

*Н.Ю. Масалітіна, О.М. Огурцов, О.М. Близнюк, О.О. Хлопицький*

**ПЕРЕНОСЕННЯ ЕНЕРГІЇ МАТРИЦЯМИ АТОМАРНИХ КРІОКРИСТАЛІВ ДО МАТРИЧНО-ІЗОЛЬОВАНИХ МОЛЕКУЛ N<sub>2</sub> ТА СО**

**Національний технічний університет «ХПІ», м. Харків  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ**

Досліджено процеси матрично-активованого перенесення енергії до матрично-ізольованих двоатомних гомо- (N<sub>2</sub>) та гетероатомних (СО) домішкових молекул в атомарних крио кристалах кріптону та аргону. Визначені енергетичні діапазони фотозбудження домішкових молекул, в яких найбільш ефективно функціонує канал матрично-активованого перенесення енергії електронного збудження до матрично-ізольованих центрів.

Дослідження реакційної молекулярної динаміки хімічних реакцій, поряд з методами молекулярних пучків і розділеної у часі фемтосекундної зондуєчої спектроскопії, виконується методом матричної ізоляції реагентів в інертних матрицях [1–3], серед яких найбільш часто використовують матриці благородних газів [4], які, як було показано недавно, є активними учасниками фізико-хімічних реакцій в матрично-ізольованих об'єктах [5]. Для дослідження матрично-ізольованих об'єктів – атомів, молекул, іонів, радикалів, молекулярних комплексів – традиційно використовують різні спектральні методи [6]. Серед актуальних напрямів спектроскопічного дослідження матрично-ізольованих об'єктів можна виділити розробку методик фотостимульованого синтезу сполук благородних газів [4] та дослідження динаміки дисоціації малих молекул, що стимульована електронними збудженнями, в матрицях інертних крио кристалів [7]. Аналіз таких процесів утруднений необхідністю урахування ефектів сольватації домішкових центрів в твердих розчинах [6] та матрично-обумовленого транспорту енергії електронних збуджень до матрично-ізольованих об'єктів [8]. Саме проблема керування фізико-хімічними процесами перенесення енергії до домішкових центрів є ключовою в кріохімії матрично-ізольованих молекул [1], оскільки ці процеси безпосередньо впливають на ефективність комплексоутворення домішкової молекули з оточуючими атомами матриці [2], що й визначає динаміку релаксації матрично-ізольованих центрів [7].

Оскільки при будь-якому способі збудження матриці пучками часток високих енергій всі високозбуджені стани конденсованої системи за

час 10<sup>-13</sup>–10<sup>-10</sup> с релаксують із переважним утворенням вторинних електронів, то особливості процесів матрично-активованого перенесення енергії до матрично-ізольованих центрів визначаються саме динамікою релаксації вторинних електронів та екситонів, що ними збуджуються, які і є основними переносниками енергії електронного збудження в матриці. В цій роботі процеси матрично-активованого перенесення енергії до матрично-ізольованих центрів досліджено на найпростіших модельних системах двоатомних гомо- (N<sub>2</sub>) та гетероатомних (СО) домішкових молекулах, матрично-ізольованих в атомарних крио кристалах кріптону та аргону.

Для вивчення процесів перенесення енергії електронного збудження ми використовували селективне фотозбудження імпульсним синхротронним випромінюванням на світлосильній установці SUPERLUMI, що була змонтована на каналі І накопичувального кільця DORIS-III Гамбурзької синхротронної лабораторії HASYLAB Міжнародного синхротронного центру DESY в Германії. Фотолюмінісценція досліджувалась при селективному фотозбудженні первинним монохроматором із спектральним розділенням  $\Delta\lambda=0,25$  нм в вакуумному ультрафіолеті в діапазоні енергій фотонів 5–40 эВ та реєстрації люмінесценції вторинним  $\Delta\lambda=0,2$  нм в діапазоні енергій фотонів 4–45 эВ при температурі T=7 К. Експериментальна установка та методи вирошування зразків докладно описані в роботі [9]. Концентрація домішок в зразках складала 0,1 ат.%, при якій не відбувається утворення комплексів між домішковими молекулами, і вони є дійсно матрично-ізольованими одна від одної [8].

