

Экцимерные соединения ксенона с кислородом в кристаллических матрицах инертных газов

А. Г. Белов, Е. М. Юртаева

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: belov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 23 мая 2001 г.

Исследованы экцимерные соединения ксенона с кислородом в низкотемпературных кристаллических матрицах инертных газов (R). Проанализирована трансформация спектра излучения экцимеров при изменении концентрации Xe. Показано, что полоса люминесценции с максимумом вблизи 1,7 эВ может быть обусловлена суперпозицией двух полос с $E_{\max} = 1,8$ и 1,72 эВ. Более высокоэнергетичная полоса с $E_{\max} = 1,8$ эВ наблюдается при малой концентрации ксенона, и ее можно интерпретировать как переход из состояния $^1\Pi$ комплекса XeO^* на нижайшее состояние $\text{XeO } X^3\Pi$. Полоса с $E_{\max} = 1,72$ эВ, которая преобладает в собственной матрице Xe с примесью кислорода и высококонцентрированных растворов $R + \text{Xe} + \text{O}_2$, отнесена к излучению трехатомного экцимера Xe_2O^* . Проведен сопоставительный анализ с экспериментальными данными и теоретическими расчетами, полученными для аналогичных соединений галогенидов и гидридов ксенона, а также его соединения с изоэлектронным атомом S. Это позволило предположить, что полосы 3,33 и 3,58 эВ, наблюдаемые в матрице ксенона, относятся к излучению комплексов с переносом заряда Xe_2^+O^- и Xe_2^+S^- .

Досліджено екцимерні сполуки ксенону з киснем у низькотемпературних кристалічних матрицях інертних газів (R). Проаналізовано трансформацію спектру випромінювання екцимерів внаслідок зміни концентрації Xe. Показано, що смуга люмінесценції з максимумом поблизу 1,7 еВ може бути обумовлено суперпозицією двох смуг з $E_{\max} = 1,8$ та 1,72 еВ. Більш високоенергетична смуга з $E_{\max} = 1,8$ еВ спостерігається при малій концентрації ксенону, та її можна інтерпретувати як перехід із стану $^1\Pi$ комплексу XeO^* у найнижчий стан $\text{XeO } X^3\Pi$. Смуга з $E_{\max} = 1,72$ еВ, яка переважає у власній матриці Xe з домішкою кисню та висококонцентрованих розчинах $R + \text{Xe} + \text{O}_2$, віднесена до випромінювання триатомного екцимера Xe_2O^* . Проведено порівняльний аналіз з експериментальними даними і теоретичними розрахунками, які отримані для аналогічних сполук галогенідів та гідридів ксенону, а також його сполук з ізоелектронним атомом S. Це дозволило припустити, що смуги 3,33 та 3,58 еВ, які спостерігаються у матриці ксенону, відносяться до випромінювання комплексів з перенесенням заряду Xe_2^+O^- та Xe_2^+S^- .

PACS: 31.50.+w

1. Введение

Энергетическая структура и сцинтилляционные характеристики конденсированных инертных газов, а также их соединений с другими элементами, представляют особый интерес в связи с их использованием в качестве сред для лазерной генерации и регистрации продуктов ядерных реакций. Возможность существования сильносвязанных экцимерных соединений инертных газов (R) с электроотрицательными элементами и радикалами Y (H, OH, F, Cl, Br, J) обусловлена наличием связи с переносом заряда R^+Y^- [1]. Вследствие высокой энергии ионизации инертных газов

энергия электронного возбуждения, соответствующего образованию экцимерных комплексов такого типа, обычно составляет 3–5 эВ. Соединения с атомарным кислородом, который также обладает отрицательным сродством к электрону, отличаются от более простых систем с одновалентными реагентами наличием еще одного вида экцимерных соединений с ковалентной связью RO^* . Они образуются из невозбужденных атомов R и возбужденных атомов кислорода O^* в валентных состояниях 1S и 1D [1]. Энергия электронного возбуждения, соответствующего образованию этих молекул, не превышает 4 эВ. Таким образом, для

оксидов инертных газов характерна довольно сложная система молекулярных потенциалов, которая проявляется в сложной структуре оптического спектра в области от ближнего ИК до ВУФ диапазона. В ряду всех оксидов инертных газов эксимерные соединения ксенона с кислородом исследовались наиболее интенсивно, поскольку они обладают наибольшей стабильностью. Тем не менее именно для этих соединений остается целый ряд невыясненных вопросов, связанных с практически полным различием спектров эксимерного излучения в газовой фазе и в кристаллической матрице ксенона.

Целью данной работы является исследование трансформации спектров люминесценции эксимерных комплексов ксенона и кислорода при переходе от газовой фазы к матрице инертных элементов. Это позволяет получить информацию о реальном влиянии матрицы на структуру этих комплексов, а также определить возможность существования трехатомных комплексов Xe_2^+O^- . Исследована люминесценция системы $\text{Xe} + \text{O}_2$ как в собственной матрице Xe, так и в матрицах более легких инертных газов Ne, Ar и Kr. Анализ концентрационных и дозовых зависимостей наблюдаемой люминесценции позволяет определить существование двух перекрывающихся полос в области от 1,5 до 1,9 эВ. Рассмотрены различные версии идентификации каждой из них.

2. Эксимерные соединения ксенона в газе и матрице

На рис. 1 приведены теоретические молекулярные потенциалы эксимерных соединений ксенона с кислородом в свободном состоянии [2] и показаны излучательные переходы, наблюдаемые в экспериментальных спектрах. Для люминесценции газовой смеси $\text{Xe} + \text{O}_2$ наиболее характерной является система полос $\text{XeO}^* 2^1\Sigma - 1^1\Sigma$, расположенная вблизи 2,3 эВ [3–5]. Излучательный переход из того же верхнего состояния $2^1\Sigma$ на нижайший отталкивательный терм $X^3\Pi$ проявляется как довольно узкая полоса излучения с $E_{\text{max}} = 4,025$ эВ. В ВУФ области спектра наиболее интенсивная полоса с $E_{\text{max}} = 5,275$ эВ, которая идентифицируется как переход из нижайшего состояния комплекса с переносом заряда на основной терм $1^3\Pi - X^3\Pi$ [6–8]. Несколько слабых максимумов 4,59; 4,25 и 3,76 эВ были интерпретированы как переходы из $1^3\Pi$ на более низколежащие валентные состояния комплекса XeO^* : $1^3\Sigma$, $1^1\Sigma$ и $1^1\Pi$ соответственно [7]. И наконец, отметим, что в ряде ранних работ, посвященных исследованию газовых систем $\text{Xe} + \text{O}_2$ сообщалось о наблюдении

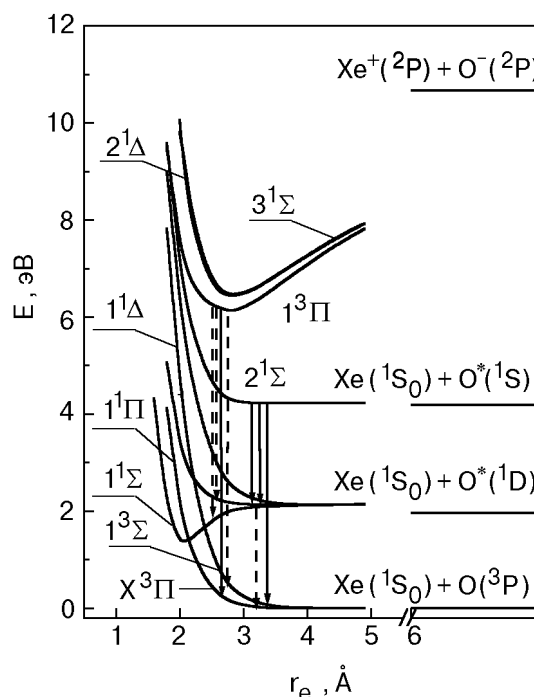


Рис. 1. Потенциальные кривые эксимерных соединений ксенона с кислородом [2]. Стрелками показаны переходы, наблюдаемые в экспериментальных спектрах излучения газовой фазы.

континуального излучения в более длинноволновой области вблизи 1,8 эВ [3,5].

В спектре кристаллической матрицы Xe с примесью кислорода полностью отсутствуют все полосы, связанные с переходом из состояния $2^1\Sigma \text{XeO}^*$. В ВУФ области спектра наблюдается сравнительно слабая полоса с $E_{\text{max}} = 4,9$ эВ, которая присутствует лишь при малых концентрациях кислорода. Наиболее характерным эксимерным излучением, связанным с наличием кислорода в кристаллах Xe, являются две интенсивные полосы с максимумами в области энергий 3,3 и 1,7 эВ.

Несмотря на то что изучению этих полос посвящен целый ряд работ [9–19], трактовка их происхождения носит довольно противоречивый характер. В частности, существуют две различные интерпретации полосы излучения с $E_{\text{max}} \approx 1,7$ эВ в кристаллах Xe с примесью кислорода [9,17], которая является основным объектом настоящего исследования.

Широкая континуальная полоса с $E_{\text{max}} = 1,66$ эВ и полушириной $\Delta_{1/2} = 0,88$ эВ впервые была зарегистрирована в смеси $\text{Xe} + 1\% \text{N}_2\text{O}$ при возбуждении синхротронным излучением с энергией $E_{\text{hv}} = 8-10$ эВ [9]. На высокоэнергетичном крае этой полосы был отмечен локальный максимум с $E_{\text{max}} = 1,86$ эВ. Мы наблюдали аналогичную структурную полосу в области 1,7 эВ, а также

излучение с $E_{\max} = 3,3$ эВ в спектрах Хе с остаточными примесями кислорода при возбуждении медленными электронами с $E_e = 200$ эВ [10]. Впоследствии она была более подробно исследована в [11,12]. Кинетика затухания полосы люминесценции в красной области спектра при $T = 25$ К дает две различных константы радиационного распада: $\tau_1 = 110$ нс для $E_{\max} = 1,86$ эВ и $\tau_2 = 290$ нс для $E_{\max} = 1,66$ эВ [9]. По энергетическому положению этой полосы, близкому к энергии перехода $O^* 1D \rightarrow 3P$, она была идентифицирована как излучение из состояний HeO^* , генетически связанных с валентным состоянием $O^* (1D)$, а именно $1^1\Sigma$ и $1^1\Pi$. Поскольку в дальнейшем на основании теоретических расчетов [20] было показано, что нижайший из этих термов ($1^1\Sigma$) пересекается отталкивательными ветвями основного состояния, наиболее вероятной кандидатурой излучающего состояния остается терм $1^1\Pi$. Спектр возбуждения этой полосы, измеренный в области от 8,1 до 10 эВ [9], в основных чертах соответствовал спектру возбуждения He_2^* в кристаллическом ксеноне [21].

