

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.196

**ОБРАТНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
ПРИ МНОГОФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛ
ИНФРАКРАСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ****А. А. Пурецкий, В. В. Тяхт**

(Институт спектроскопии АН СССР, г. Троицк, Московская обл.)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	51
2. Прямая релаксация электронной энергии в колебательную в изолированной молекуле	53
3. Обратная электронная релаксация (ОЭР)	54
4. Приготовление колебательно-высоковозбужденных молекул путем многофотонного возбуждения (МФВ) инфракрасным лазерным излучением	56
4.1. Колебательный гамильтониан и свойства собственных состояний. 4.2. Колебательная внутримолекулярная релаксация и условие перехода к статистическому описанию. 4.3. Спектры ИК поглощения из возбужденных состояний. 4.4. МФВ в области квазиконтинуума. 4.5. Перевозбуждение над границей диссоциации.	
5. Поиск и экспериментальное исследование обратной электронной релаксации 5.1. ОЭР в молекуле SO ₂ . 5.2. Видимое свечение при ИК МФВ изолированных молекул.	62
6. Методы идентификации видимого свечения при многофотонном возбуждении инфракрасным лазерным излучением	67
6.1. Времяпролетная спектроскопия люминесцирующих частиц. 6.2. Разделение последовательных стадий свечения.	
7. Видимое свечение молекулы OsO ₄ при возбуждении излучением CO ₂ -лазера и обратная электронная релаксация	73
7.1. Нижние электронные термы молекулы OsO ₄ . 7.2. Основные характеристики видимого свечения молекулы OsO ₄ , индуцированного излучением CO ₂ -лазера. 7.3. Теоретическая модель МФВ и ОЭР молекулы OsO ₄ . 7.4. Многостадийность видимого свечения. ОЭР молекулы OsO ₄ и ее фрагментов. 7.5. Скорости люминесцирующих частиц.	
8. Отрыв электрона, индуцированный инфракрасным лазерным излучением	79
9. Заключение	81
Список литературы	82

1. Введение. Настоящий обзор посвящен недавно обнаруженному процессу в изолированных многоатомных молекулах, возникающему из-за связи электронного и ядерного движений, — бесстолкновительной релаксации колебательной энергии в электронную и ее следствиям. Возможность изучать этот процесс возникла благодаря появлению и развитию универсального метода приготовления изолированных колебательно-возбужденных молекул в основном электронном состоянии — многофотонного возбуждения (МФВ) инфракрасным лазерным излучением¹⁻³ (см. обзоры⁴⁻⁶ и монографию⁷).

Хорошо известно, что неадиабатическая или спин-орбитальная связь между различными электронными термами приводит к безызлучательным переходам электронного возбуждения в колебательное в изолированных молекулах^{8,9}. При поглощении кванта УФ или видимого излучения $\hbar\omega_{\text{УФ}}$ молекула оказывается в возбужденном электронном состоянии S_1 , распад которого возможен как за счет спонтанного перехода в основное электронное

состояние S_0 с испусканием кванта $\hbar\omega_{\text{люм}}$ (люминесценция), так и при *прямой* релаксации электронной энергии в колебательную основного электронного термина S_0^* :



Результатом передачи энергии электронного возбуждения относительноному движению атомов является сильное колебательное возбуждение молекулы в основном электронном состоянии S_0^* и уменьшение квантового выхода люминесценции из-за появления дополнительного безызлучательного канала распада.

Довольно давно было ясно, что при определенных условиях связь электронного и ядерного движений должна приводить и к обратному процессу — превращению колебательной энергии в электронную (см., например, ¹⁰). Однако универсального способа приготовления изолированных колебательно-высоковозбужденных молекул до недавнего времени не было. ИК МФВ позволяет приготавливать молекулы практически с любой средней колебательной энергией, которая в зависимости от размера молекулы ограничена в разной степени каналом ее диссоциационного распада ^{6,7}. В результате появилась новая возможность изучения эффектов неадиабатического (или спин-орбитального) взаимодействия в изолированной молекуле при ее сильном колебательном возбуждении. Наблюдаемым физическим следствием такого возбуждения молекулы может быть свечение в видимой или УФ областях спектра, т. е. своеобразная визуализация ИК лазерного излучения:



В обеих системах (1.1) и (1.2) прямые линии соответствуют радиационным переходам, а волнистые — безызлучательным.

Наиболее распространенное название процесса перехода колебательного возбуждения в электронное при ИК МФВ — *обратная электронная релаксация* (ОЭР *)).

Сразу оговоримся, что вне рамок нашего обзора остается интенсивно исследуемая область хемилюминесценции и столкновительной V — E-передачи, когда столкновения являются необходимым актом как для приготовления возбужденных частиц, так и для инициирования переходов (см., например, обзор ¹²).

Первые работы, касающиеся обратной электронной релаксации, были связаны с поиском ОЭР самих возбуждаемых молекул ¹³⁻¹⁵. Однако более поздние исследования показали, что основной трудностью является интерпретация наблюдаемого видимого свечения. Это связано с тем, что в достаточно сильном ИК лазерном поле молекула диссоциирует на фрагменты, многие из которых могут возбуждаться тем же импульсом лазерного излучения и тоже люминесцировать. Позже были развиты экспериментальные методы, позволяющие идентифицировать принадлежность наблюдаемого свечения самой молекуле или ее фрагментам. В результате было показано, что в достаточно сильном ИК лазерном поле в течение импульса ИК излучения может наблюдаться целая цепочка процессов, приводящих к появлению люминесценции: ОЭР — многофотонная диссоциация (МФД) самой молекулы, ОЭР — МФД-первичного фрагмента и т. д. Для некоторых молекул та или иная стадия свечения может отсутствовать. Следует отметить также, что с помощью ОЭР при ИК МФВ можно возбуждать такие электронные состояния, прямые однофотонные переходы в которые сильно запрещены.

*) Соответствующий английский термин — Inverse Electronic Relaxation (IER).

Проблемы теоретической интерпретации основных экспериментальных результатов по ОЭР достаточно подробно обсуждаются в настоящем обзоре. Здесь развиты простые модели, с помощью которых можно проводить расчеты зависимостей интенсивности наблюдаемого свечения от основных параметров лазерного излучения.

Другим неадиабатическим процессом, затронутым в настоящем обзоре, изучение которого также стало возможным благодаря ИК МФВ, является отрыв электрона от отрицательного молекулярного иона. Для диссоциации многих таких ионов требуется большая энергия, чем для отрыва электрона. В этих случаях, как и при ОЭР, отрыв электрона требует наименьшей колебательной активации аниона ИК лазерным излучением, и при наличии связи электронного и ядерного движений происходит прежде, чем его МФД.

По-видимому, многофотонное ИК возбуждение является на сегодняшний день единственным методом, позволяющим «приготовить» изолированные высоковозбужденные молекулы для изучения обратной электронной релаксации. Отметим в этой связи, что между двумя рассматриваемыми процессами (ОЭР и МФВ) существует и обратная связь. В частности, именно наблюдение видимого свечения при ИК возбуждении явилось первым доказательством существования бесстолкновительного МФВ¹. Более того, изучение свойств свечения оказывается полезным инструментом для определения различных характеристик самого МФВ. Например, спектр возбуждения видимой люминесценции непосредственно связан со спектральными параметрами ИК возбуждения.

Такая тесная и достаточно общая связь МФВ и ОЭР во многом обусловила и структуру нашего обзора. Мы представляем экспериментальные данные и теоретические модели, касающиеся как непосредственно внутримолекулярной релаксации и свечения, так и особенностей ИК МФВ, определяющих наблюдаемые характеристики ОЭР.

На наш взгляд, еще не все потенциальные возможности исследования ОЭР при МФВ использованы на сегодняшний день в экспериментах. Это касается как друга молекул, для которых ОЭР может наблюдаться, так и извлечения из получаемых зависимостей детальной информации о внутримолекулярном взаимодействии. В обзоре мы хотели бы достаточно полно представить существующие экспериментальные результаты, методику и развитую теорию для того, чтобы привлечь внимание к новым возможностям в традиционной области физики внутримолекулярной релаксации.

2. Прямая релаксация электронной энергии в колебательную в изолированной молекуле. Прежде чем обратиться непосредственно к теме нашего обзора, напомним несколько основных положений теории безызлучательных переходов в многоатомных молекулах^{8,9}. Для наглядности ограничимся простейшим модельным случаем.

Пусть некоторый изолированный колебательный уровень возбужденного электронного состояния $|s\rangle$ связан электронно-колебательным неадиабатическим взаимодействием v_{sl} с высоколежащими колебательными состояниями $|l\rangle$ основного электронного терма. При этом волновые функции $|j\rangle$ (собственные состояния полного молекулярного гамильтониана) можно записать в виде

$$|j\rangle = a_{sj} |s\rangle + \sum_l a_{lj} |l\rangle. \quad (2.1)$$

Выбор специального базиса $\{|s\rangle, |l\rangle\}$ для разложения удобен тем, что начальное нестационарное состояние $|\psi(t=0)\rangle = |s\rangle$ можно создать при оптическом возбуждении. В произвольный момент времени

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j a_{js} e^{-iE_j t/\hbar} |j\rangle, \quad (2.2)$$

и для вероятности $P_s(t)$ найти молекулу в состоянии $|s\rangle$ при $t > 0$ имеем

$$P_s(t) = \left| \sum_j |a_{sj}|^2 e^{-iE_j t/\hbar} \right|^2. \quad (2.3)$$

Вопрос о природе начального состояния и возможности его возбуждения подробнейшим образом рассмотрен в ⁸.

