

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АТОМОВ Li В МАТРИЦАХ ИЗ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

А. А. Беляева, Ю. Б. Предтеченский и Л. Д. Щерба

Получены спектры поглощения и люминесценции атомов Li, стабилизированных в матрицах из благородных газов и азота при температуре жидкого гелия. Показано, что при  $M/R \geq 3000$  концентрация молекул  $Li_2$ ,  $Li_3$  и т. д. пренебрежимо мала. Предложена модель примесных центров для систем — атом щелочного металла в матрице из благородного газа. Дана качественная интерпретация спектра поглощения и люминесценции А-центра — атома щелочного металла, заместившего один атом в решетке матрицы (симметрия кристаллического поля  $O_h$ ). Триплетное расщепление полосы поглощения и сдвиг полосы люминесценции А-центра объясняются взаимодействием атома щелочного металла в возбужденном Р-состоянии с колебаниями решетки.

### Введение

Спектры поглощения атомов Li, стабилизированных в матрицах из Ag, Kr и Xe (эти системы будут в дальнейшем обозначаться Li/X, где X — Ag, Kr, Xe), изучались в работах [1-3]. Для всех систем Li/X наблюдалась широкая полоса со сложной структурой в области  $14\ 000 \div 16\ 000\ \text{см}^{-1}$ , отнесенная авторами к переходу  $2^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2, 3/2}$  атома Li в матрице. Предложенные в этих работах модели примесных центров и объяснение структуры полосы не являются достаточно обоснованными. Кроме того, имеются расхождения между данными разных авторов о числе и положении отдельных компонент.

Целью настоящей работы явилось дальнейшее исследование систем Li/X. Получены спектры поглощения и люминесценции атомов Li в матрицах из Ag, Kr, Xe и  $N_2$  в интервале температур  $4 \div 80^\circ\ \text{K}$ . Предложена модель примесных центров для систем — атомы щелочного металла в матрице из благородного газа, на основе которой качественно интерпретированы спектры поглощения и люминесценции.

### Экспериментальные результаты

Экспериментальная установка для наблюдения спектров поглощения и люминесценции, а также методика приготовления образцов описаны ранее в [4].

В правой части рис. 1 приведены спектры поглощения атомов Li в Ag, Kr, Xe и  $N_2$  при  $M/R=10^4$  ( $M$  — число молей матрицы,  $R$  — число молей Li) в области  $13\ 500 \div 16\ 500\ \text{см}^{-1}$ . Вертикальной чертой отмечен резонансный переход свободного атома Li. При увеличении концентрации атомов Li ( $M/R < 10^3$ ), помимо атомной полосы, наблюдается полоса при  $20\ 000\ \text{см}^{-1}$ , относящаяся к переходу  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u$  молекулы  $Li_2$ .

Нагревание образца приводит к уменьшению интегральной интенсивности атомной полосы вследствие рекомбинации атомов. Кроме того, происходит упрощение спектра. При температурах выше  $30^\circ\ \text{K}$  для Ag,  $40^\circ\ \text{K}$  для Kr,  $50^\circ\ \text{K}$  для Xe и вплоть до полного исчезновения поглоще-



Таблица 1

Положение максимумов полос излучения и поглощения  
A-центров для Li/X (в  $\text{см}^{-1}$ ) при  $4.2^\circ \text{K}$

Матрица	Излучение	Поглощение		
		a	b	c
Ar	11 000	15 130	15 450	15 750
Kr	10 300	15 100	15 400	15 700
Xe	9300	14 620	14 860	15 200
N <sub>2</sub>	—	14 850	15 240	15 700

ния остается характерный триплет с постоянными относительными интенсивностями компонент. Положения максимумов компонент триплета указаны в табл. 1.

Для Li/N<sub>2</sub> (рис. 1) уже при  $4.2^\circ \text{K}$  полоса поглощения представляет собой триплет. При медленном нагревании осадка заметных изменений в спектре не происходит, но при  $14^\circ \text{K}$  (температура фазового перехода)

интенсивность полосы поглощения резко уменьшается, и полоса теряет структуру. Стабилизировать атомы Li в Ne не удалось, несмотря на то что опыты производились при различных условиях осаждения.