Спектр фотолюмінісценції крио кристалів

криптоні, що доповані нітрогеном N<sub>2</sub>, при збудженні зразка фотонами з енергіями  $h\nu=21,7$  еВ та  $h\nu=23,7$  еВ наведено на рис. 1. В області енергій 4,0–7,5 еВ розташована система смуг, що формується головним чином переходами  $(A^3\Sigma_u^+, v'') \rightarrow (X^1\Sigma_g^+, v')$  для  $v''=1$  і 2 в молекулі N<sub>2</sub>, що відповідають смугам Вегарда-Каплана в випромінюванні газоподібного нітрогену [10]. Широка смуга з максимумом на 8,4 еВ є смугою М люмінесценції автолокалізованих квазімолекулярних екситонів кристалічного криптону [11]. Видно, що ефективність збудження домішкової люмінесценції за відношенням до люмінесценції автолокалізованих екситонів фотонами з енергіями  $h\nu=21,7$  еВ вдвічі вище, ніж фотонами з енергіями  $h\nu=23,7$  еВ.

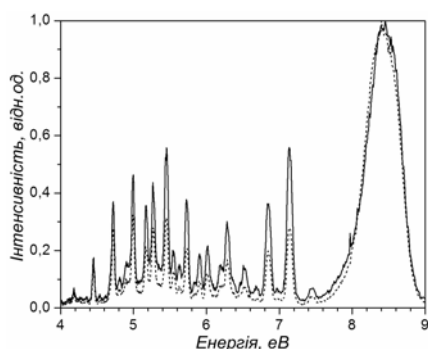


Рис. 1. Спектр фотолюмінесценції кристалу криптону з домішкою N<sub>2</sub> при збудженні фотонами з енергією  $h\nu=21,7$  еВ (суцільна лінія) та  $h\nu=23,7$  еВ (пунктир)

На рис. 2 наведено спектр збудження люмінесценції смуги (0–3) Вегарда-Каплана 5,27 еВ, в якому можна виділити три частини. В діапазоні від 5,5 еВ до початку екситонного поглинання матрицею криптону ( $E_1^{Kr}=10,14$  еВ – енергетичне положення дна найнижчої  $\Gamma(3/2)$ ,  $n=1$  екситонної зони в твердому Кг [9]) відбувається пряме збудження домішкової молекули нітрогену збуджуючими фотонами. Оскільки концентрація домішок складає 0,1 ат.%, то ефективність прямого збудження домішок фотонами була достатньо низькою.

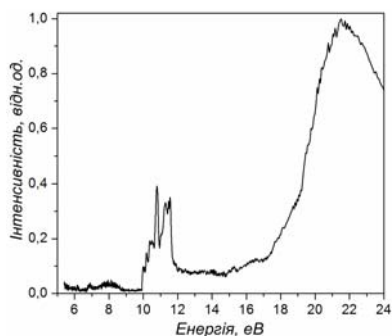


Рис. 2. Спектр фотозбудження смуги (0–3) Вегарда-Каплана 5,27 еВ молекул N<sub>2</sub>, матрично-ізолюваних в матриці Кг

При підвищенні енергії фотонів вище за  $E_1^{Kr}$  і до енергії забороненої зони  $E_g^{Kr}=10,61$  еВ [9] (в екситонній області спектра) відбувається збудження вільних екситонів в матриці Кг, які, розповсюджуючись по кристалу, переносять енергію збудження до домішкових молекул нітрогену та збуджують їх. Це проявляється в спектрі збудження на рис. 2 у вигляді смуги в області  $E_1^{Kr}-E_g^{Kr}$ , структура якої визначається екситонним спектром поглинання твердого Кг.