В работе [14] полоса с $E_{\max} = 1,67$ эВ наблюдалась при возбуждении лазерным излучением с более низкими энергиями $E_{\text{лв}} = 5$ и $6,4$ эВ, из чего был сделан вывод о возможности заселения состояния $HeO^* (1^1\Pi)$ из состояния комплекса с переносом заряда He^+O^- . В [15] был получен спектр фотовозбуждения двух полос с $E_{\max} = 1,65$ и $3,35$ эВ в области энергий от 4,8 до 5,6 эВ. Обе полосы имели одну и ту же константу времени излучательного распада $\tau = 227$ нс, проявляли идентичное температурное поведение и сходные изменения интенсивности в зависимости от времени облучения. Полагая, что нижайшим излучающим состоянием He^+O^- является $3^1\Sigma$, авторы [15] отнесли полосы с $E_{\max} = 1,65$ и $3,35$ эВ к переходу из этого терма на уровни $1^1\Pi$ и $1^1\Sigma$ HeO^* соответственно, причем матричный сдвиг уровня $3^1\Sigma$ оценивается как $\Delta E_S = -0,78$ эВ. В этом случае действует правило непересечения термов одинаковой симметрии с состоянием $2^1\Sigma$. Предполагалось также, что взаимодействие обоих уровней должно привести к углублению потенциала $2^1\Sigma$ приблизительно на 0,7 эВ по сравнению с теоретическими значениями D_e . В то же время положение терма $1^1\Pi$ оставалось практически неизменным. Таким образом, для разрешения возникших противоречий особенно актуальным стал вопрос о характере и силе взаимодействия эксимерных соединений инертных газов с кристаллическим окружением.

Стабилизация эксимерных молекул в матрицах благородных газов обусловлена в основном симметричным поляризационным взаимодействием с окружением, обычно характеризующимся величиной спектрального матричного сдвига. Максимумы полос излучения сдвигаются в область меньших энергий на величину $\Delta E_S \sim 0,1$ эВ по сравнению с газовой фазой, но довольно мало изменяются другие спектральные характеристики: форма, полуширина и время жизни.

Другой возможностью понижения энергии системы $R + Y$ в матрице благородных газов является образование трехатомных молекул $R_2^+Y^-$. При этом выигрыш энергии значительно больше и составляет приблизительно 1 эВ, что соответствует энергии связи в молекулярном ионе R_2^+ . Излучение трехатомных комплексов обычно имеет большую ширину, чем двухатомных, и сравнительно большее время жизни. Соединения подобного типа наблюдаются в матрицах Ag, Kг и Хе с примесью галогенов и водорода. Такие молекулы могут образовываться также и в газовой фазе при достаточно высоком давлении газовой смеси $P > 1$ бар [22]. Что касается возможности существования трехатомных соединений инертных газов с кислородом, то в [23,24] была доказана стабильность молекулы $Ar_2^+O^-$ в собственной матрице. В [13,16] при анализе спектров фотовозбуждения тройных твердых растворов $Ne + Хе + O_2$ также были получены свидетельства возможности формирования трехатомных комплексов $He_2^+O^-$. Тем не менее существует мнение о неустойчивости трехатомных молекул такого типа [15].

Идентификация полного спектра излучения в кристаллических системах $R + O$ в течение многих лет была затруднена отсутствием расчетных молекулярных потенциалов соединений с переносом заряда R^+O^- . В отличие от потенциалов RO^* , рассчитанных достаточно давно [20], потенциалы соединений He^+O^- *ab initio* были получены только в последнее время [2]. Поэтому все предыдущие идентификации спектральных полос были основаны лишь на оценках параметров потенциалов, полученных из экспериментов в газовой фазе, и аналогиях с соединениями подобного типа с атомами галогенов и водорода. Отметим, что результаты работы [2] хорошо согласуются с экспериментальными данными и более ранними расчетами для низколежащих ковалентных соединений RO^* . В области же более высоких энергий расчет потенциалов He^+O^- показывает, что нижайшим состоянием является триплетный терм $1^3\Pi$, а синглетные термы $3^1\Sigma$ и $2^1\Delta$ расположены

приблизительно на 0,3 эВ выше $1^3\Pi$, что противоречит выводам работы [15].

Влияние матричного окружения благородных газов на экимерные молекулы с ковалентной связью RO^* теоретически исследовано в работах [18, 25, 26]. Согласно [26], понижение энергии атома O^* ($1D$), соответствующего состоянию $1^1\Sigma$, составляет $\Delta E_M \approx 0,04$ эВ, а для O^* ($1S$) и O^* ($1P$) – $\Delta E_M \approx 0,01$ и $0,11$ эВ. Эти результаты разумно согласуются с экспериментальными данными. С другой стороны, метод моделирования кристаллической системы $Xe + O$, используемый в [18], приводит к гораздо большим значениям выигрыша энергии в состоянии $1^1\Sigma$, $\Delta E_M \geq 1$ эВ.

Поскольку влияние матричного окружения на комплексы с переносом заряда Xe^+O^- в кристаллах благородных газов к настоящему времени теоретически не исследованы, для сравнения можно привести экспериментальные матричные сдвиги полос излучения галогенидов в Xe , которые составляют приблизительно $0,4 \pm 0,2$ эВ [27]. Расчетные значения поляризационного взаимодействия со средой для $Xe_2^+Cl^-$, например, составляют величину $-0,39$ эВ [28] и совпадают с экспериментальным значением.

Таким образом, вопрос о природе экимерных соединений в кристаллах Xe с примесью кислорода и влиянии матричного окружения на их энергию связи по-прежнему остается дискуссионным. В некотором смысле переходной стадией от газовой фазы к кристаллическому ксенону являются матрицы более легких инертных газов Ne , Ar и Kr , поляризуемость которых возрастает в приведенной последовательности. Анализ трансформации спектров XeO^* и Xe^+O^- в ряду от наиболее легкой до наиболее тяжелой из матриц может дать существенную информацию для правильной идентификации излучающих состояний. Такие исследования в этой области до настоящего времени не были достаточно полными. Наиболее подробно была исследована система переходов из состояния $2^1\Sigma$ [29]. Измеренный матричный сдвиг излучения $2^1\Sigma-X^3\Pi$ в Ar составляет всего $-0,06$ эВ, минимум потенциала $1^1\Sigma$ понижается на величину $0,1-0,25$ эВ в зависимости от принятой нумерации колебательных уровней в газовой фазе [29]. Переход, соответствующий полосе излучения XeO^* в области 1,7 эВ в матрицах Ne и Ar был исследован только в работе [16]. В области 1,5–1,9 эВ в матрице неона с примесью кислорода и ксенона была зарегистрирована только одна полоса люминесценции с довольно сложной структурой, состоящей из трех локальных максимумов. Спектр фотовозбуждения этой полосы имел сход-

ство со спектром фотовозбуждения Xe_2^* в матрице Ne . На этом основании в [16] сделан вывод о возможной связи наблюдаемого излучения с образованием трехатомного экимерного комплекса $Xe_2^+O^-$.

3. Методика эксперимента

Излучение чистых кристаллов инертных газов Ne , Ar и Kr , а также их смесей с кислородом и ксеноном изучено методом катодоллюминесцентного анализа с использованием монохроматических электронов с энергией $E_e \approx 0,4-2$ кэВ. Оптические исследования проводили на проточном гелиевом криостате с регулируемой температурой медной подложки в диапазоне от 2,5 до 78 К. Образцы выращивали методом напыления газовой смеси соответствующего состава на подложку криостата при температуре, близкой к температуре сублимации наиболее легколетучей компоненты твердого раствора. Полученные поликристаллы имели толщину $d \approx 1$ мкм и были совершенно прозрачны. Измерения проводили при $T = 5$ К.

Исходные инертные газы содержали примесь кислорода $c_{O_2} \approx 10^{-3}-10^{-4}$ ат.%, для контроля использовали также смеси с $c_{O_2} = 0,1-1$ ат.%. Концентрация примеси Xe в матрицах неона и аргона варьировалась в пределах от 0,03 до 30 ат.%. Излучение регистрировали с помощью монохроматоров ДФС-24 и ДФС-8 в диапазоне 1,5–2,5 эВ (7500–5000 Å). Спектральное разрешение составляло 0,015 и 0,06 нм соответственно. Последовательная съемка спектральных диаграмм через определенные интервалы времени позволяла получить дозовые зависимости люминесценции. Одновременно в ВУФ диапазоне монохроматором ВМР-2 фиксировались интенсивности примесных полос Xe^* ($^3P_2, ^1P_1$), Xe_2^* ($^3\Sigma_u^+$) и O^* ($^3S, ^5S$). Форма и положение этих полос были достаточно надежно определены в предыдущих исследованиях. Рабочий вакуум в криостате поддерживался на уровне 10^{-10} бар.

4. Экспериментальные результаты

Спектры люминесценции твердых растворов $Xe + O_2$ в матрице неона или аргона (R) содержат три типа полос, относящихся к возбуждениям матрицы (R^*, R_2^*), невзаимодействующим примесям ксенона и кислорода (Xe^*, Xe_2^*, O^*, O_2^*) и к гетероядерным экимерным соединениям кислорода с инертными атомами матрицы и примеси ксенона (R^+O^-, RO^*, XeO^*). Это излучение охватывает диапазон от дальнего УФ до ближней ИК области. В рамках данной работы основное вни-

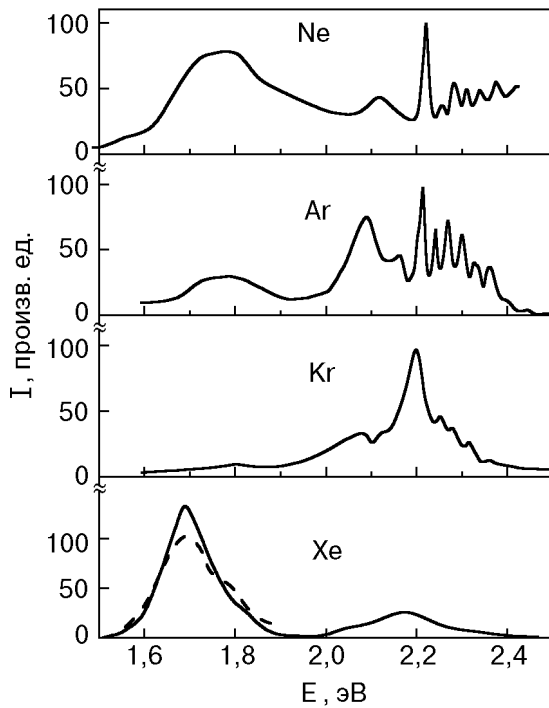


Рис. 2. Люминесценция эксимерных комплексов XeO^* в матрицах инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe в спектральном диапазоне от 1,5 до 2,5 эВ при $T = 5 \text{ K}$ при $c_{\text{Xe}} = 1\%$, $c_{\text{O}_2} = 10^{-3}\%$. За исключением Xe, спектры нормированы на максимум интенсивности перехода $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma \text{RO}^*$ в области 2,2 эВ. В спектрах Xe штриховая линия соответствует $T = 20 \text{ K}$.

