

УДК 544.51

ИЗЛУЧЕНИЕ N_2 $B^3\Sigma_u^- \rightarrow B^3P_g$ В СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДОГО НЕОНА, ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ

© 2025 г. Р. Е. Болтнев^{1, 2, *}, И. Б. Быхало², И. Н. Крушинская^{2, **}, А. А. Пельменёв²¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Филиал федерального исследовательского центра химической физики
им. Н.Н. Семёнова РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: boltnev@gmail.com

**E-mail: irkrush@gmail.com

Поступила в редакцию 30.10.2024 г.

После доработки 19.11.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

Впервые в матрице неона при 5 К в результате термостимулированной рекомбинации атомов азота наблюдались и были идентифицированы спектры люминесценции молекулярного азота на переходах между высоколежащими состояниями $B^3\Sigma_u^-$ и B^3P_g .

Ключевые слова: оптическая спектроскопия, атомы и молекулы азота, криогенная плазма, матричная изоляция, радикалы

DOI: 10.31857/S0023119325020037 EDN: ALANEI

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наметился интерес к практическому применению криогенной плазмы вплоть до температур жидкого гелия [1–5]. Для определения температуры неравновесной плазмы часто используются спектры люминесценции молекулярного азота. Как правило, для этого анализируется вращательная структура спектров следующих переходов $B^3\Pi-A^3\Sigma$ (first positive system, FPS) и $C^3\Pi-B^3\Pi$ (second positive system, SPS) в нейтральной молекуле азота, а также $B^2\Sigma-X^2\Sigma$ (first negative system, FNS) в молекулярном ионе N_2^+ [6]. Газообразный гелий может быть использован для создания криогенной плазмы вплоть до температуры равной 1 К, при которой его равновесное с жидкой фазой давление составляет ≈ 1 Па. Поэтому для достижения равновесия между поступательными и вращательными степенями свободы в гелиевой плазме для определения температуры буферного газа наиболее предпочтительным является использование переходов FPS, время жизни верхнего состояния в которой составляет 8 мкс против 37 и 62 нс для верхних состояний в SPS и FNS [7] соответственно. Другим достоинством использования молекулярных полос FPS является увеличение их интенсивности при понижении температуры плазмы даже в послесвечении. Как было недавно показано, существенное упрощение структуры вращательных спектров при понижении температуры плазмы до 50 К (за счет опустошения вы-

соких вращательных уровней) позволяет использовать для определения температуры также полосы перехода $B^3\Sigma_u^- \rightarrow B^3P_g$ (infrared afterglow system, IRAS) молекулы азота [8] с временем жизни верхнего состояния в несколько десятков мкс [7].

При конденсации в жидком гелии струи газообразного гелия с небольшим содержанием примеси, прошедшей зону электрического разряда, в объеме жидкости формируются пористые материалы, образованные примесными нанокластерами [2]. Примесь-гелиевые конденсаты (ПГК) позволяют исследовать методами ЭПР и оптической спектроскопии протекание различных химических реакций, например туннельных [9], исследовать структуру нанокластеров, образованных одним или несколькими типами примесных частиц [10], получать высокоэнергетические системы с высокими концентрациями стабилизированных в примесных нанокластерах радикалов, например атомов азота [11].

К настоящему времени в матрице неона, допированной азотом, при ее возбуждении электронным пучком либо излучением с длиной волны менее 180 нм наблюдались спектры люминесценции только трех систем молекулярного азота: системы Огавы–Танаки–Уилкинсона–Малликена – $a^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, системы Вегарда–Каплана (Vegard–Kaplan, V-K) – $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ и ранее упомянутой SPS [12]. В данной работе мы приводим 4 новые полосы в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне, которые наблюда-