При разных соотношениях параметров (среднего матричного элемента \bar{v}_{sl} и плотности уровней ρ_l) возможны качественно различные режимы изменения $P_s(t)$ во времени. Например, при $\bar{v}_{sl}\rho_l \gtrsim 1$ первоначальное экспоненциальное затухание $P_s(t)$ с характерным временем τ_n сменяется возвратом при некотором большем времени $T^{8,9}$. Время возврата определяется плотностью уровней ρ_l основного состояния $|l\rangle$:

$$T \gtrsim 2\pi\hbar\rho_l. \quad (2.4)$$

Выражение для τ_n через параметры рассматриваемой молекулярной системы может быть получено в рамках конкретной модели. В частности, одна из простейших моделей Биксона — Йортнера дает ¹⁷

$$\tau_n = \frac{\hbar}{2\pi v^2 \rho_l}, \quad (2.5)$$

а неравенство (2.4) превращается в точное равенство. В этой модели принято, что матричные элементы взаимодействия v_{sl} одинаковы и равны v .

Говорить о релаксации первоначально приготовленного состояния $|s\rangle$ можно лишь в том случае, если процесс необратим, т. е. возврат возбуждения в $|s\rangle$ отсутствует ⁸. Такая необратимость появится, например, если рассматриваемый уровень $|s\rangle$ связан с континуумом состояний $|l\rangle$ ($T = \infty$). Однако если реально время наблюдения за молекулярной системой τ_{\max} по какой-либо причине ограничено и имеет место соотношение

$$\tau_{\max} \ll T, \quad (2.6)$$

то уход возбуждения с уровня $|s\rangle$ также будет восприниматься наблюдателем как необратимый процесс. В последнем случае принято говорить о так называемой *практической необратимости*. Таким образом, чтобы имел место релаксационный процесс (прямой или обратный), необходимо выполнение двух условий: 1) первоначально приготавливаемое состояние должно быть *нестационарным*, 2) должна быть обеспечена *необратимость* перехода.

3. Обратная электронная релаксация. Пусть теперь рассматриваемая группа высоколежащих колебательных уровней основного электронного состояния $|l\rangle$ возбуждается в процессе МФВ ИК лазерным излучением. Как нетрудно видеть, основные условия возникновения релаксации колебательного возбуждения здесь выполнены: 1) при МФВ приготавливаются заведомо нестационарные состояния (ИК переходы возможны между колебательными уровнями одного терма, которые при учете неадиабатического взаимодействия не являются собственными состояниями молекулярного гамильтониана); 2) необратимость процесса может обеспечиваться потерей колебательного возбуждения за счет электронной релаксации, т. е. за счет испускания видимого кванта из состояния $|s\rangle$.

В зависимости от постановки задачи, как и в случае прямой релаксации, можно избрать один из эквивалентных методов описания ОЭР — в терминах борн-оппенгеймеровских (БО) состояний или на языке правильных молекулярных состояний. На рис. 1 показаны схемы уровней, которые возникают при начальном выборе одного из базисов (см. также ¹¹). Здесь *состояния* $\{|j\rangle\}$ являются собственными состояниями молекулярного гамильтониана $H_M = H_{BO} + V$, где V — оператор взаимодействия; $\{|G\alpha\rangle\}$, $\{|S\beta\rangle\}$ — собственные состояния БО-гамильтониана H_{BO} , соответствующие основному $|G\rangle$ и возбужденному $|S\rangle$ электронным состояниям. Нижние молекулярные состояния $|j\rangle$ ($E_j < E_0$) в хорошем приближении тождествен-

ны БО-состояниям $\{|G\alpha\rangle\}$. Эти уровни могут быть возбуждены ИК лазерным полем, однако спонтанный переход в основное состояние $|G0\rangle$ с излучением одного фотона запрещен, т. е. скорость такого перехода $\gamma_j = 0$. Начиная с энергии E_0 , соответствующей границе верхнего электронного терма, молекулярные состояния будут представлять собой линейную комбинацию состояний $\{|S\beta\rangle\}$ и $\{|G\alpha\rangle\}$. Характер примеси состояний $\{|S\beta\rangle\}$ к $\{|G\alpha\rangle\}$ будет определяться величиной матричного элемента оператора взаимодействия V . В простейшем случае, когда лишь одно состояние, например $|S0\rangle$, смешано с колебательным квазиконтинуумом $\{|G\alpha\rangle\}$, будет иметь место

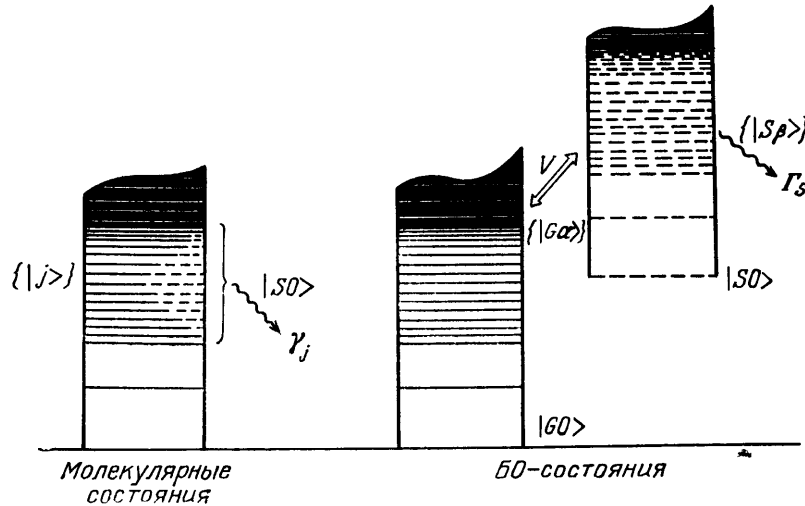


Рис. 1. К пояснению ОЭР в терминах молекулярных и борн-оппенгеймеровских (БО) состояний

лоренцево распределение примеси $|S0\rangle$ с центром E_0 и шириной по высоте Δ ¹¹. В силу примесного характера молекулярных состояний при $E \geq E_0$ возможен спонтанный однофотонный переход из этих состояний в основное $|G0\rangle$ с некоторой скоростью $\gamma_j > 0$. На языке БО-состояний картину можно представить следующим образом: электронно-колебательные уровни возбужденного состояния $\{|S\beta\rangle\}$ могут радиационно распадаться в основное состояние $|G0\rangle$ с некоторой скоростью Γ_s , однако взаимодействие термов V приведет к изменению этой скорости распада, и в результате будет наблюдаться распад со скоростью $\gamma_j < \Gamma_s$.

Рассмотрим связь двух этих величин. В случае, когда взаимодействие каждого отдельного колебательного уровня возбужденного электронного состояния (например, $|S0\rangle$) с колебательным квазиконтинуумом основного электронного состояния $\{|G\alpha\rangle\}$ можно рассматривать изолированно, учет взаимодействия V приведет к образованию вместо $|S0\rangle$ некоторого лоренцевски уширенного контура с шириной $\Delta = 2\pi \langle S0 | V | G\alpha \rangle^2 \rho_G$, где ρ_G — плотность колебательных уровней основного электронного состояния¹¹ (см. рис. 1). В результате такого уширения сила осциллятора рассматриваемого перехода, соответствующая радиационной скорости Γ_s распада состояния, распределится по всем состояниям в лоренцевском контуре, что приведет к уменьшению скорости радиационного распада в соответствующее число раз. Число таких состояний N в лоренцевом контуре можно оценить, заменив его прямоугольником с шириной Δ , равной ширине этого контура. Тогда

$$N = 2\pi \langle S0 | V | G\alpha \rangle^2 \rho_G^2. \tag{3.1}$$

Это число называется *фактором разбавления*. Следовательно, наблюдаемая скорость радиационного распада в рассматриваемом случае будет

$$\gamma_j \approx \frac{\Gamma_s}{N}. \tag{3.2}$$

Такая оценка справедлива в случае, когда в области взаимодействия основного и возбужденного электронных состояний плотность уровней возбужденного электронного состояния достаточно низка, так что $\rho_S \Delta < 1$.

В противном случае, когда $\rho_S \Delta \geq 1$, следует рассматривать взаимодействие двух колебательных квазиконтинуумов, соответствующих основному и возбужденному электронным состояниям. В этом случае фактор разбавления будет определяться статистическим соотношением плотностей колебательных уровней соответствующих электронных состояний

$$N = \frac{\rho_S + \rho_G}{\rho_S} \approx \frac{\rho_G}{\rho_S}, \quad (3.3)$$

так как обычно $\rho_G \gg \rho_S$. Перераспределение силы электронного перехода, происходящее при перемешивании БО-состояний разных термов, приводит к изменению времени свечения. Скорость спонтанного излучательного перехода из правильного состояния примерно в N раз меньше, чем скорость распада электронно-возбужденного БО-состояния. Возникающее увеличение длительности свечения служит одним из основных признаков ОЭР при бесстолкновительном МФВ. При этом само время свечения можно сравнить: 1) с характерными временами электронных переходов в молекулах без перемешивания термов и 2) с временем, которое можно было бы ожидать, зная значение интегральной интенсивности поглощения в электронной полосе самой молекулы. При ОЭР длительность свечения может на много порядков превосходить обе эти величины, типичные значения которых ~ 10 нс (см. ниже, табл. I).

Экспериментально помимо длительности свечения обычно изучают различные зависимости пиковой интенсивности наблюдаемой люминесценции, т. е. амплитуды пика импульса свечения. Пиковая интенсивность люминесценции I_L , помимо радиационной скорости перехода, будет определяться, очевидно, также населенностью соответствующих колебательных подуровней. Например, в случае, когда $\rho_S \Delta \geq 1$,

$$I_L = n \Gamma_S \int_{E_0}^{\infty} \frac{\rho_S (E - E_0)}{\rho_G(E)} f_G(E) dE, \quad (3.4)$$

где n — полное число колебательно возбужденных ИК лазерным полем молекул; E_0 — энергия, разделяющая основное и возбужденное электронные состояния; $f_G(E)$ — функция колебательного распределения молекул после воздействия ИК лазерного импульса.