мание было уделено исследованию системы полос, расположенных в спектральном диапазоне 1,5–2,5 эВ, рис. 2. Для идентификации нескольких взаимно перекрывающихся полос в более высокоэнергетичной области от 2,5 до 4 эВ, которые связаны с примесью Xe, необходимы дополнительные исследования. Отметим только, что при концентрациях $c_{\text{Xe}} > 0,3 \text{ ат.}\%$ в матрицах Ne и Ar наблюдались полосы с максимумами 3,44 и 3,54 эВ соответственно.

Из ранее идентифицированных полос излучение вблизи 2,2 эВ обусловлено переходом $\text{O}^* ({}^1S \rightarrow {}^1D)$ в матрице Ne и переходом $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma \text{ArO}^*$ и KrO^* в матрицах Ar и Kr [9,30,31]. В матрице неона наблюдался также переход $\text{O}^* ({}^1D \rightarrow {}^3P)$ в области 1,96 эВ [25]. Кроме того, спектры примесной люминесценции в матрицах Ne, Ar и Kr содержат хорошо известную систему излучения «зеленых» полос комплекса $\text{XeO}^* (2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma)$ в области 2,2–2,5 эВ [3–5,29]. Матричный сдвиг максимума полосы (0–8) этой системы $\Delta E_S = E_S^{\text{max}} - E_G^{\text{max}} = 0,076; -0,027$ и $-0,016 \text{ эВ}$ соответственно (по нумерации колебательных состояний, предложенной в [29]). Наши данные для Ne и Ar хорошо согласуются с [29]. В Kr полосы XeO^* слишком диффузны

для проведения точного сравнения, две узкие полосы в области 2,15 эВ принадлежат переходу $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Pi$ [29].

Мы обнаружили зависимость положения и ширины отдельных полос перехода $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ от концентрации кислорода в матрице. На рис. 3 представлены соответствующие спектры излучения в кристаллах $\text{Ar} + 1\% \text{Xe} + 10^{-3}\% \text{O}_2$ и $\text{Ar} + 1\% \text{Xe} + 1\% \text{O}_2$. При малом содержании кислорода в матрице полосы смещаются в область меньших энергий и уширяются, что особенно заметно для переходов на нижние колебательные уровни состояния $1^1\Sigma$. Отметим, что максимальная энергия сдвига составляет 0,012 эВ для полосы (0–5). Интенсивность излучения перехода $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ увеличивается при увеличении концентрации Xe до $c_{\text{Xe}} \approx 0,3 \text{ ат.}\%$, а затем уменьшается в области $c_{\text{Xe}} > 1 \text{ ат.}\%$.

Полоса с максимумом вблизи 2,1 эВ также является характерной для этой области спектра. Насколько нам известно, до сих пор существует лишь предположительное отнесение ее к излучательному переходу $(\text{Xe}_2\text{O})^*$ в Ne и Ar [16] или к $(\text{XeO})^*$ в Kr без идентификации соответствующих состояний [17]. Мы обнаружили корреляцию интенсивности между полосой 2,1 эВ и «зелеными полосами» в зависимости от концентрации Xe.

Практически все описанные выше спектральные полосы отсутствуют в твердом Xe, содержащем примесь кислорода. Единственной полосой, проявляющейся во всех четырех матрицах, является довольно широкий континуум, расположенный в красной области спектра от 1,5 до 1,9 эВ. Форма этой полосы и ее ширина заметно меняются при изменении концентрации примеси Xe в матрицах неона, аргона и криптона. На рис. 4 и 5 представлена эта трансформация в зависимости от c_{Xe} в матрицах аргона и неона. В последнем

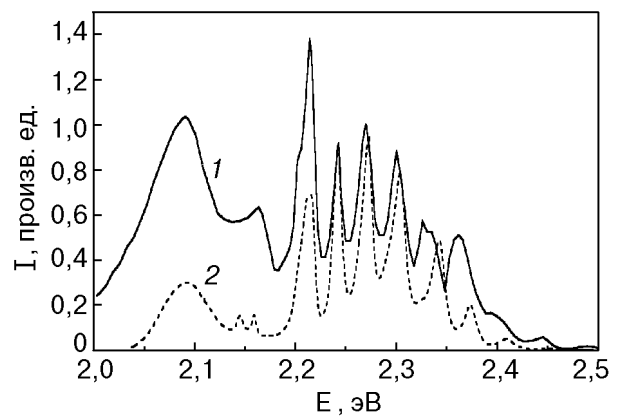


Рис. 3. Спектры люминесценции «зеленых» полос перехода $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma \text{XeO}^*$ в кристаллах $\text{Ar} + 1\% \text{Xe} + 10^{-3}\% \text{O}_2$ (1) и $\text{Ar} + 1\% \text{Xe} + 1\% \text{O}_2$ (2).

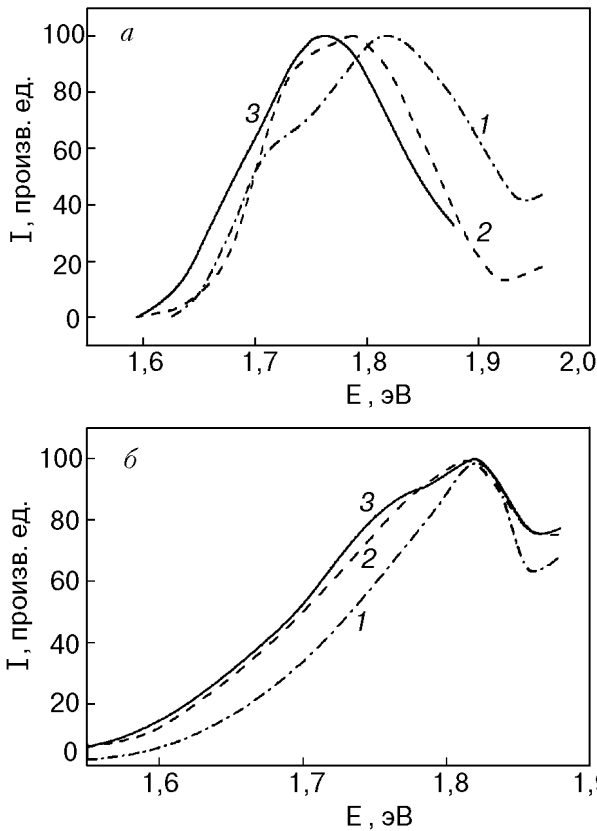


Рис. 4. Нормированные в максимуме спектры излучения полосы с E_{\max} вблизи 1,7 эВ в матрицах аргона (а) и криптона (б) при различных концентрациях Хе: 0,1% (1), 1% (2) и 10% (3).

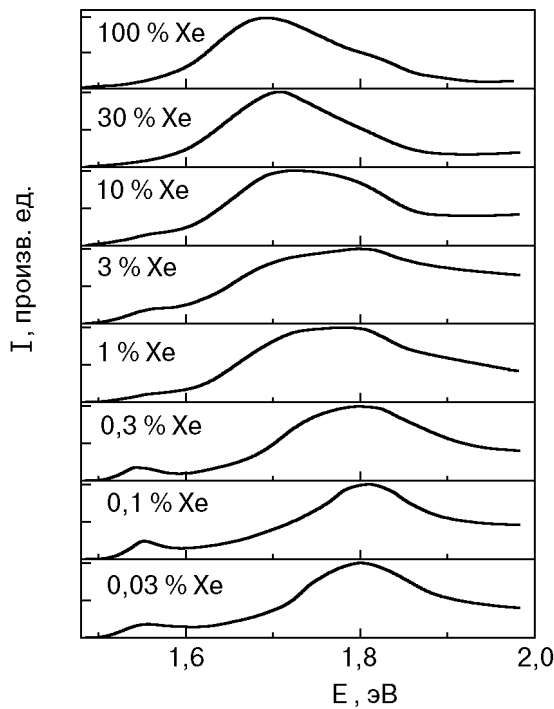


Рис. 5. Эволюция спектра излучения полосы в области 1,72 эВ в матрице неона в зависимости от концентрации Хе.

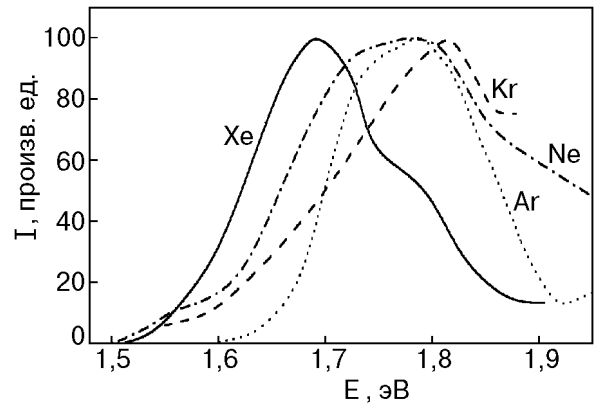


Рис. 6. Нормированные в максимуме спектры люминесценции кристаллов Ne, Ar и Kr при концентрации примесей ксенона и кислорода: $c_{\text{Xe}} = 1\%$, $c_{\text{O}_2} = 10^{-3}\%$. Для сравнения приведен спектр ксенона с такой же примесью кислорода.

случае собственный фон матрицы кристаллического Ne был вычтен из общего контура излучения. На рис. 6 проведено сравнение спектров люминесценции кристаллов Ne, Ar и Kr при одной концентрации $c_{\text{Xe}} = 1$ ат.%. Во всех приведенных случаях прослеживается закономерность — расщепление полосы на две компоненты с максимумами в области $E_{\max} \approx 1,8$ и $1,7$ эВ. В дальнейшем мы обозначим их X_1 и X_2 соответственно. Как видно на рис. 4, 5, с повышением концентрации Хе соотношение интенсивностей между максимумами изменяется в пользу более длинноволновой.