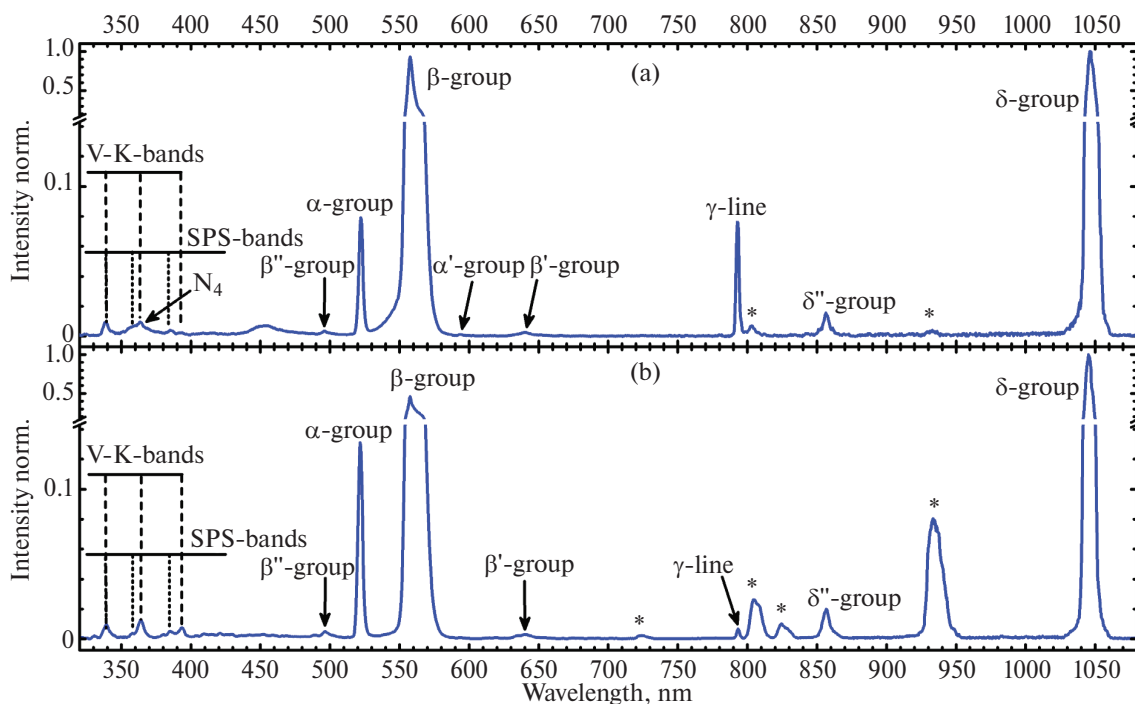


Рис. 1. Спектры, зарегистрированные при разрушении образцов, полученных конденсацией смесей: (а) $[N_2]/[Ne]/[He] = 1/20/500$; (б) $[N_2]/[Ne]/[He] = 1/100/10000$. Полосы, отмеченные звездочками, не наблюдались ранее в матрицах неона.

лись при разрушении образцов, сконденсированных из газовой смеси $[N_2]/[Ne]/[He] = 1/100/10000$, прошедшей зону электрического разряда непосредственно перед введением в объем сверхтекучего гелия. Выполненный анализ характеристик обнаруженных полос позволил установить, что все они относятся к системе IRAS — переходам между уровнями $B^3S_u^-$ и B^3P_g .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробное описание экспериментальной методики для регистрации оптических спектров при разрушении образцов примесь-гелиевых конденсатов приведено в работе [13]. Заранее приготовленная газовая смесь подавалась во внутренний объем оптического криостата через источник атомов, в котором она проходила через зону высокочастотного разряда. Как правило, в смеси присутствует незначительное количество кислорода ($\sim 10^{-6}$), присутствие которого обнаруживается в оптических спектрах. Под источником атомов в 2–3 см находился стеклянный стакан, заполненный сверхтекучим гелием при температуре ≈ 1.5 К. Температура измерялась при помощи калиброванного термометра, расположенного на дне стакана. Струя (суммарный поток $\sim 10^{19}$ атомов/с) упиралась в поверхность гелия в стакане, формируя на ней кратер. По мере охлаждения струи примесные частицы агреги-

ровали в нанокластеры размером 5–6 нм. После накопления пористого, аэрогелеподобного образца, образованного примесными нанокластерами, поток газовой смеси перекрывался и разряд выключался. Система сбора света была сфокусирована на образце в стакане. После испарения гелия из стакана образец разогревался и разрушался. Разрушение исследуемых образцов происходило при температурах 5–8 К и сопровождалось свечением и яркими вспышками. Излучение заводилось в световод, из которого попадало в компактный спектрометр Ocean Optics HR2000+ для регистрации в диапазоне от 300 до 1100 нм с разрешением 1 нм. Спектры, зарегистрированные спектрометром, корректировались с учетом спектральной чувствительности прибора и потеря в используемом световоде.