Из (3.4) непосредственно следует, что для наблюдения видимой люминесценции, возникающей в процессе ОЭР, необходимо выбирать молекулы так, чтобы фактор ρ_S/ρ_G не был слишком мал. К таким молекулам прежде всего относятся небольшие трех-пятиатомные молекулы.

4. Приготовление колебательно-высоковозбужденных молекул путем многофотонного возбуждения инфракрасным лазерным излучением. В этом разделе 4 мы рассмотрим те стороны МФВ молекул ИК лазерным излучением, которые необходимы для понимания и теоретической интерпретации наблюдаемых характеристик УФ или видимого свечения, возникающего из-за ОЭР. К ним прежде всего относятся:

1) универсальность колебательной активации изолированных молекул при МФВ, основанная на общем свойстве их высоких колебательных состояний — формировании колебательного квазиконтинуума (КК);

2) возможность теоретического описания МФВ и предсказания на его основе образующегося распределения молекул по колебательным состояниям;

3) степень максимально возможного возбуждения молекулы, ограничивающая энергетическую область, в которой должны находиться необходи-

мые для ОЭР электронно-возбужденные термы; 4) влияние мономолекулярного распада молекулы (МФД) на ОЭР.

Так как типичные частоты колебательных и электронных переходов подчинены известному соотношению $\omega_{\text{кол}} \ll \omega_{\text{эл}}$, то выполнить необходимое условие для наблюдения ОЭР ($E_{\text{кол}} \sim \hbar\omega_{\text{эл}}$) можно лишь в результате поглощения большого числа ИК фотонов $N_{\text{ИК}} \gg 1$ ($N_{\text{ИК}} \omega_{\text{кол}} \sim \omega_{\text{эл}}$). Для молекул, экспериментальные данные об ОЭР которых будут описаны ниже, $N_{\text{ИК}}$ достигает значений 20–40.

Каковы же характеристики возбуждаемых при МФВ состояний и какова образующая при этом функция колебательного распределения $f_G(E)$ (3.4)?

4.1. Колебательный гамильтониан и свойства собственных состояний. Большие значения N позволяют разделить колебательные состояния молекул на несколько специфических обла-

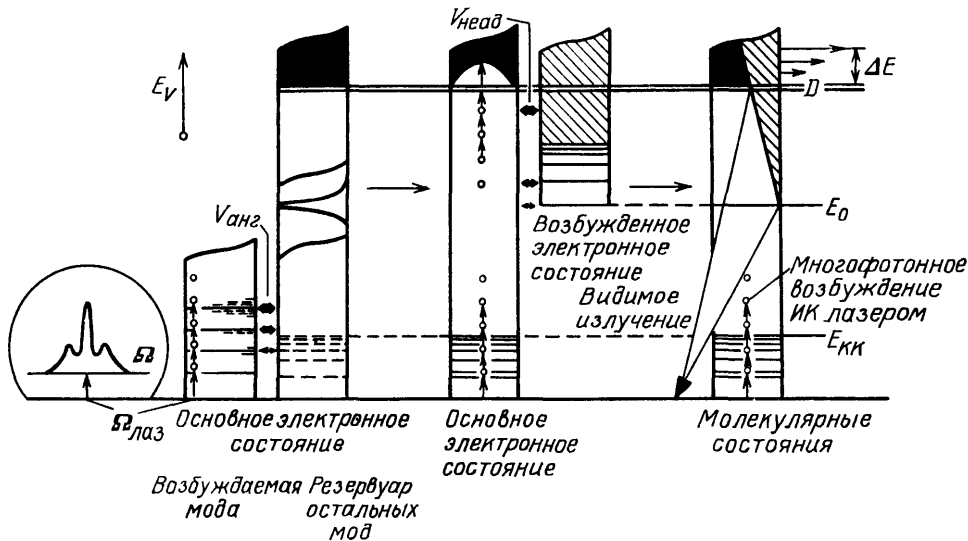


Рис. 2. Многофотонное возбуждение молекулы ИК лазерным полем и ОЭР. Частота ИК лазерного излучения $\Omega_{\text{лаз}}$ настраивается в резонанс с полосой поглощения, соответствующей некоторому нормальному колебанию. Преодоление нескольких первых колебательных уровней определяется структурой нижних молекулярных состояний. Начиная с некоторой границы $E_{\text{кк}}$ за счет ангармонического взаимодействия с резервуаром остальных мод происходит смешивание колебательных состояний, ведущее к перераспределению силы осциллятора возбуждаемой моды по многим колебательным состояниям и позволяющее проводить резонансное возбуждение молекулы в этой области энергий E_V . Примесь люминесцирующих электронно-возбужденных состояний к высоким колебательным уровням основного электронного терма, например, за счет неадиабатического взаимодействия $V_{\text{неад}}$, позволяет наблюдать видимое свечение при МФВ ряда молекул ИК лазерным излучением. В результате можно выделить три важные границы, связанные с качественно различными физическими процессами, происходящими при определенных запасах колебательной энергии E_V в молекуле: $E_{\text{кк}}$ — граница колебательного квазиконтинуума ($E_V > E_{\text{кк}}$ — область колебательной внутримолекулярной релаксации — КВР), E_0 — граница электронно-возбужденного терма ($E_V > E_0$ — область обратной электронной релаксации — ОЭР), D — граница диссоциации ($E_V > D$ — область мономолекулярного распада молекулы на фрагменты — МФД)

стей (рис. 2). Самые нижние уровни — это привычные для ИК спектроскопии состояния, характеризующиеся определенными числами заполнения отдельных мод. Запишем Гамильтониан молекулы, взаимодействующей с внешним ИК полем амплитуды \mathcal{E} , в виде

$$H = H_{\text{кол}} - \mu \mathcal{E} \cos \Omega t; \tag{4.1}$$

Здесь

$$H_{\text{кол}} = H_0 + V_{\text{анг}} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right) + V_{\text{анг}}, \quad (4.2)$$

где ω_i — частоты нормальных колебаний, a_i^\dagger и a_i — операторы рождения и уничтожения кванта в i -й моде, $V_{\text{анг}}$ — ангармонический член колебательного гамильтониана. В дипольном приближении взаимодействие с полем обеспечивается оператором $\mu = \mu_{01} (a_1 + a_1^\dagger)$, где для определенности будем считать ИК активной модой первую.

Сама возможность представить в нулевом приближении гамильтониан молекулы в виде набора гармонических осцилляторов связана с малостью ангармонического взаимодействия $V_{\text{анг}}$ в (4.2):

$$V_{\text{анг}} = \frac{1}{3!} \sum_l V_{ijh}^{(3)} (a_i + a_i^\dagger) (a_j + a_j^\dagger) (a_h + a_h^\dagger) + \\ + \frac{1}{4!} \sum V_{ijhi}^{(4)} (a_i + a_i^\dagger) (a_j + a_j^\dagger) (a_h + a_h^\dagger) (a_l + a_l^\dagger) + \dots \quad (4.3)$$

Здесь константы энгармонизма n -го порядка $V_{ij}^{(n)}$... убывают с ростом n примерно в геометрической прогрессии, знаменатель которой может быть оценен по порядку величины как параметр Борна — Оппенгеймера.

Нижние колебательные состояния ($N_{\text{ИК}} \ll 3-5$ для 5–7-атомных молекул) обычно хорошо описываются в гармоническом приближении. Каждое колебательное состояние характеризуется конкретным набором колебательных квантовых чисел $\{v_i\}$. Ангармонизм в большинстве случаев является малым возмущением, так как типичные колебательные частоты $\langle \omega \rangle \sim \sim 100 \div 1000 \text{ см}^{-1}$, а основные ангармонические постоянные третьего порядка $\langle V^{(3)} \rangle \sim 1 \div 10 \text{ см}^{-1}$. Как обычно, такое возмущение сдвигает колебательные уровни и дает малые поправки к гармоническим волновым функциям. Последняя причина приводит к хорошо известному эффекту появления слабых полос обертонов и составных колебаний в ИК спектрах.

Отметим, что даже для нижних колебательных уровней такое рассмотрение справедливо не всегда. В случае, когда имеет место ферми-резонанс (например, $v_1 \approx 2v_2$ в молекуле CO_2), теория возмущений не работает, взаимодействующие уровни расталкиваются на величину порядка $2V_{\text{анг}}$, а соответствующие им волновые функции представляют собой линейные комбинации гармонических функций примерно с одинаковыми коэффициентами, что соответствует их полному перемешиванию. Условием такого перемешивания является: $|V_{\text{анг}}| \geq |\Delta\Phi|$, где $\Delta\Phi$ — расстройка ферми-резонанса. Однако для нижних уровней ферми-резонанс достаточно случаен, и в большинстве случаев ангармонизм является лишь малой поправкой.

По мере увеличения колебательной энергии E_v , с одной стороны, растет плотность колебательных состояний, что приводит к тому, что каждый уровень имеет много близких к нему по энергии, а с другой стороны, увеличивается $V_{\text{анг}}$. В результате условие перемешивания легко выполняется для многих уровней. Резонансы Ферми перестают быть случайными и именно они формируют истинные молекулярные состояния $|E\rangle$ так, что в эти состояния дают сравнимый вклад многие близкие к $|E\rangle$ по энергии гармонические состояния:

$$|E\rangle = \sum_v \langle v|E\rangle |v\rangle. \quad (4.4)$$

Происходит «перемешивание» мод. Эту энергетическую область называют колебательным квазиконтинуумом^{18,19}. О перемешивании мод можно говорить и на языке распада накачиваемой при ИК возбужденной моды: колебание может распасться на два или более других, каждое из которых связано со следующими модами и в свою очередь также распадается и т. д.