В экспериментах с различной концентрацией кислорода также можно выделить два максимума. При этом увеличение концентрации кислорода сопровождается перераспределением интенсивности в пользу более коротковолновой полосы (см. рис. 7).

В матрице ксенона непрерывное излучение имеет только один максимум при 1,7 эВ с довольно большой полушириной $\Delta_{1/2} = 0,17$ эВ и слабо выраженным плечом в области 1,8 эВ. Это придает полосе явно выраженную асимметрию в области больших энергий. Плечо становится более выраженным при повышении температуры до 25 К. Континууму в собственной матрице ксенона можно поставить в соответствие максимум спектра люминесценции X_2 в более легких инертных матрицах. По отношению к последнему, измеренному в матрице неона, рассматриваемый континуум в ксеноне смещен в сторону меньших энергий на 0,02 эВ. В других матрицах полосы X_1 и X_2 слишком перекрыты, чтобы провести уверенное сопоставление.

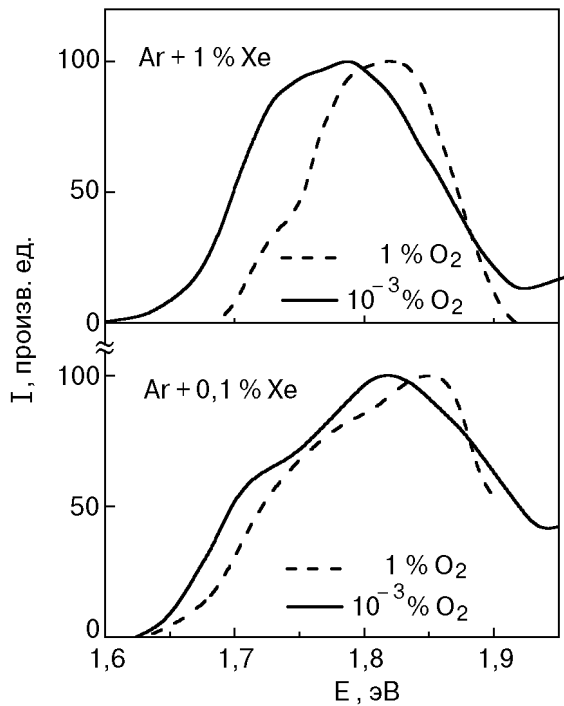


Рис. 7. Влияние различного содержания кислорода на спектры люминесценции кристаллов $\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{Xe}$ при $c_{\text{Xe}} = 0,1$ и 1% .

Для разделения наблюдаемой полосы на составляющие компоненты X_1 и X_2 использовались полоса X_1 , полученная от образца с наиболее низкими концентрациями Xe и O, и полоса X_2 от образцов с высокой концентрацией Xe. Как видно на рис. 8 и в табл. 1, положение полос X_1 практически не зависит от концентрации ксенона, а ее полуширина составляет приблизительно $\Delta_{1/2} \approx 0,16$ эВ.

Таблица 1

Энергии максимумов и полуширины полос X_1 и X_2 , полученные в результате разложения экспериментального спектра на две компоненты

| Полоса | E_{max} , эВ | $\Delta_{1/2}$, эВ |
|--------|-----------------------|---------------------|
| X_1 | $1,8 \pm 0,01$ | $0,16 \pm 0,01$ |
| X_2 | 1,715 | 0,174 |

Полоса X_1 доминирует в спектрах всех матриц при малых концентрациях ксенона $c_{\text{Xe}} \leq 0,3\%$. Увеличение концентрации сначала приводит к росту обеих полос, однако по мере увеличения c_{Xe} наблюдается опережающий рост полосы X_2 относительно X_1 . В области концентраций $c_{\text{Xe}} \geq 1\%$ интенсивность полосы X_1 начинает уменьшаться, так что полоса X_2 становится доминирующей.

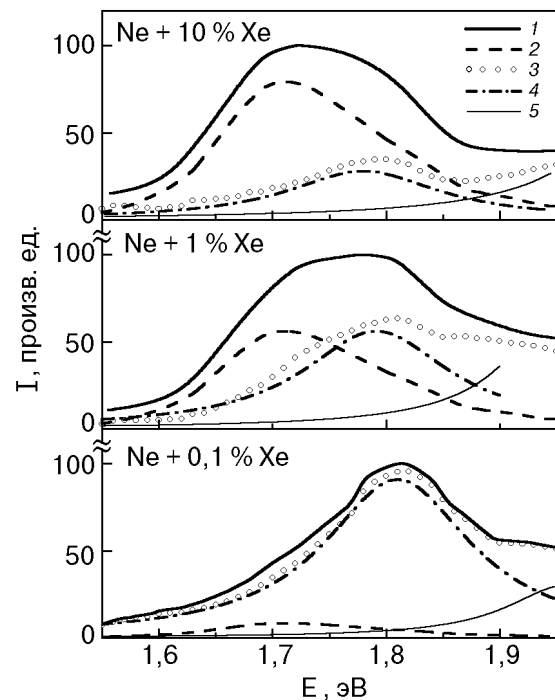


Рис. 8. Разложение полосы люминесценции в области 1,7 эВ на составляющие компоненты: 1 — контур экспериментального спектра, 2 — контур спектра Xe_2O^* , 3 — результат вычитания контура Xe_2O^* из экспериментального спектра. Результирующая кривая представляет собой наложение полос Xe_2O^* (4) и красное крыло от более высокоэнергетичной полосы, предположительно связанной с примесью Xe_2 (5).

На рис. 9,а показана зависимость отношения интенсивностей полос X_2 , $\text{XeO}^* (2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma)$ и $\text{Xe}^* (1P_1)$ от концентрации ксенона в матрицах Ne. Наблюдается явный рост отношений $I(X_2)/I(\text{XeO}^*)$ и $I(X_2)/I(\text{Xe}^*)$ при увеличении c_{Xe} . В интервале от 0,1 до 10% соотношение интенсивностей полос $I(X_2)/I(\text{XeO}^*)$ увеличивается приблизительно в 50 раз. Для сравнения на рис. 9,а приведено отношение интенсивностей $I(X_1)/I(\text{XeO}^*)$, которое в пределах стабильности эксперимента и точности разделения контуров X_1 и X_2 имеет практически постоянное значение.

Аналогичная зависимость $I(X_2)/I(\text{XeO}^*)$ от концентрации ксенона наблюдается и в кристаллах Ag, рис. 9,б. Отметим, что в матрице Ag с малым содержанием кислорода $c_{\text{O}_2} = 10^{-3}\%$ рост интенсивности полосы X_2 происходит при значительно более низких концентрациях ксенона по сравнению с матрицей, содержащей $1\% \text{O}_2$. Отношение интенсивностей $I(X_2)/I(\text{XeO}^*)$ приблизительно в пять раз больше в матрице аргона с пониженным содержанием кислорода. Это означает, по-видимому, что эффективность образования комплексов, ответственных за излучение по-

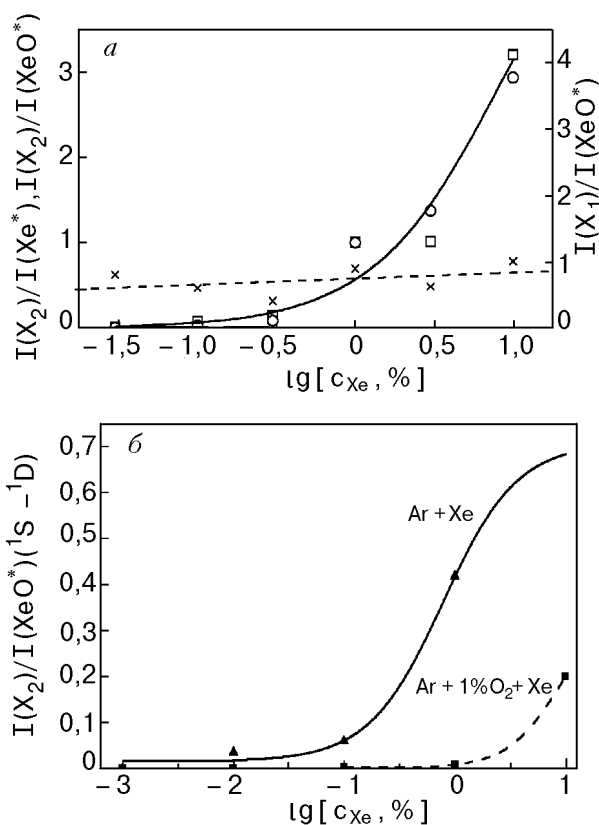


Рис. 9. а — Зависимости отношений интенсивностей полос $I(X_2)/I(XeO^*(2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma))$ (\square) и $I(X_2)/I(Xe^*(1P_1))$ (\circ) от концентрации ксенона в матрице Ne; для сравнения приведено $I(X_1)/I(XeO^*)$ (\times); сплошная линия — кривая роста парных центров He_2 в зависимости от концентрации; б — зависимость $I(X_2)/I(XeO^*)$ от концентрации Xe в матрице Ar с различным содержанием кислорода.

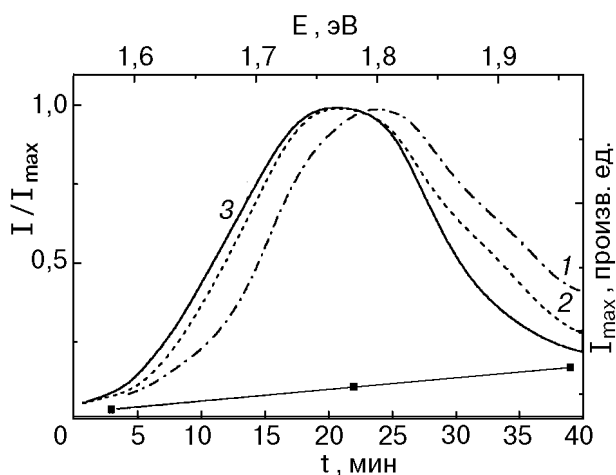


Рис. 10. Влияние дозы облучения на спектр люминесценции кристалла Ne + Xe + O_2 при $c_{Xe} = 0,3\%$ и $c_{O_2} = 10^{-3}\%$. Время облучения t , мин: 3 (1); 22 (2); 39 (3). Спектры нормированы в максимуме интенсивности. В нижней части рисунка показано реальное изменение интенсивности максимума при увеличении времени облучения (\blacksquare).

лосы X_2 , уменьшается при увеличении концентрации примесного кислорода.