При подальшому підвищенні енергії фотонів ефективність перенесення енергії до домішкових молекул нітрогену різко спадає при  $E_g^{Kr}$  та починає зростати тільки при енергіях, що вищі за енергію  $E_2^{Kr}=17,5$  еВ, коли в результаті непружного розсіяння фотоелектронів збуджується молекула домішки, а у фотоелектрона залишається ще достатньо енергії, щоб збуджувати другу молекулу домішки. Таке збільшення ефективності збудження матрично-ізолюваних молекул N<sub>2</sub> спостерігається в спектрі збудження люмінесценції у вигляді широкої смуги з максимумом при 21,7 еВ. Очевидно, що саме в області енергій фотонів 20–24 еВ матрично-активоване перенесення енергії до матрично-ізолюваних молекул N<sub>2</sub> в матриці Кг відбувається найбільш ефективно.

На рис. 3 і 4 наведені аналогічні спектри люмінесценції та збудження люмінесценції молекул CO в матриці Аг. В області енергій 5–6 еВ розташована система вузьких смуг, що формуються переходами  $(a^3\Pi, v'') \rightarrow (X^1\Sigma^+, v')$  для  $v''=0$  та  $v''=0,1,2$  в матрично-ізолюваних молекулах CO, які відповідають системі смуг Камерона у випромінюванні газоподібного CO [12]. У випадку матрично-ізолюваних молекул CO в матриці аргону система смуг Камерона частково перекривається широкою смугою Н люмінесценції аргонічної матриці з максимумом при 6,2 еВ. Смуга Н формується переходами в молекулярних іонах із стану  $(Ar_2^+)^*$  (асимптотично відповідними основному стану іона  $Ar^+$  та збудженому стану атома  $Ar^+(^3P_{1,2})$ ) в стані  $Ar_2^+$  (асимптотично основним станам іона  $Ar^+$  та атома Аг) [5]. Широка смуга з

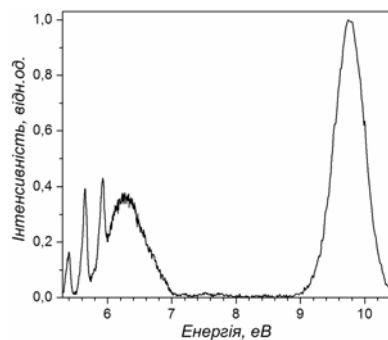


Рис. 3. Спектр фотолюмінесценції кристалу аргону з домішкою CO при збудженні фотонами з енергією  $h\nu=14,2$  еВ

максимумом на 9,8 еВ є смугою М люмінесценції автолокалізованих квазімолекулярних екситонів твердого аргону [11].

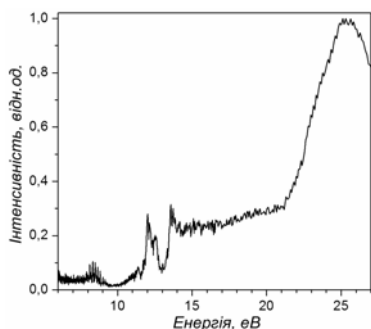


Рис. 4. Спектр фотозбудження смуги Камерона 5,65 еВ молекул СО, матрично-ізолюваних в матриці Аг

На рис. 4 наданий спектр збудження смуги  $a^3\Pi(v'=0) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''=1)$  матрично-ізолюваних молекул СО ( $E_{\text{випр}}=5,65$  еВ). Так же, як і для системи  $N_2$  в криптоні, в спектрі збудження СО в аргоні можна виділити три частини. В діапазоні енергій від 6 еВ до початку екситонного поглинання матрицею Аг відбувається пряме збудження домішкової молекули СО збуджуючими фотонами. Енергетичне положення дна найнижчої  $\Gamma(3/2), n=1$  екситонної зони в твердому аргоні  $E_{1Ar}=12,06$  еВ [9]. Так же як і у випадку  $N_2/Kr$  ефективність прямого збудження домішок фотонами була достатньо низькою.