4.2. Колебательная внутримолекулярная релаксация и условие перехода к статистическому описанию. Величина возмущающего ангармонического взаимодействия гораздо меньше собственных частот гамильтониана H_0 . Поэтому эволюцию неравновесных параметров системы (например, энергию в некоторой моде) удобно описывать как сравнительно медленный процесс на фоне быстрого движения с временем $\sim \omega^{-1}$. В условиях перемешивания (разд. 4.1) такой процесс называют колебательной внутримолекулярной релаксацией (КВР), подразумевая возможность мысленного эксперимента, при котором первоначально быстро возбуждается некоторая суперпозиция состояний $|E\rangle$, например гармоническое состояние $|v\rangle$. Эволюцию этого состояния во времени (или при эквивалентном подходе¹⁸ — свойства собственных состояний (4.4)) можно описывать совершенно аналогично безызлучательным переходам электронной энергии в колебательную (см. формулы (2.1) — (2.3)). Различие состоит лишь в виде перемешивающего взаимодействия. Для электронно-колебательных безызлучательных переходов адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера нарушается за счет $V_{\text{неад}}$, а при КВР гармоническое приближение независимых мод несправедливо за счет наличия межмодового взаимодействия $V_{\text{анг}}$. Продолжая эту аналогию, легко заключить, что условием перехода к статистическому описанию КВР является превышение ангармоническим взаимодействием дефекта межмодовых резонансов. В теории безызлучательных переходов (см., например, § 9 в⁸) этот критерий формулируется для эффективных состояний (при КВР аналог — состояния, связанные межмодовым резонансом). При выполнении этого условия, т. е. при

$$\langle V_{\text{анг}} \rangle > \langle \Delta \omega \rangle, \quad (4.5)$$

эволюция наблюдаемых величин подчиняется марковским релаксационным уравнениям²⁰. Например, в том случае, когда связь выделенного осциллятора i -й моды с остальными колебательными степенями свободы, играющими роль резервуара, линейна по i -й координате молекулы, для релаксации энергии ϵ_i к равновесному значению $\langle \epsilon_i \rangle$ имеем²¹

$$\frac{d\epsilon_i}{dt} = -\frac{1}{2\gamma_i} (\epsilon_i - \langle \epsilon_i \rangle). \quad (4.6)$$

Выражение для константы релаксации γ_i имеет вид золотого правила Ферми. При больших энергиях по порядку величины имеем

$$\gamma_i = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_m \overline{V^{(m)2}} \overline{n^{m-2}} \rho_{\text{res}}^{(m)}(\omega_i), \quad (4.7)$$

где $\overline{V^{(m)2}}$ — средний квадрат взаимодействия m -го порядка, \overline{n} — среднее число заполнения колебательных мод. Аналогично тому, как скорость безызлучательных переходов пропорциональна плотности эффективных состояний⁸, в выражение (4.7) входит плотность межмодовых резонансов, включающих моду ω_i . Величину $\rho_{\text{res}}^{(m)}$ легко вычислить либо простым перебором частот для конкретной молекулы, либо по оценочным формулам, учитывающим «случайность» распределения частот²¹. Важной особенностью (4.7) является то, что величина $\rho_{\text{res}}^{(m)}$ конечна для любых энергий, в то время как плотность колебательных состояний может достигать очень больших значений. Например, для молекулы CF₃I (мода ω_1) плотность резонансов $\rho_{\text{res}}^{(3)} \sim 2 \cdot 10^{-2}$ 1/см⁻¹; $\rho_{\text{res}}^{(4)} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ 1/см⁻¹, а плотность колебательных уровней $\rho(E) \sim 3 \cdot 10^5$ 1/см⁻¹ при $E \sim 20 \cdot 10^3$ см⁻¹.

Описание переходной области от нижних, почти гармонических уровней в КК — самая сложная задача. Самосогласованное решение для γ_i ¹⁹ имеет характер фазового перехода: $\gamma_i = 0$ при $E \leq E_{\text{КК}}$, $\gamma_i \propto (E - E_{\text{КК}})^{1/2}$ при $E \gg E_{\text{КК}}$, и наконец, при $E \gg E_{\text{КК}}$ зависимость γ_i от энергии определяется аналогично (4.7).

Экспериментальное доказательство существования КВР, а следовательно, и перемешивания мод в молекуле, состоит в наблюдении бесстолкновительного перехода энергии при МФВ некоторой моды в другие колебания (см. ²³). При этом для ряда 5–7-атомных молекул граница КК составляет величину $E_{\text{КК}} \sim (4-8) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

4.3. С п е к т р ы И К п о г л о щ е н и я и з в о з б у ж д е н н ы х с о с т о я н и й . Резонансное возбуждение высоких колебательных уровней ИК лазерным полем возможно, если межмодовое взаимодействие $V_{\text{анг}}$ обеспечивает перестройку ИК спектра поглощения, компенсирующую ангармонический сдвиг. Полная трансформация спектров возбужденной молекулы может произойти при столь больших энергиях, когда $\langle V^{(3)} \rangle \sim \langle \omega \rangle$. В этом гипотетическом случае колебательные спектры полностью утратили бы модовую индивидуальность, наблюдаемую для невозбужденных молекул. Реально для резонансности МФВ оказывается достаточным существование более слабое условие, нарушающее приближение независимых осцилляторов $\langle V^{(m)}(E) \rangle \sim \langle \Delta\omega^{(m)} \rangle$, где $\langle \Delta\omega^{(m)} \rangle$ — средний дефект резонанса n -го порядка.

Если в ИК диапазоне активна одна из мод ω_1 , то в соответствии с расположением (4.4) сила осциллятора или сконцентрирована на одном переходе $|n_1, \tilde{n}\rangle \rightarrow |n_1 + 1, \tilde{n}\rangle$ ниже $E_{\text{КК}}$, или перераспределена по многим переходам $|E\rangle \rightarrow |E'\rangle$, где $|E'\rangle$ — множество состояний с энергией вблизи $E + \hbar\omega_1 + \Delta E_{\text{анг}}$, а $\Delta E_{\text{анг}}$ — средний ангармонический сдвиг полосы, определяемый константами X_{ij} внутримодового и межмодового энгармонизма. Такое перераспределение силы перехода, т. е. уширение спектра, можно назвать *однородным*, имея в виду, что из каждого выделенного собственного состояния $|E\rangle$ возможно множество переходов в пределах ширины полосы поглощения в КК.

Экспериментальное подтверждение качественной трансформации спектра при большой энергии было получено уже в первых работах по МФВ. Оно содержится в следующей оценке. Если принять ангармонический сдвиг в моде $\Delta \sim 3 \text{ см}^{-1}$, то условие эффективного возбуждения ангармонического осциллятора есть превышение дефекта Δ полевым уширением $\Omega_R = \mu_{01} \mathcal{E} / 2\hbar \gtrsim \Delta$. Для типичных значений $\mu_{01} \sim 0,1$ Дебая получаем требуемую интенсивность $I \gtrsim 10 \text{ ГВт/см}^2$. В то же время МФВ наблюдается уже при $I \lesssim 1 \text{ МВт/см}^2$. Это косвенно указывает на преобразование спектра переходов при достаточно высоком уровне возбуждения.

При малых энергиях, т. е. и малых $\langle V_{\text{анг}} \rangle$, учет взаимодействия (4.3) приводит к малому сдвигу уровней и появлению слабых сателлитов в спектре поглощения (комбинационных полос), интенсивность которых гораздо меньше основного пика (рис. 2). Из указанного ограничения на константу релаксации ($\gamma_i \ll \omega_i$) следует и аналогичное соотношение между шириной спектра поглощения и частотой ИК активного колебания. В том случае, когда частотный сдвиг максимума сечения перехода из данного состояния зависит лишь от полной энергии в системе «мода + резервуар остальных колебаний», спектр поглощения лоренцевский, и для сечения поглощения (переходы вверх) имеем

$$\sigma^a(E) = \frac{S_{0i}}{\pi} (\bar{n}_i(E) + 1) \frac{\gamma_i(E)}{\delta_i^2(E) + \gamma_i^2(E)}, \quad (4.8)$$

где S_{0i} — интегральное сечение поглощения, не зависящее, с учетом переходов вверх и вниз, от E , а $\delta_i(E)$ — отстройка от центра i -й полосы. При больших энергиях сдвиг $\delta_i(E)$ растет линейно с энергией. Зависимость же от энергии ширины спектра $\gamma_i(E)$ определяется порядком межмодовых резонансов m (4.7):

$$\gamma \propto E^{m-2}. \quad (4.9)$$

4.4. МФВ в области квазиконтинуума. Из приведенных значений $E_{\text{КК}}$ следует, что область резонансного неадиабатического перемешивания основного и возбужденного электронных термов многоатомных молекул приходится, как правило, уже на состояния КК основного терма.

Того факта, что собственные состояния молекулы отличны от гармонических, еще недостаточно для решения вопроса о виде возбуждаемых при МФВ состояний. Если скорость возбуждения достаточно велика, то КВР не успевает произойти во время импульса. Точный критерий статистически равновесного возбуждения именно собственных состояний $|E\rangle$ состоит в выполнении условия

$$\Omega_R \ll \gamma_{\text{КК}}, \quad (4.10)$$

где Ω_R — полевое уширение, а $\gamma_{\text{КК}}$ — характерная величина уширения спектра в КК.

Возбуждение в области КК при любой интенсивности внешнего поля, ограниченной лишь условием $\Omega_R \ll \omega_i$, описывается обобщенными уравнениями Блоха²⁰. При выполнении (4.10) эти уравнения переходят в кинетические для населенностей z_n узких зон колебательных состояний вблизи энергии $n\hbar\Delta$ ^{23,24}:

$$\frac{dz_n}{dt} = L\{z\} = -(\sigma_n^a + \sigma_n^e) I z_n + \sigma_{n-1}^a I z_{n-1} + \sigma_{n+1}^e I z_{n+1}, \quad (4.11)$$

где I — интенсивность ИК излучения в фотон/см²с, σ — сечения вынужденного поглощения и испускания связаны соотношением

$$\frac{\sigma_{n+1}^e}{\sigma_n^a} = \frac{\rho_n}{\rho_{n+1}}, \quad (4.12)$$

а ρ_n — плотности колебательных состояний при энергии $n\hbar\Omega$. Нарушение условия (4.10) имело место, по-видимому, лишь в нескольких случаях^{25–26}, при использовании для МФВ пикосекундных лазеров. В большинстве же случаев колебательная функция распределения в КК ($f_G(E_n) \approx z_n/\hbar\Omega$) находится из уравнения баланса населенностей (4.11).