На рис. 10 показано влияние времени облучения на распределение интенсивности между полосами X_1 и X_2 при содержании примесей 0,3% Xe и $10^{-3}\%$ O_2 в матрице Ne. Как видно на рисунке, при увеличении дозы облучения наблюдается не только общий рост интенсивностей X_1 и X_2 , но и изменение относительной интенсивности полос X_1 и X_2 в пользу полосы X_2 на первоначальной стадии облучения. Очевидно, это может быть связано с радиационно-стимулированной диффузией примеси ксенона в инертных матрицах [32].

5. Обсуждение результатов

5.1. Двухатомные и трехатомные экимеры в кристаллической матрице

Суммируя приведенные выше результаты, выделим основные особенности континуальной полосы излучения в области 1,5–1,9 эВ:

1) в интервале концентраций от 0,1 до 10% Xe исследуемый континуум можно представить как суперпозицию по крайней мере двух различных полос X_1 и X_2 , различающихся положением максимума, формой и концентрационной зависимостью;

2) полоса X_1 преобладает в спектре люминесценции в области малых концентраций Xe и усиливается при увеличении концентрации кислорода;

3) полоса X_2 преобладает в спектре в области больших концентраций Xe и уменьшается при увеличении концентрации кислорода;

4) при увеличении дозы облучения происходит перераспределение интенсивности между полосами X_1 и X_2 в пользу последней;

5) концентрационная зависимость интенсивности полосы X_1 коррелирует с концентрационной зависимостью интенсивности перехода $HeO^* 2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$, в то время как интенсивность полосы X_2 сильно возрастает по сравнению с HeO^* при увеличении концентрации ксенона.

Эти факты позволяют, на первом этапе обсуждения, связать полосу X_1 с двухатомным комплексом $(XeO)^*$, а полосу X_2 — с трехатомными комплексами соединений ксенона с кислородом $(Xe_2O)^*$.

Принадлежность полосы X_2 к трехатомному комплексу $(Xe_2O)^*$ подтверждается тем, что соотношения интенсивностей $I(X_2)/I(XeO^*)$ и $I(X_2)/I(Xe^*)$ (см. рис. 9,а) зависят от концентрации ксенона практически одинаковым образом и воспроизводят концентрационную зависимость

вероятности P_2 образования парного примесного центра ксенона при случайном замещении атомов матрицы атомом ксенона. Вероятность P_2 можно оценить как [33]

$$P_2 = 1 - (1 - c)^Z, \quad Z = 12, \quad (1)$$

где c — концентрация ксенона, Z — координационное число, а второе слагаемое — вероятность того, что в первую координационную сферу данного атома ксенона не попадет при случайном замещении другой атом ксенона. Концентрационная зависимость (1), показанная на рис. 9, а сплошной линией, совпадает с $I(X_2)/I(\text{XeO}^*)$ и $I(X_2)/I(\text{Xe}^*)$ в пределах экспериментального разброса.

Еще одним, хотя и не бесспорным, аргументом в пользу сделанного предположения является спектр возбуждения полосы X_2 в области 1,7 эВ в матрице Ne [16], который очень похож на спектр возбуждения Xe_2^* в матрице Ne [13], хотя и немного смещен в область меньших энергий приблизительно на 0,04 эВ. Некоторые отличия заключаются также в том, что относительный вклад примесных экситоноподобных состояний Хе меньше, чем в спектре возбуждения молекулы ксенона Xe_2^* в Ne. Аналогичный вывод можно сделать и при сравнении спектров возбуждения полосы с $E_{\text{max}} = 1,66$ эВ [9] и Xe_2^* [21] в собственной матрице Хе. Тем не менее такое сходство еще не является окончательным доказательством правомочности отнесения полосы X_2 к трехатомному эксиплексу $(\text{Xe}_2\text{O})^*$, поскольку молекулярное состояние Xe_2^* в данном случае может оказаться лишь промежуточным звеном для передачи энергии из более высоколежащих экситонных зон. Более информативными в этом плане являются спектры непосредственного возбуждения этой полосы. К настоящему времени такие исследования были проведены только в собственной матрице ксенона, в интервале от 4,8 до 5,6 эВ [15]. Полученный спектр хорошо согласуется с энергией возбуждения этой полосы $E_{\text{exit}} = 5$ и 6,42 эВ в работе [14]. Таким образом, можно сделать вывод, что заселение соответствующего излучающего центра в матрице ксенона происходит из состояний, расположенных немного выше диссоциативного предела $\text{Xe} + \text{O}^* ({}^1S) = 4,18$ эВ.

Известно также, что в матрице Ag энергия фотонного возбуждения 5,64 эВ позволяет заселять некоторое состояние комплекса с переносом заряда, которое проявляется в излучении вблизи 4,3 эВ [29]. Это состояние обладает триплетной симметрией и безызлучательно заселяет состояние $2^1\Sigma$ [29]. Поскольку основным состоянием

эксимера ХеО является триплетный терм $X^3\Pi$, а нижайшим Xe^+O^- — триплетный терм $1^3\Pi$, естественно предположить, что в процессе фотовозбуждения в первую очередь заселяется именно это состояние $X^3\Pi \rightarrow 1^3\Pi$. Добавим, что аналог такого перехода наблюдался недавно в матрице аргона для Ar^+O^- [34].

Сравним эти выводы с расчетным потенциалом $1^3\Pi \text{Xe}^+\text{O}^-$ [2]. Прежде всего, надо учесть отличие рассчитанной энергии излучательного перехода $1^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$ [2] 5,77 эВ от экспериментально измеренной энергии этого перехода в газовой фазе 5,3 эВ [6,7]. Поскольку энергии переходов из других состояний предсказаны с гораздо большей точностью, можно предположить, что погрешность в расчете относится к состоянию $1^3\Pi$ и составляет приблизительно $\Delta E_d = 0,47$ эВ. Принимая во внимание эту поправку и учитывая, что матричный сдвиг люминесценции аналогичных комплексов с переносом заряда Xe^+F^- , Xe_2^+F^- в матрице Ag для различных состояний колеблется в пределах от $\Delta E_S = -0,4$ до $-0,5$ эВ [27], можно приблизительно оценить энергетическое положение минимума термина $1^3\Pi$ в матрице аргона:

$$E_{\text{min}}(1^3\Pi) = E_{\text{теор}}(1^3\Pi) - \Delta E_d + \Delta E_S \approx 6,13 - 0,47 - 0,45 = 5,2 \text{ эВ}. \quad (2)$$

Очевидно, что это состояние вполне может заселяться в Ag при возбуждении с энергией 5,64 эВ [29]. Возможно, что и в собственной матрице Хе начало спектра возбуждения вблизи 4,8 эВ может соответствовать заселению именно этого состояния.

5.2. Влияние дополнительного атома Хе.

Можно ли приписать полосу X_2 поляризационному взаимодействию эксимера $(\text{XeO})^$ с соседним атомом ксенона?*

Прежде чем перейти к рассмотрению возможных путей излучательной и безызлучательной релаксации эксимерных состояний, представляется необходимым обсудить вопрос о том, соответствуют ли полосы X_1 и X_2 различным типам эксимеров $(\text{XeO})^*$ и $(\text{Xe}_2\text{O})^*$ или они относятся к одному и тому же соединению $(\text{XeO})^*$, но находящемуся в различных узлах решетки? В данном случае имеются в виду полностью изолированные примесные узлы, окруженные атомами матрицы (Ne, Ag, Kr), и узлы, имеющие в ближайшем окружении дополнительный атом Хе, не образующий химической связи с эксимерной молекулой. Во втором случае необходимо оценить влияние поляризационного вклада дополнительного атома Хе в бли-

жайшем окружении эксимерной молекулы на энергию ее излучательного перехода.

По-видимому, наиболее прямой ответ можно получить из сравнения спектров люминесценции перехода $2^1\Sigma-1^1\Sigma$ двухатомных молекул XeO^* при одинаковой концентрации примеси Xe (1%), но с различным содержанием кислорода (10^{-3} и 1%), рис. 3. При малом содержании кислорода присутствие дополнительного атома Xe вблизи молекулы XeO^* становится гораздо более вероятным, и при этом действительно наблюдается красный сдвиг полос люминесценции. Тем не менее максимальная величина этого сдвига очень мала ($-0,012$ эВ), гораздо меньше различия в положении максимумов полос X_1 и X_2 . Сдвиг полосы с максимумом вблизи $2,1$ эВ не превышает $-0,002$ эВ. Эти значения сдвига вполне соответствуют различию в энергии связи на атом в кристаллических решетках аргона $D_k(\text{Ar})$ и ксенона $D_k(\text{Xe})$ [21]. В случае замены одного атома Ar из ближайшего окружения эксимера XeO^* на атом Xe приближительная оценка изменения энергии взаимодействия дает

$$\Delta D_k = [D_k(\text{Xe}) - D_k(\text{Ar})]/n = 0,01 \text{ эВ}, \quad (3)$$

где $n = 6$ — число ближайших атомов в узле замещения, наиболее стабильного положения кислорода в матрице Ar [26].

Приведенное выше значение находится в хорошем согласии с результатами для аналогичного перехода $1S-1D$ атома серы S^* в матрицах Ar и Xe [19]. Напомним, что атом S является изоэлектронным с атомом O и имеет сходные с ним энергетические потенциалы взаимодействия с атомом Xe, которые также были вычислены в работе [1]. Основное различие между XeS^* и XeO^* заключается в том, что состояние $\text{XeS}^* 1^1\Sigma$ имеет меньшую глубину ямы нижнего состояния $1^1\Sigma$, $D_e = 0,33$ эВ [2]. В отличие от XeO^* , излучение $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ XeS^* наблюдается не только в Ar, Kr, но и в Xe. Соответствующие матричные сдвиги составляют $\Delta E_S = -0,015$; $-0,04$ и $-0,065$ эВ [19]. Таким образом, различие в энергиях перехода $2^1\Sigma-1^1\Sigma$ в матрицах Ar и Xe не превышает $0,05$ эВ. Это, во-первых, позволяет сделать вывод об отсутствии значительного углубления потенциала $1^1\Sigma$ в матрице Xe и, во-вторых, свидетельствует о том, что при замене одного атома Ar на атом Xe энергия состояния $1^1\Sigma$ изменяется не более чем на $0,01$ эВ.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что относительно большое различие энергетического положения максимумов полос X_1 и X_2 $\Delta E = E_{\max}(X_1) - E_{\max}(X_2) = 0,08$ эВ является следст-

вием различной структуры соответствующих комплексов.