При підвищенні енергії фотонів в екситонній області спектра, починаючи від  $E_{1Ar}$  і до енергії забороненої зони  $E_g^{Ar}=14,16$  еВ [9], відбувається збудження вільних екситонів в матриці Аг, які, розповсюджуючись по кристалу, переносять енергію збудження до домішкових молекул СО та збуджують їх. Це проявляється в спектрі збудження на рис. 4 у вигляді набору піків в області  $E_{1Ar}-E_g^{Ar}$ , структура якого визначається екситонним спектром поглинання твердого Аг.

При подальшому підвищенні енергії фотонів ефективність перенесення енергії до домішкових молекул СО спадає при  $E_g^{Ar}$  та починає зростати тільки при енергіях, що вищі за енергію  $E_2^{Ar}=21$  еВ, коли в результаті непружного розсіяння фотоелектронів збуджується молекула домішки, а у фотоелектрона залишається ще достатньо енергії для збудження наступної молекули домішки. Таке збільшення ефективності збудження матрично-ізолюваних молекул СО спостерігається в спектрі збудження люмінесценції у вигляді широкої смуги з максимумом при 25 еВ. Очевидно, що саме в області енергій фотонів 24–27 еВ матрично-активоване перенесення енергії до матрично-ізолюваних молекул СО в матриці Аг відбувається найбільш ефективно.

Аналіз експериментальних результатів, таким чином, показує, що матрично-активоване перене-

сення енергії як для випадку гомо- ( $N_2$ ), так і для випадку гетероатомних (СО) домішкових двоатомних молекул, матрично-ізолюваних в атомарних кристаллах інертних елементів, найбільш ефективний в області непружного розсіяння фотоелектронів матриці, що супроводжується мультиплікацією електронних збуджень. Збуджуючий фотон з енергією, що є вищою за порогову енергію  $E > E_2$ , утворює електрон-діркову пару. «Гарячий» фотоелектрон може розсіятися непружно на домішковій молекулі з переходом в стан з меншою енергією, знаходячись в якому, він має все ще достатньо енергії для збудження ще однієї молекули домішки. Результатом цього процесу розмноження електронних збуджень є суттєве зростання інтенсивності випромінювання домішки при  $E > E_2$ . Теоретично процес непружного розсіяння електронів було досліджено в роботі [13]. В рамках цієї теорії, яка розглядає перехід між двома параболічними енергетичними зонами, екстремуми яких знаходяться в  $\Gamma$ -точці зони Бріллюена, порогову енергію утворення вторинної електрон-діркової пари можна оцінити за формулою

$$E_{th} = E_g + E_g \cdot \left( 1 + \frac{m_e}{m_h} \right), \quad (1)$$

де  $m_e$  і  $m_h$  – ефективні маси електрона та дірки, відповідно. Для оцінювання порогової енергії мультиплікації збудження матрично-ізолюваних домішкових молекул фотоелектронами матриці можна використати аналогічне співвідношення

$$E_{th}^i = E_g + E_i \cdot \left( 1 + \frac{m_e}{m_h} \right), \quad (2)$$

де  $E_i$  – енергія найнижчого електронного переходу в матрично-ізолюваній молекулі. Для випадків СО/Аг та  $N_2/Kr$  відповідні енергії дорівнюють  $E_i^{CO} = 5,96$  еВ [12] та  $E_i^{N_2} = 6,14$  еВ [14]. Тоді, використовуючи формулу (2) та наступні значення ефективних мас електронів та дірок  $m_e(Ar) = 0,48 \cdot m_0$ ;  $m_h(Ar) = 5,3 \cdot m_0$ ;  $m_e(Kr) = 0,42 \cdot m_0$ ;  $m_h(Kr) = 3,6 \cdot m_0$  [15] ( $m_0$  – маса спокою вільного електрона), отримуємо значення порогових енергій мультиплікації збудження матрично-ізолюваних домішкових молекул фотоелектронами матриці  $E_{th}^{CO} = 20,66$  еВ та  $E_{th}^{N_2} = 17,46$  еВ, що є близькими до експериментально визначених значень  $E_2$ .