Распределение $f_G(E)$ в области энергий выше 0—0 перехода нижнего возбужденного электронного состояния определяет наблюдаемые характеристики ОЭР (3.4). Существование канала ОЭР при достаточно большой колебательной энергии основного терма не изменяет качественного характера МФВ, так как распад через ОЭР и далее с испусканием видимого или УФ кванта является процессом медленным по сравнению с длительностью импульса ИК излучения.

Уравнения (4.11) решались численно для разных видов сечений^{24,27–30}, в некоторых случаях выписаны их аналитические решения. В частности, показано, что хорошим приближением для $f_G(E)$ является пуассоновское распределение³⁰. Конечно, в каждом конкретном случае для детального сравнения с экспериментом требуется точный расчет. Пример такого расчета для молекулы OsO₄ будет дан в разделе 7.3.

4.5. Перевозбуждение над границей диссоциации. В уравнениях (4.11) не учтен пока распадный процесс, возможный выше границы диссоциации. Мономолекулярный распад приводит к тушению люминесценции и может качественно изменить вид зависимости $I_L(\Phi)$, где Φ — плотность энергии ИК излучения. Особенностью импульсного возбуждения молекулы является возможность перевозбуждения над границей диссоциации D . Такое перевозбуждение легко оценить. Предположение о существовании КК соответствует основным посылкам всех статистических теорий распада. В одном из их вариантов (РПКМ) скорость диссоциации

$k_n (\dot{z}_n = L \{z\} - k_n z_n)$ определяется как ³¹

$$k_n = \mathcal{L} \frac{Q_R^+}{Q_R} \frac{N^+(E_n)}{h\nu(E_n)}, \quad (4.13)$$

где \mathcal{L} — фактор симметрии, Q_R^+/Q_R — отношение вращательных статсумм активированного комплекса и возбужденной молекулы, $N^+(E_n)$ — число состояний активированного комплекса до энергии $E_n - D$. Мономолекулярная диссоциация при статистическом распределении энергии по модам молекулы является следствием флуктуации, при которых энергия аккумулируется на слабейшей связи. Поэтому чем больше молекула, тем больше время жизни при одинаковом перевозбуждении над D , так как меньше вероятность для распадной конфигурации колеблющихся ядер. Это легко подтверждается и оценкой скорости (4.18), использующей классическое выражение для плотности состояний:

$$k(E) = A \left(\frac{E-D}{E} \right)^{s-1}, \quad (4.14)$$

где A — константа порядка характерной частоты колебаний, а s — число колебательных степеней свободы. Экспериментально зависимость перевозбуждения $E - D = \Delta E$ от размеров молекулы также надежно подтверждена. Так, в ³² для ряда пятиатомных молекул найдено $\Delta E \approx (2 \div 4) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и примерно при тех же условиях возбуждения $\Delta E \sim 20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \sim D$ для молекулы $(\text{CF}_3)_3\text{Si}$ ³³.

Другим фактором, определяющим уровень перевозбуждения ΔE , является интенсивность излучения I , так как ΔE можно оценить из условия равенства скоростей возбуждения и распада:

$$\sigma(D + \Delta E) I \approx k(D + \Delta E). \quad (4.15)$$

Таким образом, при большой интенсивности ИК поля и особенно для больших молекул ОЭР при МФВ возможна и в электронном состоянии, лежащем выше диссоциационного предела основного терма.

Проведенное выше рассмотрение колебательной активации изолированных молекул ИК лазерным излучением показывает, что наиболее важная для ОЭР область колебательных энергий ($E > E_{\text{КК}}$) хорошо описывается теоретически. Теоретическое моделирование процесса МФВ в области нижних уровней ($E \lesssim E_{\text{КК}}$) требует решения уравнения Шрёдингера (4.1), т. е., как минимум, знания полного набора конкретных спектроскопических констант молекулы, определяющих $H_{\text{мол}}$. В настоящее время лишь для единичных молекул делаются попытки такого моделирования ^{34,35}.

5. Поиск и экспериментальное исследование обратной электронной релаксации. Универсальность многофотонного возбуждения молекул ИК лазерным излучением, относительная простота и доступность источника такого излучения — импульсного CO_2 -лазера *) способствовали быстрому развитию и накоплению экспериментальных данных по колебательному возбуждению молекул в основном электронном состоянии. В течение прошедшего десятилетия основной интерес к этой области поддерживался в основном двумя обстоятельствами: 1) отсутствием полной ясности в понимании механизма МФВ; 2) возможностью практического использования МФВ для разделения изотопов различных элементов ^{36,37}. В результате в настоящее время достаточно детально изучено МФВ нескольких сотен многоатомных молекул ⁵⁻⁷.

*) Типичные параметры: длительность импульса $\sim 100 \text{ нс}$, энергия в импульсе — несколько джоулей, спектральная область генерации — отдельные линии в диапазонах: 923 см^{-1} Р (42) — 959 см^{-1} Р (2), 963 см^{-1} R (2) — 989 см^{-1} R (42); 1025 см^{-1} Р (42) — 1062 см^{-1} Р (2), 1066 см^{-1} R (2) — 1091 см^{-1} R (42).

МФВ примерно десяти процентов изученных соединений сопровождается свечением в видимой области спектра¹⁶.

Что же это за свечение и как выделить те случаи, когда к появлению видимой люминесценции приводит процесс ОЭР? Прежде чем переходить к обсуждению конкретных случаев люминесценции, сформулируем несколько общих требований к свечению, природа которого связана с ОЭР.

Первое условие — мономолекулярность процесса свечения. Иными словами, процесс возникновения свечения должен быть связан с отдельной молекулой. Мономолекулярность легко проверяется экспериментально по линейности зависимости интенсивности свечения от давления газа и позволяет исключить случаи свечения, связанные со столкновительной хемилюминесценцией.

Второе условие связано с обсуждавшимся в разделе 3 разбавлением колебательных состояний электронно-возбужденного терма из-за взаимодействия с высокими колебательными уровнями основного электронного состояния. Из (3.2) — (3.3) следует, что такое разбавление должно приводить к заметному удлинению радиационного времени люминесценции. Поэтому с точки зрения поиска ОЭР в первую очередь интерес представляет свечение с относительно большим радиационным временем.

Следует также отметить, что наиболее простой путь поиска ОЭР — обнаружение и исследование видимого свечения самих молекул под действием ИК лазерного излучения. Действительно, для большинства молекул ОЭР, приводящая к появлению видимого свечения, может быть связана лишь с электронно-возбужденными термами, лежащими ниже границы диссоциации основного электронного состояния. Следовательно, ОЭР в самой молекуле является процессом, требующим минимальной колебательной активации ИК лазерным излучением, т. е. предшествующим мономолекулярному распаду молекулы на фрагменты. Помимо этого низколежащие электронные термы для молекул изучены в гораздо большей степени, чем для радикалов, что облегчает идентификацию конкретных электронно-возбужденных состояний, связанных с основным электронным термом и приводящих к появлению люминесценции. По этим причинам авторы первых работ по ОЭР шли по пути поиска свечения самих молекул. Позже были разработаны методы идентификации люминесцирующих частиц, что позволило изучать процесс ОЭР и для фрагментов, образующихся в процессе последовательной фрагментации молекул в течение лазерного импульса.

В табл. I приведен ряд соединений, при возбуждении которых излучением CO_2 -лазера возникает свечение в видимой или УФ областях спектра. В действительности имеется существенно большее число молекул, люминесцирующих видимым светом при ИК МФВ¹⁶. В данной таблице даны лишь те случаи, которые удовлетворяют двум вышеприведенным условиям. Для всех случаев имеет место мономолекулярность процесса свечения. Радиационное время свечения $\tau_{\text{рад}}$ лежит в диапазоне 5—1500 мкс, что значительно превышает $\tau_{\text{рад}}$ для дипольно разрешенных электронных переходов 10^{-3} — 10^{-2} мкс.

