., **33**, 5, 895 (1969). <sup>2</sup> L. Andrews, G. Pimentel, J. Chem. Phys., **47**, 2905 (1967). <sup>3</sup> А. А. Беляева, Ю. Б. Предтеченский, Л. Д. Щерба, Оптика и спектроскопия, **24**, 449 (1968). <sup>4</sup> К. К. Ребане, Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, «Наука», 1968. <sup>5</sup> A. D. Liehr, J. Phys. Chem., **67**, 389 (1963). <sup>6</sup> W. E. Baylis, J. Chem. Phys., **51**, 2665 (1969). <sup>7</sup> R. P. Hurst, G. M. H. Levelt, J. Chem. Phys., **34**, 54 (1961). <sup>8</sup> Дж. Хиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.