Таким чином, на модельних системах експериментально досліджено фізико-хімічні процеси перенесення енергії матрицями атомарних кристалів криптону та аргону до двоатомних матрично-ізолюваних домішкових молекул  $N_2$  та СО. Виділено три енергетичні діапазони фотонних енергій збудження системи матриця-домішка, що відрізняються механізмами заселення домішкових

збуджених молекулярних станів. В рамках спрощеної теорії, яка розглядає перехід між двома параболічними енергетичними зонами, отримано значення порогових енергій мультиплікації збудження матрично-ізольованих домішкових молекул N<sub>2</sub> та CO фотоелектронами матриць криптону та аргону, відповідно. Експериментально визначено діапазони енергій фотозбудження досліджених модельних матрично-ізольованих систем, в яких найбільш ефективно функціонує канал матрично-активованого перенесення енергії електронного збудження до матрично-ізольованих центрів.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Сергеев Г.Б., Батюк В.А.* Криохимия. — М.: Химия, 1978. — 296 с.
2. *Bally T.* Matrix Isolation // *Reactive Intermediate Chemistry*. — 2004. — P.797-845.
3. *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species* / Ed. by L. Andrews, M. Moscovitz. — North Holland Publishing, 1989. — 438 p.
4. *Physics and Chemistry at Low Temperatures* / Ed. by L. Khriachtchev. — Pan Stanford Publishing, 2011. — 536 p.
5. *Ogurtsov A.N.* Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals // *Spectroscopy of Emerging Materials*. — 2004. — P.45-56.
6. *Исследования матрично-изолированных частиц: спектроскопия и молекулярное моделирование* / Немухин А.В., Хрящёв Л.Ю., Григоренко Б.Л. та ін. // *Успехи химии*. — 2007. — Т.76. — № 12. — С.1163-1170.
7. *Apkarian V.A., Schwentner N.* Molecular Photodynamics in Rare Gas Solids // *Chem. Rev.* — 1999. — Vol.99. — № 6. — P.1481-1514.
8. *Photoelectron scattering in CO doped solid Ar* / Ogurtsov A.N., Savchenko E.V., Becker J. et al. // *Chem. Phys. Lett.* — 1997. — Vol.281. — № 4-6. — P.281-284.
9. *Огурцов А.Н.* Модификация криокристаллов электронными возбуждениями. Монография. — Харьков: НТУ «ХПИ», 2009. — 368 с.
10. *Luminescence Spectra of Matrix Isolated N<sub>2</sub> at High Pressure and Low Temperature* / Semling M., Jordan M., Syassen K. et al. // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol.106. — № 4. — P.1336-1345.
11. *Ogurtsov A.N., Masaliitina N.Yu.* Luminescent analysis of defect accumulation kinetics in radiation technology of crystal structure modification by irradiation // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2011. — № 1. — С.144-146.
12. *Bahrtdt J., Gurtler P., Schwentner N.* Triplet States of CO Trapped in Rare Gas Crystals // *J. Chem. Phys.* — 1987. — Vol.86. — № 11. — P.6108-6114.
13. *Vasil'ev A.N., Fang F., Mikhailin V.V.* Impact Production of Secondary Electronic Excitations in Insulators: Multiple-parabolic-branch Band Model // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Vol.60. — № 8. — P.5340-5347.
14. *Pan S.L., Zumofen G., Dressler K.* Vibrational Relaxation in the A<sup>3</sup>e<sub>u</sub><sup>+</sup> State of N<sub>2</sub> in Rare Gas Matrices // *J. Chem. Phys.* — 1987. — Vol.87. — № 6. — P.3482-3491.
15. *An Analysis of Electron-hole Recombination in Solid Krypton Using Time-resolved VUV-luminescence Spectroscopy* / V. Kisand, M. Kirm, S. Vielauer, G. Zimmerer // *Surf. Rev. Lett.* — 2002. — Vol.9. — № 2. — P.783-788.

Надійшла до редакції 29.01.2013