Наиболее простой случай с точки зрения идентификации свечения — трехатомная молекула SO_2 . Однако для трехатомных молекул имеется другая трудность, связанная с приготовлением колебательно-высоковозбужденных молекул в процессе МФВ. Плотность колебательных состояний $\rho(E)$ для таких молекул сравнительно невелика даже для больших колебательных энергий E . Например, для молекулы SO_2 $\rho \sim 1/\text{см}^{-1}$ для $E \approx 3 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$. Поэтому колебательный квазиконтинуум, обеспечивающий резонансность возбуждения молекул при сравнительно больших E , здесь отсутствует. Следствием этого являются крайне высокие интенсивности ИК лазерного излучения, требуемые для возбуждения трехатомных молекул. Эта трудность для молекулы SO_2 была успешно преодолена путем использования для МФВ короткого импульса CO_2 -лазера длительностью 0,5 нс (длитель-

Таблица I

Молекула	Характеристики свечения				Экспериментальные условия		Литература
	Временные		Спектральные		Плотность энергии лазерного излучения I_0 , Дж/см ²	Диапазон давлений, торр	
	$\tau_{\text{рад}}$, мкс	$k_{\text{Тун}}$, мкс ⁻¹ торр ⁻¹	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм			
SO ₂	~ 200	2	~ 320	270—470	≥ 20 б)	(8—80) · 10 ⁻³ б)	38—40
F ₂ CO	9,1	5,6 ± 0,8	~ 290	240—460	~ 50	10 ⁻² —7,5 · 10 ⁻¹	15
OsO ₄	1500	10,5 ± 0,5	~ 500	340—700	0,1—2 в)	10 ⁻⁴ —2 · 10 ⁻¹	13, 28, 41—45
CrO ₂ Cl ₂	160	6,5	~ 670	500—800	~ 4 г)	< 0,1	14, 46—49
VOCl ₃	29	4,3	460	350—700	> 10	10 ⁻² —10 ⁻¹	50
SiH ₂ Cl ₂	4,5	2,6	330	250—470	> 50	2 · 10 ⁻² —10 ⁻¹	51
C ₂ H ₃ CN	18 ± 2	4,5 ± 0,5	390	300—550			
			> 900	550—900	30—150	10 ⁻⁵ —10 ⁻¹	52—54
S ₂ C ₂ F ₄	—	4 ± 1	500	300—800	1—10	10 ⁻³ —1	55

а) Для возбуждения использовался обычный импульс CO₂-лазера: $\tau_{\text{пик}} \approx 100$ нс (по полувысоте).
 б) Данные приведены для возбуждения 0,5 нс импульсом CO₂-лазера³⁹.
 в) При плотностях энергии лазерного излучения в диапазонах ~ 8—50 и 50—1000 Дж/см² возникают два новых типа свечения⁴⁵.
 г) При больших плотностях энергии лазерного излучения наблюдается свечение другого типа^{48, 49}.

ность пика обычного импульса CO₂-лазера равна ~100 нс по полувысоте). Позже видимое излучение в SO₂ было индуцировано и с помощью обычных импульсов в многочастотных ИК лазерных полях⁴⁰.

5.1. ОЭР в молекуле SO₂. Основное электронное состояние ¹A₁ молекулы SO₂ имеет относительно высокий диссоциационный предел $D = 4,5 \cdot 10^4$ см⁻¹. Ниже границы диссоциации лежит ряд синглетных ¹A₂, ¹B₁, ¹B₂ и триплетных ³B₁, ³A₂ электронных термов³⁸. Наибольший интерес для ОЭР в этой молекуле представляют самые нижние электронно-возбужденные термы ¹A₂ и ¹B₁, колебательные уровни которых связаны неадиабатическим взаимодействием с высокими колебательными состояниями основного электронного терма. Такая связь проявляется в сильном возмущении как спектра люминесценции, индуцированного УФ излучением, так и радиационных времен свечения³⁶. Оценки показывают, что в этом случае величина матричного элемента взаимодействия может достигать 10 см⁻¹³⁸.

Первое наблюдение УФ свечения, индуцированного излучением CO₂ лазера в молекуле SO₂, было проведено в столкновительных условиях^{38, 2}. Мода ν_1 этой молекулы возбуждалась импульсом излучения CO₂ лазера, длительность которого была 100 нс. При этом возникало свечение в УФ области спектра, основные характеристики которого приведены в табл. I. Детальный анализ процесса МФВ этой молекулы показал³⁸: 1) люминесценция возникает при плотностях энергии лазерного излучения, при которых диссоциация молекулы по каналу с наименьшей энергией (SO₂ → SO + O) еще не происходит, т. е. появление УФ свечения предшествует распаду молекулы и требует минимальной колебательной активации молекулы SO₂; 2) люминесценция с аналогичными спектральными и временными характеристиками индуцируется УФ-лазерным излучением. Так, например, спектр свечения, индуцированный лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 282$ нм, оказался подобен спектру люминесценции, возбуждаемому излучением CO₂-лазера³⁸. Эти два обстоятельства позволили авторам сделать заключение, что к появлению видимого свечения при ИК МФВ молекулы

SO_2 приводит процесс обратной электронной релаксации. Что касается возможной роли столкновений, то, по-видимому, они в основном способствуют самому процессу МФВ, хотя в какой-то степени могут приводить и к столкновительному перемешиванию колебательных состояний основного ${}^1\text{A}_1$ и возбужденных (${}^1\text{A}_2$, ${}^1\text{B}_1$) электронных термов в области $E \geq 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и тем самым облегчать ОЭР.

Позже для МФВ молекулы SO_2 были использованы короткие лазерные импульсы с минимальной длительностью 0,5 нс³⁹. Это позволило провести МФВ в бесстолкновительных условиях и дать однозначное доказательство того, что при ИК МФВ энергия колебательного возбуждения в молекуле SO_2 конвертируется в электронное возбуждение за счет ОЭР. На рис. 3 приведена зависимость доли люминесцирующих молекул от интенсивности лазерного излучения³⁹. Появление свечения носит пороговый характер. Требуемая интенсивность лазерного излучения очень велика, $I \geq 30 \text{ ГВт/см}^2$.

Использование двухчастотного ИК лазерного поля позволяет примерно на два порядка снизить пороговую интенсивность лазерного излучения и наблюдать ОЭР в бесстолкновительных условиях, возбуждая молекулу SO_2 обычными импульсами CO_2 -лазера⁴⁰.

5.2. Видимое свечение при ИК МФВ изолированных молекул. Дальнейшее рассмотрение случаев видимого свечения, приведенных в табл. I, показывает, что по мере усложнения молекулы основной проблемой в изучении ОЭР становится идентификация видимого свечения.

F_2CO . Заключение о принадлежности свечения самой молекуле сделано на основе сравнения спектра люминесценции, индуцируемой излучением CO_2 -лазера, со спектром хемилюминесценции, возникающей в реакции: $\text{O}_2 ({}^1\Delta) + \text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{F}_2\text{CO} (S_1) + \text{F}_2\text{CO} (S_0)$ ¹⁵. Сделан вывод, что к появлению свечения приводит процесс ОЭР. Оценка интенсивности свечения показывает, что люминесцирует $\approx 10^{-7}$ молекул от их полного числа в облучаемом объеме ($\Phi \approx 50 \text{ Дж/см}^2$, $\tau_{\text{имп}} \approx 250 \text{ нс}$). Детального исследования процесса ОЭР этой молекулы не проводилось.

OsO_4 . Наиболее детальное экспериментальное исследование видимой люминесценции, возникающей в процессе МФВ, было проведено для молекулы OsO_4 при ее возбуждении как в одночастотном, так и в двухчастотном ИК-лазерных полях с плотностью энергии менее 2 Дж/см^2 ^{13, 28, 41-44}. В рамках процессов МФВ и ОЭР самой молекулы OsO_4 была развита теоретическая модель, хорошо описывающая эксперимент²⁸. Исследование в большем диапазоне плотностей энергии лазерного излучения ($2 < \Phi < 1000 \text{ Дж/см}^2$) показало, что свечение молекулы OsO_4 носит трехстадийный характер⁴⁵. Каждая стадия имеет определенный порог появления по плотности энергии

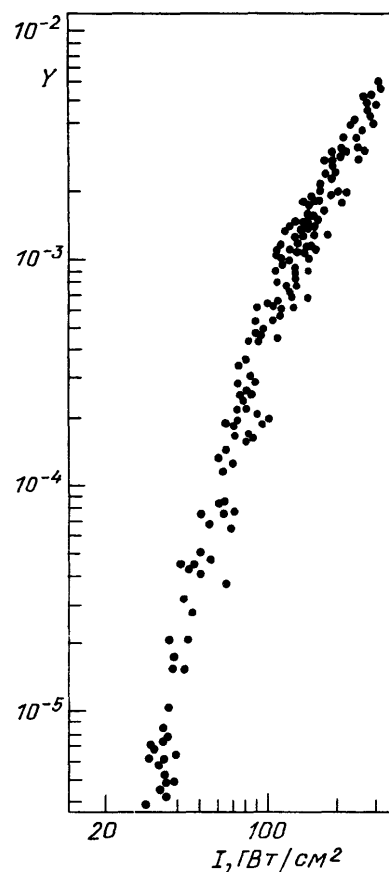


Рис. 3. Зависимость доли люминесцирующих молекул SO_2 от интенсивности излучения CO_2 -лазера³⁹. Параметры лазерного излучения: длительность импульса 0,5 нс, частота 1080 см^{-1} . Давление газа SO_2 в кювете 40 мторр

лазерного излучения и относится либо к самой молекуле OsO_4 , либо к ее фрагментам, образующимся при МФД (см. раздел 7).

CrO_2Cl_2 . Предметом интенсивного исследования было также видимое свечение, возникающее при МФВ молекулы CrO_2Cl_2 ^{14, 46–49}. Структура нижних электронных термов для этой молекулы достаточно хорошо изучена⁵⁷. Термы A_2 и B_1 являются самыми нижними синглетными электронно-возбужденными состояниями этой молекулы и лежат ниже границы диссоциации ($D \approx 2,3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$). Значения их 0–0 переходов равны 16970 см^{-1} и 17248 см^{-1} соответственно. Плотность колебательных уровней основного электронного состояния 1A_1 в области 0–0 перехода равна $6,5 \cdot 10^6 \text{ 1/см}^{-1}$. В область генерации CO_2 -лазера попадают две моды: $\nu_1 = 995 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_6 = 1002 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания A_1 и B_1 связей $\text{Cr} - \text{O}$). В первых работах видимая люминесценция связывалась с самой молекулой CrO_2Cl_2 ^{14, 46}. Однако более детальные исследования показали, что при плотностях энергии лазерного излучения $\Phi = (4–15) \text{ Дж/см}^2$ основным люминесцирующим объектом является фрагмент CrO_2Cl , а при $\Phi \gtrsim 20 \text{ Дж/см}^2$ появляется дополнительное свечение, обусловленное фрагментом CrO_2 . Что касается самой молекулы CrO_2Cl_2 , то имеются лишь косвенные указания на связанное с ней видимое свечение при $\Phi \lesssim 4 \text{ Дж/см}^2$ ⁴⁸.