На рис. 1 с левой стороны изображены спектры люминесценции Li/X,

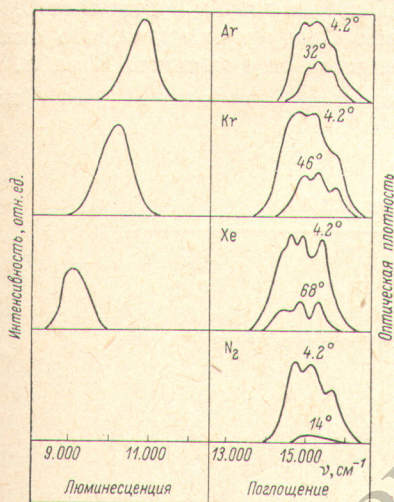


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции систем Li/X при  $M/R \sim 10^4$ .

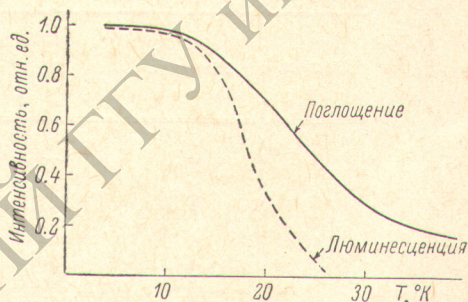


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности резонансной полосы поглощения и полосы люминесценции системы Li/Ar от температуры.

полученные при возбуждении в резонансной полосе поглощения. Для всех трех систем спектр состоит из одной широкой полосы с большим стоковым сдвигом. Данные о спектрах люминесценции приведены в табл. 1. Форма и положение полос не зависят от частоты возбуждающего света. Интенсивность излучения очень низкая. Грубая оценка показывает, что квантовый выход для Li/X на порядок меньше, чем для Na/X (о люминесценции Na/Ar см. [4]). Для Li/N<sub>2</sub> люминесценция в области  $8000 \div 16\,000 \text{ см}^{-1}$  не обнаружена и было установлено, что добавление азота к криптону ( $\sim 1\%$ ) заметно уменьшает интенсивность свечения Li/Kr.

При повышении температуры образца интегральная интенсивность полосы излучения падает быстрее, чем интенсивность полосы поглощения (рис. 2). Повторное захлаживание образца восстанавливает начальное отношение интенсивностей, т. е. имеет место температурное тушение люминесценции. Вид спектра люминесценции Li/Ar и Li/Kr не изменяется при разогреве, для Li/Xe наблюдается постепенный сдвиг максимума полосы в сторону больших частот, достигающий  $400 \text{ см}^{-1}$  при  $50^\circ \text{K}$ .



Стабилизация атомов. Пары над металлическим литием при температуре опытов ( $\sim 400^\circ \text{C}$ ) в основном состоят из атомов, концентрация молекул  $\text{Li}_2$  меньше 0.1%. Таким образом, присутствие в осадке  $\text{Li}_2$  и, возможно,  $\text{Li}_3$ ,  $\text{Li}_4$  и т. д. определяется диффузией и реакциями атомов, происходящими в поверхностных слоях при осаждении.

Полученные спектры дают возможность сделать определенные выводы о стабилизации атомов в зависимости от природы матрицы и степени разбавления. Для этой цели удобно пользоваться величинами  $P_n$ .  $P_n = nN_n/N^0$  — доля атомов Li, присутствующих в образце в виде молекул  $\text{Li}_n$ . Здесь  $N^0$  — общее число атомов Li, попавших на поверхность;  $N_n$  — число молекул  $\text{Li}_n$  в конденсате.  $N^0$  рассчитывалось по интенсивности атомного пучка, выходящего из эффузионной ячейки. Число атомов Li —  $N_1$  и молекул  $\text{Li}_2$  —  $N_2$  определялось из интегральных интенсивностей атомной и молекулярной полос поглощения соответственно. При расчете предполагалось, что вероятность переходов  $2^1S_{1/2} - 2^2P_{1/2, 3/2}$  и  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u$  такая же, как для свободных атома и молекулы. Такое допущение вносит ошибку в определение  $N_1$  и  $N_2$ , не превышающую 40%. Действительно, теоретический расчет [5] показал, что сила осциллятора резонансного перехода примесного атома Li в решетке Ag составляет 0.69 по сравнению с 0.768 для свободного атома. Следует ожидать, что сила осциллятора молекулярного перехода изменится еще меньше. В табл. 2 помещены рассчитанные для нескольких опытов значения  $P_1$ ,  $P_2$  (см. примечание к табл. 2).

