

## ОБНАРУЖЕНИЕ ОБРАТНЫХ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ИК ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

*Р.В. Амбарцумян, Г.Н. Макаров, А.А. Пурецкий*

Обнаружена бесстолкновительная передача колебательной энергии в электронную при многофотонном поглощении ИК лазерного излучения молекулой  $\text{OsO}_4$ .

1. В настоящей работе впервые обнаружено *бесстолкновительное* возбуждение электронных состояний многоатомной молекулы путем раскачки ее колебаний в ИК лазерном поле [1]. Поскольку это явление обусловлено той же неадиабатической связью электронного и ядерного движений, которая вызывает хорошо известные в многоатомных молекулах безызлучательные переходы электронной энергии в колебательную [2], мы назвали обнаруженный процесс "обратным безызлучательным переходом".

Многофотонное поглощение многоатомных молекул в ИК лазерном поле позволяет возбуждать высоколежащие колебательные состояния этих молекул и производить диссоциацию [1]. Так как для высоколежащих колебательных состояний неадиабатическая связь электронного и ядерного движений становится существенной (нарушается приближение Борна – Опенгеймера), можно ожидать, что помимо диссоциации через основное электронное состояние при наличии подходящих возбужденных электронных термов должны возникать переходы колебательной энергии в электронную. Эти переходы приведут либо к диссоциации молекулы из электронно-возбужденного состояния, либо к излучению в УФ видимой области спектра. Такое излучение молекулы  $\text{OsO}_4$  и обнаружено нами в настоящей работе при возбуждении ее колебаний<sup>4</sup> излучением  $\text{CO}_2$ -лазера.

2. В эксперименте сравнивались: 1) времена свечения, возникающего при возбуждении молекулы  $\text{OsO}_4$  ИК ( $\text{CO}_2$ -лазер) и УФ ( $\text{N}_2$ -лазер) излучениями, и их зависимости от давления  $\text{OsO}_4$ ; 2) спектральное распределение этого свечения. Возбуждение колебательных состояний молекулы  $\text{OsO}_4$  производилось излучением перестраиваемого по частоте  $\text{CO}_2$ -лазера с длительностью пика импульса генерации 90 нсек (по полувывсоте), "хвост" которого составлял 1,5 мсек. Осуществлялись как одно-, так и двухчастотный [3] режимы возбуждения. Электронное состояние молекулы  $\text{OsO}_4$  возбуждалось излучением азотного лазера с длительностью импульса генерации 15 нсек и энергий в импульсе 100 мкдж. Частота следования импульсов могла достигать 500 гц, что позволяло производить измерения люминесценции в режиме счета фотонов.  $\text{OsO}_4$  содержался в кювете из нержавеющей стали, которая предварительно откачивалась до давления  $5 \cdot 10^{-5}$  тор. Измерение времен жизни свечения проводилось последовательно, сначала при УФ, затем при ИК облучении при одном и том же наполнении кюветы  $\text{OsO}_4$ .

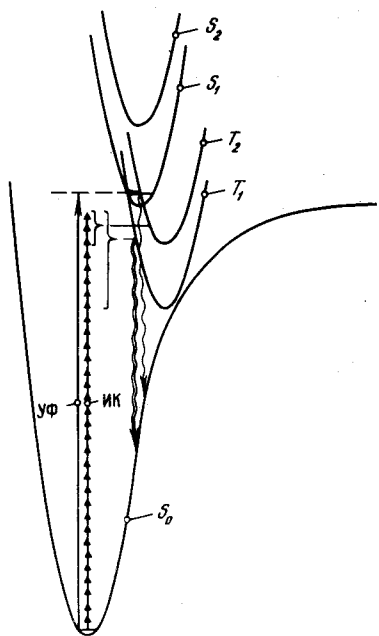


Рис. 1. Схема нижних электронных термов молекулы  $\text{OsO}_4$ . Положение синглетов получено на основе анализа электронных спектров поглощения работы [4]. Примерное положение триплетов дано на основе, полученного в настоящей работе спектра фосфоресценции  $\text{OsO}_4$  при возбуждении излучением  $\text{N}_2$ -лазера. Стрелками указаны схемы изучаемых переходов