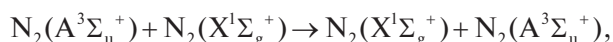
На рис. 1 представлены спектры, зарегистрированные при разрушении образцов, полученных конденсацией смесей $[N_2]/[Ne]/[He] = 1/20/500$ (рис. 1а) и $[N_2]/[Ne]/[He] = 1/100/10000$ (рис. 1б). После коррекции спектров на спектральную чувствительность использованной системы регистрации они были пронормированы по интенсивности. Помимо известных из литературы линий и полос, наблюдаемых в спектрах матриц неона, допированных азотом и кислородом, в спектрах присутствуют 4 новые полосы, отмеченные звездочками, на 724, 805, 824 и 933 нм, не упоминавшихся где-либо ранее. Стоит

отметить, что кислород являлся примесью (не более 0.001%) в используемом для приготовления смесей газообразном гелии.

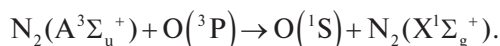
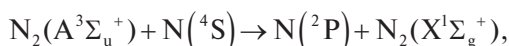
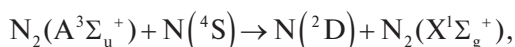
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Необходимо отметить, что при конденсации газовых смесей, содержащих различные виды примесей, кластеры, образующиеся в струе по мере ее охлаждения, имеют оболочечную структуру — вокруг ядра из наиболее тяжелой примеси формируются оболочки из более легких молекул/атомов [10, 11]. В случае азот-неоновой смеси в центре кластера находится азотное ядро, окруженное неоновой оболочкой, на которой также имеется слой адсорбированного гелия. При этом атомы азота, полученные диссоциацией молекул в зоне электрического разряда, с различными концентрациями распределены в ядре и большей частью — в обеих оболочках кластера [10].

При разогреве матриц азота/инертных газов, содержащих стабилизированные атома азота $N(^4S)$, подвижность атомов размораживается и в результате их рекомбинации формируются молекулы N_2 в возбужденном метастабильном состоянии $A^3\Sigma_u^+$. Помимо этого, в матрице азота (т.е. в ядре нанокластера) возбуждение с молекул в метастабильном состоянии $A^3\Sigma_u^+$ может мигрировать:



а также передаваться на атомы азота и кислорода в основном состоянии [14]:



Соответственно, при термостимулированной рекомбинации атомов азота в основном состоянии в матрице появляются возбужденные молекулы азота, а также атомы азота и кислорода в возбужденных состояниях, что проявляется в регистрации молекулярных полос системы Вегарда—Каплана (V-K) и SPS, атомарных переходов $N\ ^2D \rightarrow ^4S$ (α -group), $O\ ^1S \rightarrow ^1D$ (β -group) и $N\ ^2P \rightarrow ^2D$ (δ -group). Кроме того, при нахождении излучающих атомов в окружении молекул азота у атомарных переходов наблюдаются стоксовые и антистоксовые сателлиты, например b' -group и β'' -group, обусловленные одновременным переходом в излучающем атоме кислорода $^1S \rightarrow ^1D$ и колебательным переходом (возбуждением $v = 0 \rightarrow v = 1$ или релаксацией $v = 1 \rightarrow v =$