Тем не менее оно не обусловлено характером внутренней связи комплексов. Обе полосы проявляют свойства соединений с ковалентной связью. Энергетическое положение континуальной полосы $X_1 + X_2$ в области $1,7$ эВ очень слабо меняется в различных матрицах, что характерно именно для валентных возбуждений [13,19]. Напротив, матричный сдвиг излучения комплексов с переносом заряда обычно составляет несколько десятых эВ. Для сравнения можно привести матричные сдвиги излучения Xe^+F^- в Ar и Ne, которые составляют $0,44$ и $0,06$ эВ соответственно [27]. Сильное влияние матрицы на комплексы с переносом заряда обусловлено сольватационными эффектами, возникающими из-за поляризационного взаимодействия зарядовых состояний с окружающей решеткой Ar и Xe.

В матрице неона полоса X_2 выделяется из общего контура излучения уже при концентрациях $c_{\text{Xe}} = 0,1\%$, и практически до 10% Xe обе полосы X_1 и X_2 одновременно существуют в спектре. На наш взгляд, этот факт не согласуется с предположением о матричном сдвиге $-0,78$ эВ комплекса с переносом заряда [15]. Очевидно, что при концентрациях $c_{\text{Xe}} = 0,1-1\%$ маловероятно образование достаточно больших областей скопления примесных атомов Xe, где могло бы сформироваться сильное поляризационное взаимодействие, приводящее к значительному понижению потенциала Xe^+O^- .

Еще один факт кажется противоречащим отнесению излучения вблизи $1,7$ эВ к комплексу с переносом заряда Xe^+O^- . Время жизни излучения полосы X_2 в матрице Xe по разным данным составляет $\tau = 290$ нс [9] или $\tau = 227$ нс [15], что на порядок величины превышает время жизни комплекса с переносом заряда $\text{Xe}^+\text{O}^- 1^3\Pi$ в свободном состоянии $\tau = 10$ нс [6]. Если же наблюдаемое излучение относится к переходу $3^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ [15] со значительно большим временем жизни, непонятным становится отсутствие в спектре более разрешенного перехода ($3^1\Pi \rightarrow 3^1\Pi$).

5.3. Идентификация излучающих состояний

Исходя из приведенных энергетических соображений наиболее оправданным представляется отнесение полос X_1 и X_2 к переходам $(\text{XeO})^*$ и $(\text{Xe}_2\text{O})^*$ из состояний, связанных с валентным возбуждением кислорода $\text{O}^*(1D)$. Среди трех термов, сходящихся к диссоциативному пределу $\text{Xe}(1S_0) + \text{O}^*(1D) = 1,96$ эВ, наиболее вероятным излучающим состоянием, на наш взгляд, является

терм 1^1П . Он имеет неглубокий минимум, в отличие от чисто отталкивательного состояния $1^1\Delta$, и не пересекается отталкивательной ветвью основного состояния $X^3\text{П}$, в отличие от терма $1^1\Sigma$. Глубина потенциальной ямы состояния 1^1П в свободной молекуле оценивается в пределах от $D_e \approx 0,03$ эВ [2] до $D_e \approx 0,06$ эВ [4]. В матрице Ar этот потенциал углубляется [29], а в собственной матрице Xe состояние 1^1П может оказаться еще стабильнее. Состояние 1^1П пересекается отталкивательным состоянием $1^3\Sigma^-$ при межатомном расстоянии $r_e = 2,25$ Å, т.е. достаточно далеко от положения потенциальных минимумов $r_e = 3,4$ и $3,6$ Å для состояний $2^1\Sigma$ и 1^1П соответственно [2]. Следовательно, безызлучательный канал диссоциативной аннигиляции состояния 1^1П , скорее всего, не будет эффективным. С другой стороны, если влияние комплекса с переносом заряда приводит хотя бы к небольшому понижению уровня $1^1\Sigma$, то вероятность безызлучательной фоновой релаксации между 1^1П и $1^1\Sigma$ может значительно уменьшиться. В этом случае именно излучательная релаксация из состояния 1^1П может оказаться наиболее вероятной в матрице Xe.

Сравнительно небольшое время жизни для запрещенного перехода $\tau = 227$ нс [15] не противоречит сделанным выше предположениям. Напомним, что в газовой фазе переход $O^*(^1D \rightarrow ^3P)$ является запрещенным ($\tau = 110$ с [35]). В матрице Ne оно уже сокращается до $\tau = 32$ с [25]. Такое укорочение времени жизни связано с частичным снятием запрета на переход $^1D \rightarrow ^3P$ в кристаллической матрице, а также с образованием молекулярных связей. Как показывают модельные расчеты [26], атомы Xe в ближайшем окружении возбужденного атома $O^*(^1D)$ испытывают несимметричное смещение в разные стороны на величину $0,1-0,2$ Å, а смещение самого атома O^* относительно центрального положения достигает 1 Å. В результате наблюдается очень сильное укорочение времени жизни излучающего состояния. Так, например, для излучения $O^*(^1S \rightarrow ^1D)$ в газовой фазе $\tau = 800$ мс [35], а для соответствующего перехода $XeO^*(2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma)$ в Ar $\tau = 112$ нс [29].

Энергия перехода X_1 соответствует теоретически рассчитанным потенциалам $(XeO)^*$ [2]. Переход $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ предсказан в ней с достаточно большой точностью $\Delta E_{2-1} = E_{\text{теор}} - E_{\text{gas}} = -0,05$ эВ. Исходя из этих данных и энергии излучения в газовой фазе мы оценили погрешности в определении энергии других валентных переходов: $2^1\Sigma \rightarrow X^3\text{П}$ ($E_{\text{теор}} = 4,22$ эВ, $\Delta E_{2-X} = 0,195$ эВ и $1^1\text{П} \rightarrow X^3\text{П}$ ($E_{\text{теор}} = 2,13$ эВ, $\Delta E_{1-X} = \Delta E_{2-X} - \Delta E_{2-1} = 0,2$ эВ). Соответственно, энергия пере-

хода $1^1\text{П} \rightarrow X^3\text{П}$ в газе должна была бы составить $1,93$ эВ. Это значение с точностью до $0,1$ эВ совпадает с энергией полосы X_1 в Ne. Возможно, наблюдение ее в газовой фазе затруднено из-за запрета по симметрии. Тем не менее неидентифицированный континуум в красной области спектра, который наблюдался в некоторых исследованиях газовой смеси ксенона с кислородом [3,5], мог быть связан именно с этим излучением.

Мы можем сделать также некоторые предположения относительно сравнительно узкой полосы с $E_{\text{max}} = 2,1$ эВ, интенсивность которой коррелирует с переходом $XeO^* 2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$. Энергетическое положение этой полосы в различных матрицах отличается приблизительно на $0,2$ эВ и составляет $2,12$; $2,09$ и $2,07$ эВ в матрицах Ne, Ar и Kr соответственно. В кристаллах Xe она не наблюдается. Судя по небольшой ширине, эта полоса соответствует переходу на довольно плоский участок нижнего терма. Из энергетически подходящих состояний только потенциалы ковалентных соединений обладают такой спецификой. Исходя из расчетных параметров [2] излучению вблизи $2,1$ эВ могут соответствовать переходы $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Delta$ или $3^1\Sigma \rightarrow 2^1\Sigma$. Однако экспериментальной информации, касающейся этой полосы, недостаточно для ее окончательной идентификации. Время жизни $\tau = 115$ нс полосы XeO^* с $E_{\text{max}} = 2,08$ эВ в матрице Kr, измеренное в работе [17], хорошо совпадает с временем жизни перехода $XeO^* 2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ в Kr [29]. Это дает преимущество в отнесении данной полосы именно к $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Delta$. С другой стороны, при возбуждении XeO^* в матрице Ar с энергией $E_{\text{exc}} = 5,64$ эВ о присутствии в спектре полосы вблизи $2,1$ эВ не упоминалось [29]. Это могло быть следствием того, что соответствующий излучательный терм расположен в области выше E_{exc} , т.е. относится к состояниям $3^1\Sigma$ или $2^1\Delta$.

5.4. Оценки энергии переходов из комплексов с переносом заряда в кристаллической матрице

Перейдем к рассмотрению влияния матричного окружения на энергию излучения комплексов с переносом заряда Xe^+O^- . Это позволит оценить возможность отнесения континуальной полосы вблизи $1,7$ эВ к переходу $3^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$, а полосы $3,3$ эВ к $3^1\Sigma \rightarrow 1^1\text{П}$, предложенного в [15]. Матрица Ne вследствие высокой пластичности и слабой поляризуемости обычно вносит минимальные сдвиги в энергию излучения примесных молекул. Например, смещение энергии излучения комплекса с переносом заряда Xe^+F^- составляет всего $-0,06$ эВ [27]. Это позволяет предположить, что

Таблица 2

Энергии максимумов полос излучения E_{\max} некоторых комплексов с переносом заряда Xe с реагентами Y в газовой фазе и в твердой матрице Xe, а также их разность

| Реагент Y | $E_{\max}(\text{Xe}^+\text{Y}^-)$, эВ (газ) | $E_{\max}(\text{Xe}_2^+\text{Y}^-)$, эВ (твердый Xe) | $E_{\max}(\text{Xe}^+\text{Y}^-) - E_{\max}(\text{Xe}_2^+\text{Y}^-)$, эВ |
|-----------|--|---|--|
| D | 6,525 [46] | 4,862 [47] | 1,663 |
| O | 5,275 [27] | 3,333* | 1,942 |
| F | 3,520 [48] | 1,599 [27] | 1,920 |
| S | 5,462 [6] | 3,583 [44]** | 1,879 |
| Cl | 4,025 [48] | 2,164 [43] | 1,862 |
| Br | 4,396 [48] | 2,583 [43] | 1,813 |

* Значение и отнесение данной работы, см. также [13,15].

** Эта идентификация предложена в данной работе, см. текст.

матричный сдвиг для излучения Xe^+O^- в неоне имеет тот же порядок. Таким образом, в матрице неона энергетическое расстояние между термами Xe^+O^- ($3^1\Sigma$) и XeO^* ($1^1\Sigma$) должно слабо отличаться от газовой фазы, и мы можем исключить значительное углубление потенциала $1^1\Sigma$ на величину 0,78 эВ, предполагаемое в матрице ксенона [15]. В соответствии с расчетами [2] и учитывая поправку в 0,47 эВ для согласования расчетных потенциалов Xe^+O^- с экспериментом, можно оценить предполагаемые энергии переходов $3^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ и $3^1\Sigma \rightarrow 1^1\Pi$, которые должны составлять приблизительно 3,9 и 3,75 эВ соответственно. Эксперименты показывают, что в матрице неона излучение в этой энергетической области не наблюдается, а полосы X_1 и X_2 по-прежнему присутствуют в спектре.