VOCl_3 . При возбуждении излучением CO_2 -лазера валентного колебания $V - \text{O}$ молекулы VOCl_3 на частоте 1042 см^{-1} (мода ν_1) возникает видимое свечение, основные характеристики которого приведены в табл. I. Особенностью этой молекулы по сравнению с рассмотренными выше случаями является отсутствие электронно-возбужденных термов, лежащих ниже границы диссоциации основного электронного состояния, переходы на которые дипольно разрешены. Действительно, диссоциационный предел для VOCl_3 находится в области $2,9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. В этой же области лежит значение энергии 0–0 перехода самой длинноволновой полосы ($\lambda = 333 \text{ нм}$)⁵⁸. Это делает маловероятным процесс ОЭР в самой молекуле VOCl_3 . Вместе с тем при отрыве одного атома Cl в результате МФД этой молекулы валентное колебание $V - \text{O}$ фрагмента VOCl_2 может по-прежнему взаимодействовать с лазерным импульсом, что делает процесс ОЭР для этого фрагмента весьма вероятным. Спектральные исследования позволили связать видимое свечение с фрагментом VOCl_2 ⁵⁰.

SiH_2Cl_2 . Самая длинноволновая электронная полоса в спектре поглощения SiH_2Cl_2 связана с переходами в ридберговские состояния и лежит в области 151 нм ⁵⁹. Энергия диссоциации для этой молекулы меньше энергии 0–0-перехода соответствующего электронно-возбужденного терма⁵¹. При возбуждении изгибного колебания $\nu_2 (a_1)$ группы SiH_2 молекулы SiH_2Cl_2 излучением CO_2 -лазера возникает люминесценция в УФ области (см. табл. I), которую связывают с переходом (${}^1B_1 \rightarrow {}^1A_1$) в радикале SiCl_2 . Этот фрагмент не имеет высокочастотных колебаний, совпадающих с частотой лазерного излучения ($\nu = 948 \text{ см}^{-1}$). Действительно, частоты нормальных колебаний имеют значения $\nu_1 = 512,5 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 202,2 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 501,4 \text{ см}^{-1}$. Это обстоятельство привело авторов работы⁵¹ к заключению, что электронно-возбужденный фрагмент SiCl_2 образуется непосредственно в процессе МФД молекул SiH_2Cl_2 излучением CO_2 -лазера, хотя механизм такого образования совершенно не ясен. В этом случае, однако, нельзя исключить возможность процесса ОЭР при МФВ SiCl_2 на длинноволновых крыльях полос обертонов $2\nu_1$ и $2\nu_3$.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$. Природа появления свечения до конца не выяснена. Однако последние эксперименты, проведенные в сверхзвуковых молекулярных пучках, показали, что лишь два фрагмента — $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ или C_2CN — могут быть ответственны за наблюдаемую люминесценцию⁵⁴. Наиболее вероятным механизмом свечения, по мнению авторов⁵⁴, является последовательность процессов фрагментации молекулы $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ за счет МФД до фрагментов $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ или C_2CN и их ОЭР в течение того же импульса CO_2 -лазера.

$S_2C_2F_4$. Для этой молекулы авторы не предлагают какого-либо механизма, объясняющего возникновение видимого свечения⁵⁵. На наш взгляд, здесь также не исключена возможность МФД ИК лазерным излучением на два фрагмента SCF_2 и последующей ОЭР для этих фрагментов.

Антрацен. При возбуждении излучением CO_2 -лазера наблюдается замедленное свечение в области $(1,8—2,7) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ⁶⁰. Авторы работы⁶⁰ предполагают, что это свечение содержит люминесценцию молекул антрацена из синглетного состояния S_1 . Однако для таких больших молекул интенсивность свечения должна быть очень мала (см. (3.3) — (3.5)).

Проведенный выше анализ конкретных случаев свечения, индуцируемого ИК лазерным излучением, показывает, что основной проблемой в изучении ОЭР является идентификация люминесцирующего объекта. Если для трехатомных молекул (например, SO_2) провести такую идентификацию сравнительно просто, то по мере увеличения молекулы эта задача существенно усложняется. Спектры люминесценции становятся широкими и бесструктурными. Для многих многоатомных молекул в течение лазерного импульса происходит последовательная фрагментация, что приводит к появлению значительно большего числа частиц, способных давать видимое свечение. Все эти проблемы в первую очередь требуют соответствующих экспериментальных методов выделения люминесцирующих частиц. Основные универсальные методы идентификации свечения будут описаны ниже.

6. Методы идентификации видимого свечения при многофотонном возбуждении инфракрасным лазерным излучением.

6.1. **Времяпролетная спектроскопия люминесцирующих частиц.** Метод, позволяющий различать люминесцирующие молекулы и фрагменты, основан на различии энергий их поступательного движения⁴¹. Поступательная энергия молекулы ϵ_0 определяется температурой газа T :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} M_0 \langle v_0^2 \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (6.1)$$

где M_0 — масса молекулы, $\langle v_0^2 \rangle^{1/2}$ — среднеквадратичная скорость молекулы. При диссоциации молекулы ИК лазерным излучением в поступательное движение образующихся фрагментов дополнительно переходит энергия $\sim \Delta E_0/s_0$, причем тяжелый осколок с массой M_1 забирает меньшую часть энергии, равную

$$\Delta \epsilon_1 = \frac{\Delta E_0}{s_0} \frac{M_0 - M_1}{M_0}. \quad (6.2)$$

Эта добавка к поступательной энергии фрагмента с массой M_1 приведет к тому, что его среднеквадратичная скорость, измеренная в *лабораторной системе координат*, $\langle v_1^2 \rangle^{1/2}$, будет превышать ее значение для самой молекулы, так что^{41, 45}

$$\frac{\langle v_1^2 \rangle}{\langle v_0^2 \rangle} = 1 + \frac{2}{3} \frac{\Delta E_0}{s_0 kT} \frac{M_0 - M_1}{M_1}. \quad (6.3)$$

Оценим порядок величины $\langle v_1^2 \rangle / \langle v_0^2 \rangle$, например, для МФД пятиатомной молекулы с $s_0 = 9$. Пусть молекула распадается на два фрагмента с равными массами. Энергия перевозбуждения пятиатомной молекулы над границей диссоциации обычно равна нескольким квантам CO_2 -лазера ($\hbar\Omega = 1000 \text{ см}^{-1}$) (см. (4.25)). Принимая для оценки $\Delta E_0 = 3000 \text{ см}^{-1}$, из (6.3) имеем $(\langle v_1^2 \rangle / \langle v_0^2 \rangle)^{1/2} \approx 1,5$. Эта оценка показывает, что различие скоростей фрагментов и самих молекул достаточно велико и вполне может служить основой для выяснения вопроса о принадлежности свечения молекуле или фрагментам.

Метод измерения функции распределения люминесцирующих частиц по скоростям был развит в работе⁴¹. Схема эксперимента показана на рис. 4. Суть метода состоит в возбуждении близкого к точечному источника свечения в центре сферической кюветы и последующего наблюдения кинетики тушения свечения на ее стенках. Исследуемый газ в сферической кювете возбуждается двухчастотным ИК-лазерным полем (см. рис. 4). При этом достигается малость размера люминесцирующей зоны по сравнению с радиусом

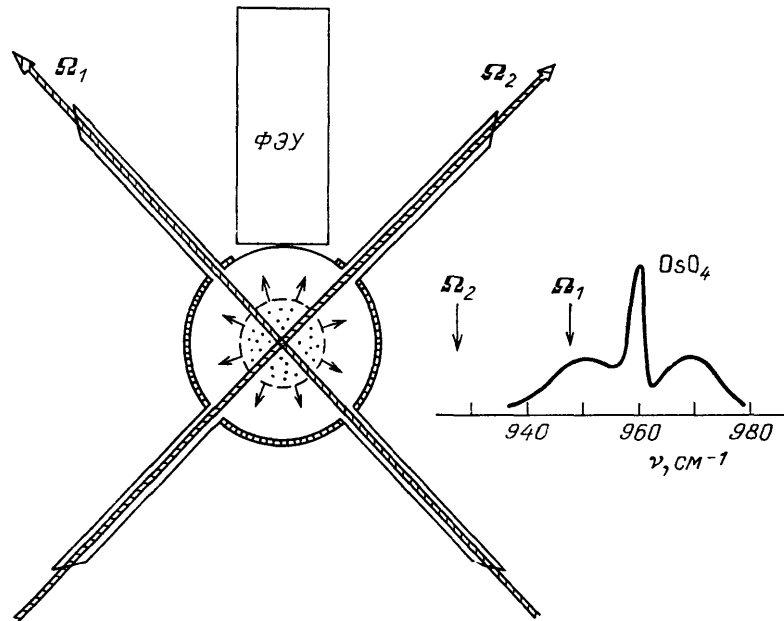


Рис. 4. Схема времяпролетных измерений распределения скоростей люминесцирующих частиц с большими радиационными временами свечения. Справа приведен спектр ИК поглощения молекулы OsO_4 (мода ν_3) и указаны частоты лазерного излучения (Ω_1 , Ω_2), оптимальные для формирования точечного источника свечения в центре сферической кюветы

кюветы и ее локализации в центре сферы. Это связано с тем, что при двухчастотном возбуждении можно подобрать частоты и плотности энергий лазерных полей так, что интенсивность люминесценции в области пересечения лучей будет существенно превышать интенсивность свечения из зон, засвечиваемых каждым лучом в отдельности^{61, 62}.

После возбуждения происходит бесстолкновительный разлет люминесцирующих молекул из зоны двухчастотного возбуждения (давление исследуемого газа выбирается так, чтобы $\lambda \geq R_k$, где λ — длина свободного пробега, R_k — радиус кюветы). Анализ видимого свечения производится с помощью фотоумножителя через окно сферической кюветы либо, если кювета прозрачна для анализируемого излучения, непосредственно через ее стенку — так, чтобы весь внутренний объем кюветы находился в зоне видимости ФЭУ.