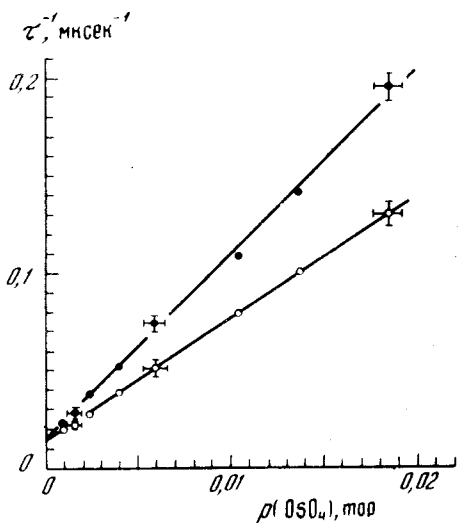


Рис. 2. Зависимость обратного времени жизни фосфоресценции от давления  $\text{OsO}_4$  в кювете. Верхняя прямая получена при возбуждении излучением  $\text{N}_2$ -лазера, нижняя — излучением  $\text{CO}_2$ -лазера (линия генерации  $P(40)$ ,  $925,0 \text{ см}^{-1}$ ). Мономолекулярное время жизни  $\tau_0(\text{N}_2) = \tau_0(\text{CO}_2) = 75 \pm 15$  мксек. Обратные скорости тушения:  $\tau_T(\text{N}_2) = 102 \pm 10$  нсек  $\cdot$  тор,  $\tau_T(\text{CO}_2) = 156 \pm 10$  нсек  $\cdot$  тор

3. На рис. 1 приведены нижние электронные термы молекулы  $\text{OsO}_4$  (синглетные и триплетные) и схема изучаемых переходов. Синглетные термы получены на основе анализа электронно-колебательной прогрессии спектров поглощения работы [4]. Примерное положение триплетных состояний дано исходя из анализа приведенного ниже спектра фосфоресценции  $\text{OsO}_4$  при возбуждении излучением азотного лазера. Оценка времени жизни самого нижнего возбужденного синглетного состояния дает  $\tau_{\text{люм}} \approx 36$  нсек (см. [4]). Приведенное на рис. 1 положение диссоциационного предела для основного электронного состояния по полностью симметричной координате весьма условно и оценивалось по известной границе диссоциации  $\text{OsO}_4 \sim 30$  квантов  $\text{CO}_2$ -лазера. Стрелками

показаны схемы изучаемых переходов. Из рис. 1 видно, что электронные состояния молекулы  $\text{OsO}_4$  существенно перемешаны.

На рис. 2. сравниваются Стерн – Вольмеровские зависимости обратных времен жизни свечения при ИК и УФ возбуждении:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{P}{\tau_T} \quad (1)$$

где  $\tau$  — время свечения,  $\tau_0$  — мономолекулярное время жизни,  $\tau_T^{-1}$  — скорость тушения. Из рис. 2 видно, что мономолекулярные времена жизни фосфоресценции совпадают, и что скорости тушения также очень близки. Небольшое различие в скоростях тушения обусловлено различным способом возбуждения триплетных состояний.