0) в соседней молекуле азота в основном состоянии $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ [15, 16]. В табл. 1 представлен перечень спектральных линий, зарегистрированных в спектрах, вместе с их положениями и идентификацией (обозначены частица-излучатель и соответствующий переход). В зарегистрированных спектрах также присутствуют линии, относящиеся к более экзотическим частицам, образованным атомами азота. Так, γ -линия соответствует переходу $^1D \rightarrow ^3P$ аниона азота — короткоживущего комплекса, образованного возбужденным метастабильным атомом азота $N(^2D)$ и электроном, который освобождается из ловушки (дефект структуры кластера) под воздействием нагрева кластера либо облучения светом [13]. Широкая полоса на 360 нм, заметная на рис. 1а, относится к молекуле N_4 — продукту рекомбинации иона N_4^+ с термо- или фотоактивированным электроном [17]. Следует отметить, что ионы N_4^+ были зарегистрированы ранее не только в матрицах азота [18], но и неона, допированного азотом, как методом ЭПР [19], так и по ИК-спектрам поглощения [20].

Анализ положений зарегистрированных переходов, отмеченных звездочками на рис. 1, показал, что они хорошо совпадают с известными для газовой фазы переходами молекулы азота между состояниями $V^3S_u^-$ и V^3P_g [7]. Это позволило определить, что излучающая молекула находилась в неоновой матрице — известно, что значения молекулярных констант для термов V^3P_g и $C^3\Pi_u$ в матрице неона и в газовой фазе практически совпадают, так как неон обладает очень низкой поляризуемостью [21]. Было установлено, что излучающими являются 4-й и 5-й колебательные уровни терма $V^3S_u^-$ с энергией ≈ 9 эВ. Предложенная нами идентификация полос и их положения позволяют оценить величины Dv_{5-4} и Dn_{1-0} — разности энергий вовлеченных колебательных уровней для состояний $V^3S_u^-$ и V^3P_g соответственно, и сравнить их с табличными данными, известными для газовой фазы [22]. Полученные величины 1406 и 1694.5 см^{-1} хорошо согласуются с табличными данными 1398 и 1705.2 см^{-1} для термов $V^3S_u^-$ и V^3P_g соответственно с учетом их слабого возмущения матрицей неона.