Таблица 2  
 $P_n$  для систем Li/X при  $4.2^\circ \text{C}$

№ п. п.	Матрица	M/R	$P_1^*$	$P_2^*$
1	Xe	3300	1	—
2	Xe	1000	0.9	0.05
3	Kr	3300	0.7	0.1
4	Kr	400	0.48	0.24
5	Ar	3300	0.6	0.2
6	Ar	40000	0.48	—
7	$\text{N}_2$	1350	0.15	0.03
8	$\text{N}_2$	1000	0.12	0.05

\* При расчете сила осциллятора перехода  $2S-2P$  (Li) принята 0.758, перехода  $^1\Sigma \rightarrow ^2\Pi$  ( $\text{Li}_2$ ) — 1.00 [7].

Из табл. 2 видно, что  $P_1$  закономерно возрастает, а  $P_2$  падает в ряду Ag, Kr, Xe, а также при увеличении  $M/R$ . Исключение составляет система Li/Ar при большом разбавлении (№ 6). В этом случае не наблюдается молекулярных полос, однако  $P_1=0.48$ . Это отклонение связано с тем, что опыт проводился при очень низком давлении паров Li  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст., когда существенным становится давление и состав газов, образующих фон в кристате и ячейке. В этом случае интенсивность атомного пучка не может быть вычислена обычным методом.

Низкие значения  $P_1$  для Li/ $\text{N}_2$  (№ 7 и 8) могут быть связаны с химическими реакциями, происходящими либо в эффузионной ячейке, либо на поверхности образца при напылении (например, образование молекул  $\text{Li}_3\text{N}$ ).

Измерения относительной интенсивности атомной и молекулярной полос в зависимости от условий осаждения для систем Li/X были проведены также в работе Эндрюса и Пиментела [1]. Эти результаты хорошо согласуются с полученными в настоящей работе, но оценки относитель-



ной концентрации атомов и молекул существенно различаются. Так, доля стабилизированных атомов для Li/Ag и Li/Kr при  $M/R=1.8 \cdot 10^4$  составляет 0.02, согласно [1], в то время как из табл. 2 следует, что уже при  $M/R=3 \cdot 10^3$  стабилизируется больше половины всех атомов. Это расхождение вызвано тем, что в [1] при расчете использовано отношение сил осцилляторов атомного и молекулярного переходов, в 300 раз превышающее отношение для газовой фазы.<sup>1</sup>

На основе представления об образовании большого количества молекул в матрицах авторы [1] предложили свою версию объяснения сложной структуры атомной полосы. Предлагалось хотя бы часть структуры относить за счет взаимодействия между различными атомами Li или атомом и молекулой, расположенными на различных расстояниях в решетке. Число таких взаимодействующих пар незначительно при случайном распределении частиц в матрице. Однако авторы считали, что формирование пар, как и образование молекул, происходит на поверхности при осаждении за счет направленной диффузии даже при больших  $M/R$ .

Данные настоящей работы показывают, что при  $M/R \geq 3 \cdot 10^3$  концентрация  $Li_2$  значительно меньше концентрации Li, и нет никаких оснований считать, что число взаимодействующих пар существенно отличается от рассчитанного при случайном распределении. Аналогичный вывод сделан в работе [6] при исследовании атомов Cu, Ag и Au в матрицах.

Разумеется, при больших концентрациях взаимодействие между частицами должно проявиться в спектре. Действительно, при  $M/R < 10^3$  вид спектра — число компонент и их положение — существенно зависят от  $M/R$ , скорости осаждения и проч. Этим объясняется расхождение между данными работ [1-3]. При  $M/R \geq 3 \cdot 10^3$  вид спектра перестает зависеть от  $M/R$ . На рис. 1 приведены именно такие «предельные» спектры. Они очень хорошо согласуются с «предельными» спектрами работы [1]. В дальнейшем мы будем рассматривать только эти спектры и полностью пренебрегать взаимодействием между примесными атомами.

**Модель примесного центра.** Предложенная в настоящей работе модель примесных центров распространяется как на системы Li/X, так и на другие системы — атом щелочного металла в решетке благородного газа (M/X). В спектрах атомов Na, K, Rb и Cs в матрицах из благородных газов [8-11] резонансная полоса поглощения состоит из двух триплетов с расстоянием между компонентами  $200 \div 400 \text{ см}^{-1}$ . Расстояние между центральными компонентами триплетов  $1000 \div 1200 \text{ см}^{-1}$ . «Красный» триплет, центр которого приблизительно совпадает с резонансным переходом свободного атома, быстро исчезает при нагревании. «Синий» триплет сохраняется вплоть до относительно высоких температур. Фактически та же самая картина наблюдается в спектре систем Li/X (рис. 1).