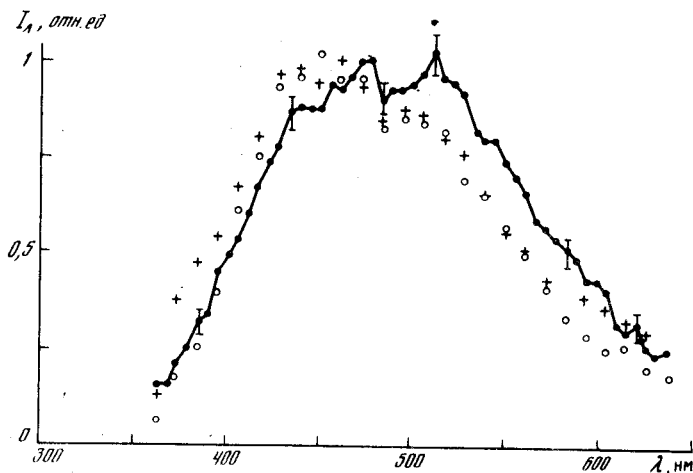


Рис. 3. Спектры фосфоресценции, полученные при возбуждении  $\text{OsO}_4$  излучением: ● — азотного лазера; + — двухчастотное возбуждение излучением  $\text{CO}_2$ -лазера ( $\nu_1 = 947,7 \text{ см}^{-1}$ ,  $P(16)$ ;  $\nu_2 = 927,0 \text{ см}^{-1}$ ,  $P(38)$ ; ○ — одночастотное возбуждение излучением  $\text{CO}_2$ -лазера  $\nu_1 = 947,7 \text{ см}^{-1}$ ,  $P(16)$ . Давление  $\text{OsO}_4$  в кювете было  $3 \cdot 10^{-2}$  тор. Спектральное разрешение составляло 40 Å. Поправка на спектральную чувствительность регистрирующей системы (МДР-2, ФЭУ-79) не производилась

На рис. 3 приведены спектры фосфоресценции  $\text{OsO}_4$ , при ИК и УФ возбуждении, полученные при давлении  $\text{OsO}_4$  в кювете  $3 \cdot 10^{-2}$  тор. Видно, что эти спектры также хорошо совпадают и имеют характерную структуру: состоящую из двух максимумов 460 и 510 нм, связанных, по-видимому с наличием двух близлежащих возбужденных электронных состояний (см. рис. 1). Небольшое различие в интенсивностях этих максимумов обусловлено разным способом возбуждения триплетов.

Для окончательного доказательства принадлежности наблюдаемого свечения молекуле  $\text{OsO}_4$  были проведены эксперименты по диссоциации  $\text{OsO}_4$  ИК и УФ излучениями при одинаковой интенсивности свечения. Если при ИК облучении такая диссоциация наблюдалась (см. также [5]), то при облучении УФ излучением  $\text{N}_2$ -лазера нам не удалось наблюдать

диссоциации даже при числе импульсов облучения в 100 раз большем по сравнению с ИК облучением. Этот эксперимент исключает появление свечения из-за фосфоресценции радикалов, возникающих при мономолекулярном распаде  $\text{OsO}_4$ .

Таким образом проведенные эксперименты однозначно указывают на существование обратного безызлучательного перехода при возбуждении молекулы  $\text{OsO}_4$  в поле ИК лазера. Обнаруженное явление чрезвычайно важно, так как во-первых дает возможность систематического экспериментального изучения неадиабатичности (связи электронного и ядерного движений) при хорошо определенных начальных условиях ИК лазерного возбуждения. Во-вторых, это явление безусловно является весьма общим при возбуждении молекул ИК лазерным излучением и, именно, такие переходы приводят к появлению электронно-возбужденных фрагментов при диссоциации молекул. Поэтому исследование этого процесса представляет большой интерес и для изучения самой ИК диссоциации. Наконец, представляет интерес исследование чисто практической стороны обратного безызлучательного перехода: для создания инверсии и получения генерации в УФ и видимой области спектра при ИК возбуждении, а также для визуализации ИК излучения.

Авторы выражают благодарность В.Д.Титову за предоставление системы для счета фотонов.

Институт спектроскопии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
2 ноября 1978 г.

### Литература

- [1] R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov. In 'Chemical and Biochemical Applications of Lasers, v. 3, ed. by C.B.Moore, Academic Press, New-York, 1977.
- [2] Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases, ed. by F.K.Fong, Springer - Verlag, Berlin Heidelberg New-York, 1976.
- [3] R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov, G.N.Makarov, A.A.Puretzky. Opt. Comm., 25, 69, 1978.
- [4] J.L.Roebber, R.N.Wiener. J. Chem. Phys., 60, 3166, 1974.
- [5] R.V.Ambartzumian, G.N.Makarov, A.A.Puretzky. In Laser Spectroscopy III, ed. by J.L.Hall and J.L.Carlsten, Springer - Verlag, 1977.