Кроме того, в пользу нашего предположения свидетельствует тот факт, что полосы, соответствующие переходам между состояниями W^3D_u и $A^3S_u^+$, которые наблюдались ранее в этой же спектральной области в спектрах из матриц аргона и криптона с малыми примесями азота [23], имели ширину $\approx 25\ \text{см}^{-1}$, тогда как полосы, зарегистрированные в нашей работе, имеют ширину $\approx 140\ \text{см}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах, зарегистрированных при разрушении азот-неоновых примесь-гелиевых конденсатов, были обнаружены новые полосы в ближнем ИК-диапазоне, не известные в научной литературе. Выполненный анализ положений и ширины новых полос позволил заключить, что они соответствуют переходам между состояниями $B^3\Sigma^-$ и B^3P_g молекулярного азота в матрице неона.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам госзадания ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (№ 122040500073-4) и Объединенного института высоких температур РАН (№ 075-00270-24-00).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stauss S., Mori S., Muneoka H., Terashima K., Iacopi F.* // J. Vac. Sci. Technol., B. 2013. V. 31. P. 061202; <https://doi.org/10.1116/1.4825202>
2. *Bernard E.P., Boltnev R.E., Khmelenko V.V., Kiryukhin V., Kiselev S.I., Lee D.M.* // J. Low Temp. Phys. 2004. V. 134. P. 133–143; <https://doi.org/10.1023/B:JOLT.0000012546.86092.4a>
3. *Miakonkikh A.V., Kuzmenko V.O., Rudenko, K.V.* // High Energy Chem. 2023. V. 57. Suppl. 1. P. S115–S118; <https://doi.org/10.1134/S0018143923070275>
4. *Boltnev R.E., Kononov E.A., Trukhachev F.M., Vasiliev M.M., Petrov O.F.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V. 29. P. 085004; <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aba2ab>
5. *Antoun G., Tillocher T., Lefauchaux P., Faguet J., Maekawa K., Dussart R.* // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 357; <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79560-z>
6. *Ochkin V.N.* Spectroscopy of Low Temperature Plasma. New York: Wiley, 2009.
7. *Lofthus A., Krupenie P.H.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. P. 113–307; <https://doi.org/10.1063/1.555546>
8. *Boltnev R.E., Atrazhev V.M., Bonifaci N., Bykhalo I.B., Krushinskaya I.N., Khmelenko V.V. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2021. V. 30. P. 075032; <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abefa9>
9. *Gordon E.B., Pel'menev A.A., Pugachev O.F., Khmelenko V.V.* // JETP Lett. 1983. V. 37. P. 282–285.
10. *Wetzel C.K., Lee D.M., Khmelenko V.V.* // J. Low Temp. Phys. 2024. V. 215. P. 294–311; <https://doi.org/10.1007/s10909-023-03026-5>
11. *Meraki A., McColgan P.T., Boltnev R.E., Lee D.M., Khmelenko V.V.* // J. Low Temp. Phys. 2018. V. 192. P. 224–240; <https://doi.org/10.1007/s10909-018-1952-x>
12. *Savchenko E.V., Khyzhniy I.V., Uyutnov S.A., Barabashov A.P., Gumenchuk G.B., Beyer M.K., Bondybey V.E.* // J. Phys. Chem., A. 2014. V. 119. P. 2475–2482; <https://doi.org/10.1021/jp5087575>
13. *Boltnev R.E., Bykhalo I.B., Krushinskaya I.N., Pelmenov A.A., Mao S., Meraki A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 16013–16020; <https://doi.org/10.1039/c6cp01080f>
14. *Oehler O., Smith D.A., Dressler K.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2097; <https://doi.org/10.1063/1.434171>
15. *Sayer R.J., Prince R.H., Duley W.W.* // Proc. Roy. Soc. London, A. 1979. V. 365. P. 235–251; <https://doi.org/10.1098/rspa.1979.0015>
16. *Sayer R.J., Prince R.H., Duley W.W.* // Proc. Roy. Soc. London, A. 1981. V. 373. P. 477–490; <https://doi.org/10.1098/rspa.1981.0005>
17. *Savchenko E.V., Khyzhniy I.V., Uyutnov S.A., Bludov M.A., Barabashov A.P., Gumenchuk G.B., Bondybey V.* // E. J. Low Temp. Phys. 2017. V. 187. P. 62–70; <https://doi.org/10.1007/s10909-016-1706-6>
18. *McColgan P.T., Meraki A., Boltnev R.E., Lee D.M., Khmelenko V.V.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 9045–9057; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b09661>
19. *Knight L.B.Jr., Johannessen K.D., Cobranchi D.C., Earl E.A., Feller D., Davidson E.R.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 885–897; <https://doi.org/10.1063/1.453243>
20. *Thompson W.E., Jacox M.E.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 3856–3861; <https://doi.org/10.1063/1.458771>
21. *Tinti D.S., Robinson G.W.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 3229–3245; <https://doi.org/10.1063/1.1670575>
22. *Western C.M., Carter-Blatchford L., Crozet P., Ross A.J., Morville J., Tokaryk D.W.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 219. P. 127–141; <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.07.017>
23. *Zumofen G., Sedlacek J., Taubenberger R., Pan S.L., Oehler O., Dressler K.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2305; <https://doi.org/10.1063/1.447920>

IRRADIATION N_2 $B'^3\Sigma_u^- \rightarrow B^3\Pi_g$ IN THE LUMINESCENCE SPECTRUM OF NITROGEN-DOPED SOLID NEON

R. E. Boltnev^{a, b, *}, I. B. Bykhalo^b, I. N. Krushinskaya^{b, **}, A. A. Pelmenjov^b

^a*Joint Institute for High Temperatures of the RAS, Moscow, Russia*

^b*Branch of the Federal Research Center of Chemical Physics named after N.N. Semenov of the RAS, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: boltnev@gmail.com

**E-mail: irkrush@gmail.com

For the first time, luminescence spectra of molecular nitrogen on transitions between high-lying states $B'^3\Sigma_u^-$ and $B^3\Pi_g$ were observed and identified in a neon matrix at 5 K as a result of thermally stimulated recombination of nitrogen atoms.

Keywords: optical spectroscopy, nitrogen atoms and molecules, cryogenic plasma, matrix isolation, radicals