Традиционным является следующее объяснение структуры полосы:<sup>2</sup> «красный» триплет относится к нестабильным центрам захвата в кристаллической решетке, «синий» — к стабильным, причем предполагается, что триплетная структура связана с полным снятием орбитального вырождения  $P$ -уровня атома в кристаллическом поле. Например, предполагается [9, 12], что примесный атом замещает два атома в решетке благородного газа — симметрия  $D_{2h}$  — или рядом с атомом, расположенным в узле решетки, находится одна вакансия — симметрия  $C_{2v}$ . Однако сами авторы не считают подобное объяснение вполне удовлетворительным. Действительно, Бриф и Шнепф [13] показали на примере атома Mg в решетке Ag, что в случае одной вакансии, когда из соображений симметрии можно ожидать полного снятия вырождения  $P$ -уровня, в спектре

<sup>1</sup> Авторы [1] определяли это отношение из данных по спектрам для матриц при  $M/R=(1 \div 6) \cdot 10^6$ . Видимо, была допущена ошибка, связанная с трудностью оценки абсолютного числа частиц при больших  $M/R$ .

<sup>2</sup> Эти же соображения привлекаются для объяснения сложной структуры полосы поглощения не только атомов щелочных металлов, но и ряда других атомов в матрице. Сводка литературы содержится в [6].



должны наблюдаться две компоненты, одна из которых представляет собой слабо расщепленный дублет. Этот результат, полученный для примесного атома со слабой спин-орбитальной связью, указывает на несостоятельность объяснения триплетной структуры в рамках предложенных моделей по крайней мере для таких систем, как Li/X и Na/X. Для объяснения триплетной структуры полосы надо предположить существование центров захвата более сложного строения (например, две вакансии в первой координационной сфере примеси). Однако такие центры должны быть неоднородными, т. е. должно существовать несколько различных центров такого типа, что находится в противоречии с самим фактом дискретности структуры полосы.

Данные о люминесценции систем Li/X, а также опубликованные ранее данные о люминесценции системы Na/Ar [4] позволяют предложить принципиально новую модель примесного центра. Большие стоковые сдвиги полос люминесценции, составляющие приблизительно одну треть энергии всего электронного перехода, указывают на то, что атом щелочного металла в *P*-состоянии сильно взаимодействует с колебаниями кристаллической решетки. До сих пор влияние матрицы принято было рассматривать как слабое возмущение в рамках теории кристаллического поля, полностью пренебрегая электронно-колебательным взаимодействием. При учете электронно-колебательного взаимодействия триплетная структура полосы поглощения может быть объяснена без привлечения представлений о низкосимметричных центрах захвата.

В настоящей работе предлагается следующая интерпретация спектров поглощения и люминесценции систем M/X. Стабильные центры, которым соответствует «синий» триплет, представляют собой атомы щелочного металла, расположенные в узле решетки благородного газа, — *A*-центры. Нестабильные центры относятся к атомам примеси, расположенным вблизи дефектов кристаллической решетки, и в дальнейшем здесь не рассматриваются. В случае *A*-центров статическое кристаллическое поле октаэдрической симметрии ( $O_h$ ) не снимает орбитального вырождения *P*-уровня примесного атома. Расщепление уровня вызвано взаимодействием валентного электрона атома с колебаниями решетки симметрии  $E_g$  и  $F_{2g}$ , активными в эффекте Яна—Теллера. Можно привлечь аналогию между *A*-центрами и примесными центрами в щелочногалогидных кристаллах; в обоих случаях это центры с локализованным электронным возбуждением. В спектрах поглощения щелочногалогидных кристаллов, активированных тяжелыми ионами, триплетное расщепление обнаруживает так называемая *C*-полоса, соответствующая возбуждению иона-активатора в  $^1P_1$ -состояние (например, система KCl-Tl, и т. п.). В работе [16] показано, что учет взаимодействия примесного иона с колебанием решетки симметрии  $F_{2g}$  позволяет объяснить наблюдаемую структуру. Люминесценция происходит из искажений конфигурации *A*-центра. Для центров с тяжелым атомом M, например системы Cs/Ar, Cs/Kr и др., как и для центров щелочногалогидных кристаллов, искажение определяется полносимметричным колебанием  $A_{1g}$  и валентными колебаниями  $E_g$  и  $F_{2g}$ , активными в эффекте Яна—Теллера (о люминесценции систем KCl-Tl см., например, [17, 18]). Для *A*-центров с легким атомом M, например системы Li/X, следует в первую очередь рассматривать искажения, вызванные взаимодействием с колебаниями  $F_{1u}$ , самыми высокочастотными в таких системах. Эти колебания активны в эффекте Яна—Теллера второго порядка (эффект Реннера для многоатомных молекул [19]).