Оценим энергию излучательного перехода Xe_2^+O^- в предположении простой закономерности, свойственной для других комплексов с переносом заряда инертных газов. Отметим, что двухатомные соединения с галогенидами Xe^+G^- и гидридами Xe^+H^- в собственной матрице Xe отсутствуют, поскольку трехатомные молекулы Xe_2^+G^- и Xe_2^+H^- являются энергетически более выгодными. Излучение комплекса с переносом заряда Ar_2^+O^- [23,24] наблюдается также в матрице Ag с примесью кислорода [36–38].

Как видно из табл. 2, разность в энергиях излучения из нижайших двухатомных состояний в свободном состоянии и из трехатомных состояний в собственной матрице ксенона для широкого диапазона реагентов составляет $\Delta E_{G-S} = 1,9-1,8$ эВ. В таком случае соответствующий излучательный переход $\text{Xe}_2^+\text{O}^- \rightarrow \text{Xe}_2\text{O}^*$ должен наблюдаться в области энергий

$$E_S(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) = E_G(\text{Xe}^+\text{O}^-) - \Delta E_{G-S}(\text{Xe}^+\text{F}^-) = 5,275 - 1,92 = 3,35 \text{ эВ}, \quad (4)$$

что довольно хорошо совпадает с энергией максимума полосы 3,33 эВ в матрице Xe. Оценим энергетическое положение излучательного термина Xe_2^+O^- . Межъядерное расстояние между ионами Xe^+ и O^- в трехатомной молекуле увеличивается всего лишь на 5% по сравнению с двухатомной [39]. При этом энергия основного состояния XeO $X^3\Pi$ при $r(\text{Xe}-\text{O}) = 2,9 \text{ \AA}$ составляет $E(X^3\Pi) \approx 0,1 \text{ эВ}$ [2]. Разброс теоретических значений для энергии основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы Xe_2 в области сильного межатомного отталкивания довольно велик, $E(\text{Xe}_2) \approx 0,5 \pm 0,1 \text{ эВ}$ (см., например, [40,41]). Поэтому для равновесного межъядерного расстояния молеку-

лярного иона Xe_2^+ $r_e = 3,1 \text{ \AA}$ [39] мы выбрали значение $E(\text{Xe}_2) = 0,5 \text{ эВ}$, которое соответствует последним экспериментальным данным [42]. Таким образом, энергетическое положение минимума Xe_2^+O^- в матрице ксенона можно приблизительно оценить следующим образом:

$$E_{\min}(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) = E_S(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) + E(X^3\Pi) + E(\text{Xe}_2) \approx 3,33 + 0,1 + 0,5 = 3,93 \text{ эВ}. \quad (5)$$

Этот энергетический уровень оказался немного ниже состояния $2^1\Sigma$. Возможно, в этом причина отсутствия излучения, соответствующего переходу $2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ в матрице Xe и в более легких матрицах при высоких концентрациях Xe, когда образование примесных пар Xe_2 становится наиболее вероятным.

Продолжая аналогию с фторидами ксенона, примем, что матричные сдвиги для Xe_2^+F^- и Xe_2^+O^- приблизительно одинаковы, т.е. составляют $\Delta E_S(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) = -0,43 \text{ эВ}$ в Xe [43]. Тогда в газовой фазе излучение из Xe_2^+O^- должно было бы наблюдаться при

$$E_G(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) = E_S(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) - \Delta E_S(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) = 3,33 + 0,43 = 3,76 \text{ эВ}. \quad (6)$$

Действительно, сравнение со спектром газовой смеси Xe + N_2O показывает, что в этой области расположена довольно широкая полоса излучения со сложной структурой, которая может представлять собой суперпозицию полос излучения

Xe^+O^- ($2^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$) [7] и Xe_2^+O^- . При этом разность энергий излучения двухатомных и трехатомных молекул составляет

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) &= E(\text{Xe}^+\text{O}^-) - E(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) = \\ &= 5,275 - 3,76 = 1,51 \text{ эВ}, \end{aligned} \quad (7)$$

что вполне разумно согласуется с аналогичной величиной для фторидов ксенона (1,49 эВ) в газовой фазе.

Аналогичное сравнение для соединений Xe^+S^- и Xe^+Cl^- также дает совпадение в соотношении энергий излучения двухатомных и трехатомных эксимеров. Результаты этих оценок приведены в табл. 2. Полоса люминесценции с энергией 3,58 эВ наблюдалась в матрице Хе, содержащей примесь S [44]. Хотя первоначально она была отнесена к излучению соединения Xe^+S^- , авторы считают, что при таком отнесении матричный сдвиг $\Delta E_S(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) = 1,86$ эВ оказывается слишком большим, и предположили, что переход осуществляется не на основное, а на валентное состояние, коррелирующее с $\text{Xe} + \text{S} (^1D)$ или $\text{Xe} + \text{S} (^1S)$. С нашей точки зрения, наличие в спектре такого интеркомбинационного перехода и отсутствие при этом более разрешенного перехода в основное состояние противоречит сделанному выше отнесению. Безусловно, приведенные закономерности еще не являются абсолютным доказательством, но, с нашей точки зрения, отнесение полосы 3,58 эВ в матрице Хе к переходу из состояния Xe_2^+S^- и 3,33 эВ к переходу из состояния Xe_2^+O^- кажется вполне согласованным с предыдущими исследованиями эксимеров в твердых матрицах. Рассчитанное аналогичным образом положение минимума $\text{Xe}_2^+\text{S}^- E_{\min} = 4,1$ эВ в матрице Хе оказалось на 1,3 эВ выше предела диссоциации $\text{Xe} + \text{S} (^1S)$. Таким образом, излучательный переход $\text{XeS}^* 2^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ в собственной матрице становится возможным, что и наблюдается в эксперименте.

Наши исследования и результаты работы [13] показывают, что полоса с $E_{\max} = 3,3$ эВ наблюдается в спектре твердых растворов Хе в Аг и Хе в Не лишь при достаточно больших концентрациях $c_{\text{Хе}} > 0,3\%$. Кроме того, время жизни состояния комплекса с переносом заряда Xe^+O^- в матрице Аг необычайно чувствительно к концентрации Хе [29]. При $c_{\text{Хе}} = 4\%$ время жизни полосы излучения Xe^+O^- вблизи 4,3 эВ уменьшается почти на порядок от 340 до 49 нс, относительная интенсивность излучения Xe^+O^- и $\text{XeO}^* (2^1\Sigma)$ падает и состояние $2^1\Sigma$ перестает заселяться из более высоколежащих комплексов с переносом заряда. Дей-

ствительно, более поздние расчеты [2] показали, что нижайшее состояние Xe^+O^- имеет триплетную симметрию и пересекается с термом $2^1\Sigma$ в верхней части потенциалов. Энергия этого состояния слишком мала, чтобы безызлучательно релаксировать за счет взаимодействия с более высокоэнергетичными состояниями Xe_2^* . Поэтому нам представляется возможным, что причиной тушения Xe^+O^- является образование трехатомных эксимеров Xe_2^+O^- , которые при 4% Хе статистически являются вполне вероятными.

Положение примесного атома кислорода в кристаллической решетке ксенона может играть важную роль в формировании эксимерных молекул. Атом кислорода в матрице Хе может находиться в трех возможных узлах кристаллической решетки: в узле внедрения, узле замещения и в так называемом встроенном узле, которое является энергетически наиболее выгодным [18]. Во встроенных узлах находится основная часть примесных атомов кислорода, которые при повышении температуры кристалла до $T \approx 30$ К начинают переходить в более свободные узлы замещения [17]. В свете сказанного выше, представляется возможным образование трехатомных молекул с ковалентной связью именно во встроенных узлах внедрения, в то время как в менее сжатых узлах замещения могут преимущественно образовываться двухатомные молекулы. Наши исследования показывают, что активационному переходу соответствует изменение формы полосы вблизи 1,7 эВ при $T \approx 30$ К (рис. 2). Небольшой локальный максимум 1,8 эВ, который образует плечо на полосе люминесценции с $E_{\max} = 1,7$ эВ в кристаллическом ксеноне, может соответствовать двухатомным соединениям. Различное время жизни компонент $\tau_1 = 110$ нс для $E_{\max} = 1,86$ эВ и $\tau_2 = 290$ нс для $E_{\max} = 1,66$ эВ [9] вполне объясняется этим предположением.

5.5. Альтернативные варианты идентификации полос X_1 и X_2

С целью проверки возможного отнесения полосы 1,7 эВ к излучению комплекса Xe_2^+O^- оценим энергию перехода из соответствующего нижайшего состояния на терм Xe_2O^* , связанный с $\text{O}^*(^1S)$. В предположении, что энергия поляризационного взаимодействия матрицы с $\text{O}^*(^1S)$ имеет ту же величину $\Delta E_S(\text{S}) \approx -0,1$ эВ [19], что и для изоэлектронного атома $\text{S}^*(^1S)$, а величина потенциала отталкивания при $r = 2,8 \text{ \AA}$ составляет $\delta E(^1\Pi) \leq \leq 0,03$ эВ [2], соответствующее излучение могло бы наблюдаться при

$$E(\text{Xe}_2^+\text{O}^- \rightarrow \text{Xe}_2\text{O}^*) \approx E_S(\text{Xe}_2^+\text{O}^-) - E_D + \Delta E_S(S) + \delta E(1^1\Pi) = 3,93 - 1,97 - 0,1 + 0,03 \approx 1,9 \text{ эВ} . \quad (8)$$

Это значение заметно превышает энергию наблюдаемого перехода. Тем не менее, учитывая довольно приблизительный характер таких оценок, сделанное выше предположение нельзя исключить полностью, а близкое сходство спектров возбуждения полос 1,7 и 3,3 эВ, а также их времени жизни [15] требует дополнительных исследований этого вопроса. Мы все же склоняемся к ранее сделанному отнесению излучения вблизи 1,7 эВ к переходу из состояния Xe_2O^* на том основании, что энергия этой полосы слабо зависит от поляризационного влияния матричного окружения и численно соответствует сдвигам, характерным для валентных переходов [19]. Нам кажется необходимым теоретический пересмотр возможности существования таких соединений, *a priori* исключенных в работе [26], несмотря на то что формально построенный потенциал предполагал такую возможность.