Существенно отметить, что атом M в центре замещения в матрице из благородного газа испытывает относительно малое возмущение со стороны окружения; возмущение от разных атомов можно в хорошем приближении считать аддитивным [13].

Таким образом, вид поверхностей адиабатического потенциала и электронно-колебательное взаимодействие *A*-центров оказываются связанными с видом парного потенциала взаимодействия атомов M и X.



В настоящее время можно считать установленным [14, 15, 21], что из двух молекулярных состояний, образованных из  $P$ -состояния атома  $M$  и  $S$ -состояния атома  $X$ , одно является отталкивательным ( $B^2\Sigma$ ), а другое — притягательным ( $A^2\Pi$ ). Наибольшую энергию диссоциации, согласно расчету [14], имеет состояние  $A^2\Pi$  молекулы  $LiXe$  —  $3300\text{ см}^{-1}$ . Основное состояние  $X^2\Sigma$  молекулы  $Li-Xe$  — отталкивательное.

Существенно разный ход потенциальных кривых возбужденных состояний  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$  молекулы  $M-X$  приводит к большой величине расщепления трех энергетических поверхностей возбужденного состояния  $A$ -центра и появлению на них глубоких минимумов. Метод расчета поверхностей адиабатического потенциала  $A$ -центра, основанный на данных работы [14] для парного потенциала, кратко изложен нами в [20] на примере системы  $Li/Xe$ . Дана оценка величины сдвига полосы люминесценции атома  $Li$  в  $Xe$  при учете взаимодействия примесного атома только с колебанием  $F_{1u}$  кристаллической решетки. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальным значением; качественно объяснен низкий квантовый выход люминесценции.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Р. Б. Душину и В. И. Машенджинову за полезную дискуссию.

#### Литература

- [1] L. Andrews, G. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **47**, 2905, 1967.
- [2] А. А. Беляева, Ю. Б. Предтеченский, Л. Д. Щерба. *Опт. и спектр.*, **24**, 449, 1968.
- [3] R. V. Merrithew, G. V. Marusak, C. E. Blount. *J. Molec. Spectr.*, **29**, 54, 1969.
- [4] А. А. Беляева, Ю. Б. Предтеченский, Л. Д. Щерба. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **33**, 895, 1969.
- [5] R. Bhargava, D. L. Dexter. *Phys. Rev.*, **B1**, 1, 1970.
- [6] L. Brewer, A. B. King. *J. Chem. Phys.*, **53**, 3981, 1970.
- [7] W. J. Tango, R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, **53**, 3094, 1970.
- [8] M. McCarty, G. W. Robinson. *Molec. Phys.*, **2**, 415, 1959.
- [9] W. Weyhmann, F. M. Pipkin. *Phys. Rev.*, **137**, 490, 1965.
- [10] S. L. Kupferman, F. M. Pipkin. *Phys. Rev.*, **166**, 207, 1968.
- [11] B. Meyer. *J. Chem. Phys.*, **43**, 2986, 1965.
- [12] W. W. Duley. *Canad. J. Phys.*, **48**, 477, 1970.
- [13] M. Brith, O. Schnerp. *J. Chem. Phys.*, **39**, 2714, 1963.
- [14] W. E. Baylis. *J. Chem. Phys.*, **51**, 2665, 1969.
- [15] А. А. Беляева, Р. Б. Душин, Е. В. Никифоров, Ю. Б. Предтеченский, Л. Д. Щерба. *ДАН СССР*, **198**, 1117, 1971.
- [16] J. Toyazawa, M. Inoue. *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1663, 1966.
- [17] Н. Н. Кристофель. *Опт. и спектр.*, **9**, 615, 1960.
- [18] A. Fukuda. *Phys. Rev.*, **B1**, 4161, 1970.
- [19] A. D. Liehr. *J. Phys. Chem.*, **67**, 389, 1963.
- [20] А. А. Беляева, Р. Б. Душин, Ю. Б. Предтеченский, Л. Д. Щерба. *ДАН СССР*, **199**, 3, 119, 1971.
- [21] M. Krauss, P. Maldonado, A. Wahl. *J. Chem. Phys.*, **54**, 4944, 1971.

Поступило в Редакцию 13 августа 1971 г.