Для полноты рассмотрения, по-видимому, необходимо сделать несколько уточняющих замечаний, связанных с ионными центрами, обнаруженными в кластерах ксенона. Полосы люминесценции кластеров Хе в области 1,9 и 1,5 эВ классифицированы как переходы из возбужденных ионных состояний $(\text{Xe}_3^+)^*$ или $(\text{Xe}_4^+)^*$ [45]. Соответствующие излучающие состояния идентифицированы как переходы, аналогичные свободному иону $\text{Xe}_2^+(1/2)_g \rightarrow 1(1/2)_u$ и $2(1/2)_u \rightarrow 1(3/2)_g$.

Несмотря на то что указанные полосы расположены в энергетической области вблизи исследуемых полос X_1 и X_2 , мы считаем чрезвычайно маловероятной связь ионных центров с наблюдаемым излучением. Прежде всего, спектры возбуждения полосы X_2 с $E_{\max} = 1,72$ эВ, исследованные в чистом Хе и в матрице Не с примесью Хе, расположены значительно ниже порога ионизации Хе, что исключает какую-либо возможность ее отнесения к ионным состояниям. Что же касается полосы X_1 с $E_{\max} = 1,8$ эВ, то ее связь с полосой излучения 1,9 эВ в кластерах Хе представляется маловероятной в силу чисто статистических соотношений. В кластерах полоса с $E_{\max} = 1,9$ эВ наблюдается лишь тогда, когда число атомов в них $N \geq 10$, что соответствует возможности формирования возбужденных ионных центров $(\text{Xe}_3^+)^*$ или $(\text{Xe}_4^+)^*$ с частичной делокализацией заряда [45]. Очевидно, что при $c_{\text{Хе}} = 10^{-2}\%$ такого большого скопления примесных атомов в

матрице достичь невозможно, см. (1). Излучение из двухатомных молекулярных ионов $(\text{Xe}_2^+)^*$ могло бы наблюдаться лишь в области энергий ниже 1,6 эВ [39], и поэтому также не может быть связано с исследуемой полосой X_1 .

6. Заключение

В данной работе исследована люминесценция эксимерных соединений ксенона с кислородом в матрицах инертных элементов. Проанализирована зависимость спектра люминесценции и интенсивностей ее отдельных полос от свойств матрицы и концентраций ксенона и кислорода. Изменение формы континуальной полосы люминесценции с максимумом вблизи 1,7 эВ при изменении концентрации Хе описано суперпозицией двух полос разной природы.

Более коротковолновая полоса, максимум которой расположен вблизи $E_{\max} = 1,8$ эВ, преобладает в слабоконцентрированных тройных растворах и интерпретируется как переход из состояния $\text{XeO}^*(1^1\Pi)$ в нижайшее состояние $X^3\Pi$. Полоса с $E_{\max} = 1,72$ эВ характерна для высококонцентрированных растворов и собственной матрицы Хе с примесью кислорода. Она отнесена к излучению трехатомного эксимера Xe_2O^* . Это состояние, по-видимому, генетически связано с возбуждением $\text{O}^*(1D)$.

На примере тройного раствора $\text{Ne} + \text{Xe} + \text{O}_2$ прослежено превращение двухатомных комплексов в трехатомные под воздействием возбуждающего излучения, ускоряющего диффузию атомов Хе в решетке Не.

Проведен сопоставительный анализ полученных результатов с экспериментальными данными и расчетными термами, известными для аналогичных соединений галогенидов и гидридов ксенона, а также для его соединения с изоэлектронным кислороду атомом S. В результате полосы 3,33 и 3,58 эВ в матрице ксенона с примесью O и S предположительно отнесены к излучению комплексов с переносом заряда Xe_2^+O^- и Xe_2^+S^- .

Имеющийся в настоящее время набор экспериментальных и теоретических данных недостаточен для окончательной идентификации центров, связанных с эксимерным излучением инертных газов. Для этого необходимы дальнейшие исследования концентрационных зависимостей спектров фотовозбуждения и фотолюминесценции.

Авторы благодарят док. физ.-мат. наук А. М. Ратнера за интерес, проявленный к данной работе, и конструктивные замечания.

1. *Excimer Lasers*, Ch. K. Rhodes (ed.), Springer-Verlag, Berlin (1979).
2. M. Yamanishi, K. Hiraio, and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **108**, 1514 (1998).
3. C. D. Cooper, G. C. Cobb, and E. L. Tolnas, *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 223 (1961).
4. J. D. Simmons, A. D. Maki, and J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 70 (1979).
5. В. Я. Александров, В. Ю. Виноградов, В. В. Луговский, И. В. Подмошенский, *Оптика и спектроскопия* **41**, 390 (1976).
6. J. Xu, D. W. Setser, and J. K. Ku, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 427 (1986).
7. A. Kvaran, A. Ludviksson, W. S. Hartree, and J. P. Simons, *Chem. Phys. Lett.* **137**, 209 (1987).
8. S. Neeser, M. Voitik, and H. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **102**, 1639 (1995).
9. K. M. Monahan and Rehn, *J. Chem. Phys.* **68**, 3814 (1978).
10. А. Г. Белов, В. Н. Свищев, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* **9**, 1206 (1982).
11. И. Я. Фуголь, А. Г. Белов, Е. И. Тарасова, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 530 (1986).
12. Е. М. Юртаева, И. Я. Фуголь, А. Г. Белов, *ФНТ* **16**, 101 (1990).
13. M. Fritsch, *Spektroskopische Untersuchungen in Edelgasoxiden in Edelgasmatrixen*, Experimentelle physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg (1991).
14. H. Krueger and E. Weitz, *J. Chem. Phys.* **96**, 2846 (1992).
15. W. G. Lawrence and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **97**, 2229 (1992).
16. R. Grünwald, *Fluoreszenzspektroskopie an Edelgasoxiden in Edelgas-Matrix*, Experimentelle physikalische Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg (1992).
17. A. V. Danilychev and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **99**, 8617 (1993).
18. A. V. Danilychev and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **100**, 5556 (1994).
19. L. Khriachtchev, M. Pettersson, S. Jolkkonen, and M. Räsänen, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 115 (2000).
20. T. H. Dunning, Jr. and J. Hay, *J. Chem. Phys.* **66**, 3767 (1977).
21. N. Schwentner, E. E. Koch, and J. Jortner, *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
22. R. Sauerbrey, Y. Zhu, F. K. Kittel, and W. L. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **85**, 1299 (1986).
23. А. Г. Белов, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* **24**, 580 (1998).
24. А. Г. Белов, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, and O. V. Bazhan, *J. Luminesc.* **91**, 107 (2000).
25. D. Maillard, J. P. Perchard, J. Fournier, H. H. Mohammed, and C. Girardet, *Chem. Phys. Lett.* **86**, 420 (1982).
26. D. Maillard, J. Fournier, H. H. Mohammed, and C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **78**, 5480 (1983).
27. G. Zerza, G. Sliwinski, N. Schwentner, C. J. Hoffman, D. G. Imre, and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **99**, 8414 (1993).
28. I. Last and T. F. George, *J. Chem. Phys.* **86**, 3787 (1987).
29. J. Goodman, J. C. Tully, V. E. Bondybey, and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **66**, 4802 (1977).
30. J. M. Brom and H. P. Broida, *Chem. Phys. Lett.* **33**, 84 (1975).
31. R. V. Taylor and W. C. Walker, *J. Chem. Phys.* **70**, 284 (1979).
32. И. Я. Фуголь, А. Г. Белов, В. Н. Свищев, Е. М. Юртаева, *ФНТ* **13**, 288 (1987).
33. С. Крейдок, А. Хинчклиф, *Матричная изоляция*, Мир, Москва (1978).
34. M. S. Gudipati, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 452 (1996).
35. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Москва, Атомиздат (1980).
36. E. E. Huber, Jr., D. A. Emmons, and R. M. Lerner, *Opt. Commun.* **11**, 155 (1974).
37. Ю. Б. Полторацкий, И. Я. Фуголь, *ФНТ* **4**, 783 (1978).
38. T. Reimann, W. L. Brawn, and R. E. Johnson, *Phys. Rev.* **B37**, 1455 (1988).
39. W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **68**, 402 (1978).
40. J. S. Cohen and R. T. Pack, *J. Chem. Phys.* **61**, 2372 (1974).
41. W. C. Ermler, Y. S. Lee, K. S. Pitzer, and N. W. Winter, *J. Chem. Phys.* **69**, 976 (1978).
42. S. Kita, S. Gotoh, T. Hasegawa, and N. Shimakura, *J. Chem. Phys.* **109**, 9713 (1998).
43. M. E. Fajardo and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **89**, 4102 (1988).
44. S. Tanaka, H. Kajihara, S. Koda, and V. A. Apkarian, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 555 (1995).
45. A. V. Kanaev, M. C. Castex, L. Muser, R. von Pietrowski, and T. Moller, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2674 (1995).
46. А. А. Власенко, И. С. Лакоба, С. П. Чернов, П. Б. Эссельбах, *ДАН СССР* **289**, 79 (1986).
47. P. Gurtler, M. Kraas, and T. Tschentscher, *Europhys. Lett.* **11**, 115 (1990).
48. P. J. Hay and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **69**, 2209 (1978).

Xenon-oxygen excimer compounds in rare gas crystal matrices

A. G. Belov and E. M. Yurtaeva

The paper is concerned with investigation of spectroscopic properties of xenon-oxygen excimer molecules in the low-temperature crystal matrices of rare gases (R). The transformation of the luminescence spectra with varying Xe concentration has been analyzed. It is shown that the luminescence band with a maximum at ≈ 1.7 eV can be represented by a superposition of two bands with $E_{\max} = 1.8$ and 1.72 eV. The higher energy band with the maximum at $E_{\max} = 1.8$ eV is observed for a low Xe concentration and it can be interpreted as a transition from the $1^1\Pi$ state of the XeO^* complex to the lowest state of XeO , $X^3\Pi$. It has been found, that the band with a maximum at $E_{\max} = 1.72$ eV is dominant in the Xe matrix with the oxygen impurities, as well as in the concentrated $\text{R} + \text{Xe} + \text{O}_2$ solution. This band can be assigned to the luminescence of the triatomic excimer Xe_2O^* . The experimental data are compared with the results of theoretical calculations, which were performed for the similar complexes of halides and hydrides of Xe, and also for the compounds with sulfur (which is isoelectronic to oxygen). The comparison suggests, that the bands observed in the Xe matrix at 3.33 and 3.58 eV can be related to the charge-transfer complexes of Xe_2^+O^- and Xe_2^+S^- .