Анализируется временное поведение интенсивности видимого свечения в процессе его релаксации и тушения на стенках кюветы:

$$\begin{aligned}
 I_L(\tau) &= I_L(0) \left(1 - \int_0^\tau f_R^{\text{lab}}(\tau) d\tau \right) e^{-\tau/\tau_{\text{реп}}} = \\
 &= I_L(0) \left(\int_\tau^\infty f_R^{\text{lab}}(\tau) d\tau \right) e^{-\tau/\tau_{\text{реп}}}; \quad (6.4)
 \end{aligned}$$

здесь $I_L(0)$ — интенсивность люминесценции в момент времени $\tau = 0$; $\tau_{\text{рел}}$ — время релаксации свечения при фиксированном давлении исследуемого газа в кювете; $f_R^{\text{lab}}(\tau)$ — времяпролетная функция распределения люминесцирующих частиц по скоростям, которая в частном случае максвелловского распределения

$$f_R^{\text{lab}}(|\mathbf{v}|) = \frac{4}{\sqrt{\pi} \bar{v}} \left(\frac{v}{\bar{v}}\right)^2 e^{-v^2/\bar{v}^2} \quad (6.5)$$

$\bar{v} = (2kT_R/m)^{1/2}$ — наиболее вероятная скорость люминесцирующих частиц имеет вид

$$f_R^{\text{lab}}(\tau) = \frac{4}{\sqrt{\pi} \bar{\tau}} \left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^2 e^{-\tau^2/\bar{\tau}^2}, \quad (6.6)$$

где $\bar{\tau} = l/\bar{v}$ — среднее пролетное время, $l = R_k$ — пролетная длина, причем

$$\int_0^{\infty} f_R^{\text{lab}}(\tau) d\tau = 1. \quad (6.7)$$

На рис. 5 показана зависимость $I_L(\tau)$, построенная согласно (6.4) (а) вместе с экспериментальной осциллограммой $I_L(t)$ для молекулы OsO_4

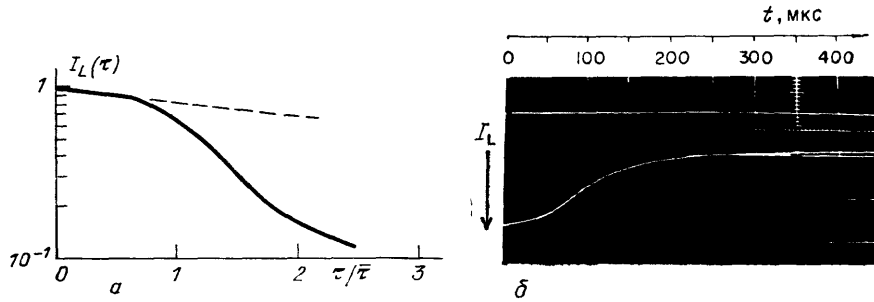


Рис. 5. а — временное поведение интенсивности люминесценции в процессе ее релаксации и тушения на стенках кюветы (см. рис. 4) ⁴¹. б — Экспериментальная осциллограмма $I_L(t)$ для молекулы OsO_4 , полученная при давлении газа $1,2 \cdot 10^{-4}$ торр в сферической кювете диаметром 75,5 мм ⁴¹

(б) ⁴¹. При достаточно малых временах $\tau \ll \bar{\tau}$, когда люминесцирующие частицы еще не достигли стенки, уменьшение I_L описывается лишь релаксационным членом формулы (6.4):

$$I_L(\tau) \approx I_L(0) e^{-\tau/\tau_{\text{рел}}}; \quad (6.8)$$

здесь $\tau_{\text{рел}}^{-1} = \tau_{\text{рад}}^{-1} + k_{\text{туш}} p$, где $\tau_{\text{рад}}$ — радиационное время, $k_{\text{туш}}$ — константа скорости тушения, p — давление исследуемого газа в кювете. Если $\tau \gg \bar{\tau}$, то выражение (6.4) принимает вид

$$I_L(\tau) \approx I_L(0) \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^3 e^{-\tau/\tau_{\text{рел}}}. \quad (6.9)$$

Анализ импульса люминесценции в диапазоне времен $\tau \ll \bar{\tau}$ позволяет определить $\tau_{\text{рел}}$. Дифференцирование функции $I_L(\tau) \exp(\tau/\tau_{\text{рел}})$ по времени τ дает $f_R^{\text{lab}}(\tau)$ и, следовательно, $f_R^{\text{lab}}(|\mathbf{v}|)$, так как

$$f_R^{\text{lab}}(\tau) d\tau = f_R^{\text{lab}}(|\mathbf{v}|) d\mathbf{v}. \quad (6.10)$$

Функция $f_R^{\text{lab}}(|\mathbf{v}|)$, в свою очередь, связана с искомой функцией распределения фрагментов по скоростям в системе центра масс соотношением

$$f_R^{\text{lab}}(\mathbf{v}) = \int f_M(\mathbf{v}_0) f_R^{\text{H.M.}}(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) d\mathbf{v}_0 = f_M(\mathbf{v}_0) * f_R^{\text{H.M.}}(\mathbf{v}), \quad (6.11)$$

т. е. $f_R^{\text{lab}}(\mathbf{v})$ есть просто свертка распределений $f_M(\mathbf{v}_0)$ и $f_R^{\text{H.M.}}(\mathbf{v})$.

Таким образом, описанный выше экспериментальный метод позволяет находить функцию распределения люминесцирующих частиц по скоростям, по ее максимуму, определять наиболее вероятную скорость этих частиц и, сравнивая ее с тепловой скоростью исходных молекул, идентифицировать принадлежность свечения. Двухчастотное возбуждение не является обязательным условием таких времяпролетных экспериментов. Можно использовать одночастотное возбуждение газа и обычную цилиндрическую кювету⁴⁷. Основным недостатком описанной методики является ограничение на время свечения. Из (6.4) видно, что этот метод можно использовать в случае, когда радиационное время люминесценции достаточно велико, т. е. $\tau_{\text{рел}} \geq \bar{\tau}$.

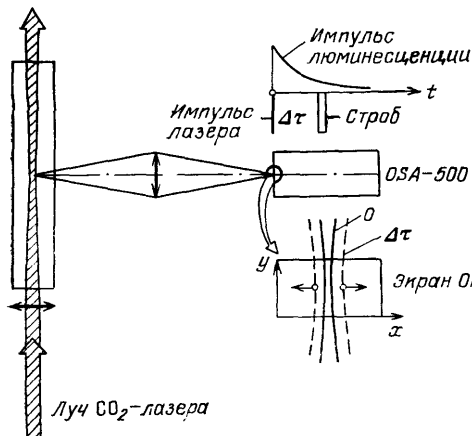


Рис. 6. Схема эксперимента по измерению скоростей люминесцирующих частиц

Метод определения скоростей люминесцирующих частиц, пригодный для относительно малых времен свечения $\sim 1-10$ мкс, был развит в работах^{43, 45}. Основная идея метода состоит в анализе разлета люминесцирующей зоны с помощью диодной матрицы оптического многоканального анализатора. Упрощенная схема такого эксперимента показана на рис. 6. Излучение CO_2 -лазера фокусируется в кювету с возбуждаемым газом и индуцирует видимое свечение. Небольшая цилиндрически симметричная зона этого свечения проецируется с помощью линзы на диодную матрицу стробируемого оптического многоканального анализатора (ОМА). Изменяя задержку между лазерным импульсом и стробом, можно во времени следить за разлетом люминесцирующей зоны. Типичная картина проекции этой зоны на диодную матрицу ОМА при МФВ молекулы OsO_4 излучением CO_2 -лазера показана на рис. 7.

Наблюдаемое на матрице распределение люминесцирующих частиц в различные моменты времени обусловлено двумя факторами: 1) расширением люминесцирующей зоны в кювете из-за разлета молекул или фрагментов; 2) операцией проецирования зоны на диодную матрицу. Можно показать, что при учете цилиндрической симметрии плотность газа в определенной точке пространства \mathbf{r} в момент времени t определяется выражением⁶³⁻⁶⁶

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{\rho_0 R_0^2}{R_0^2 + v^2 t^2} \exp\left(-\frac{r^2}{R_0^2 + v^2 t^2}\right). \quad (6.12)$$

Здесь принято, что начальное радиальное распределение является гауссовым с радиусом R_0 ; $\bar{v} = (2kT/m)^{1/2}$ — наиболее вероятная скорость, ρ_0 — начальная плотность люминесцирующих частиц. Из (6.12) видно, что в произвольный момент времени пространственное радиальное распределение характеризуется радиусом

$$R^2(t) = R_0^2 + v^2 t^2 \quad (6.13)$$

при полном числе люминесцирующих частиц в цилиндрическом столбе единичной длины, равном

$$N = \int_0^{\infty} \rho(r, t) \cdot 2\pi r dr = \pi R_0^2 \rho_0. \quad (6.14)$$

Проецирование радиального распределения $f(r)$ осуществляется интегралом

$$f(x) = 2 \int_0^{(r^2-x^2)^{1/2}} f(l) dl, \quad (6.15)$$

где x — горизонтальная координата на экране ОМА (см. рис. 6). Для гауссова распределения $\rho(r, t)$ (6.12) из (6.15) имеем:

$$f(x) = \frac{\sqrt{\pi} \rho_0 R_0^2}{(R_0^2 + v^2 t^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{R_0^2 + v^2 t^2}\right). \quad (6.16)$$

Таким образом, из (6.16) следует, что при гауссовой аппроксимации начального распределения непосредственно измеряемый радиус проекции распределения (6.16) совпадает с радиусом исходного распределения (6.12). Сле-

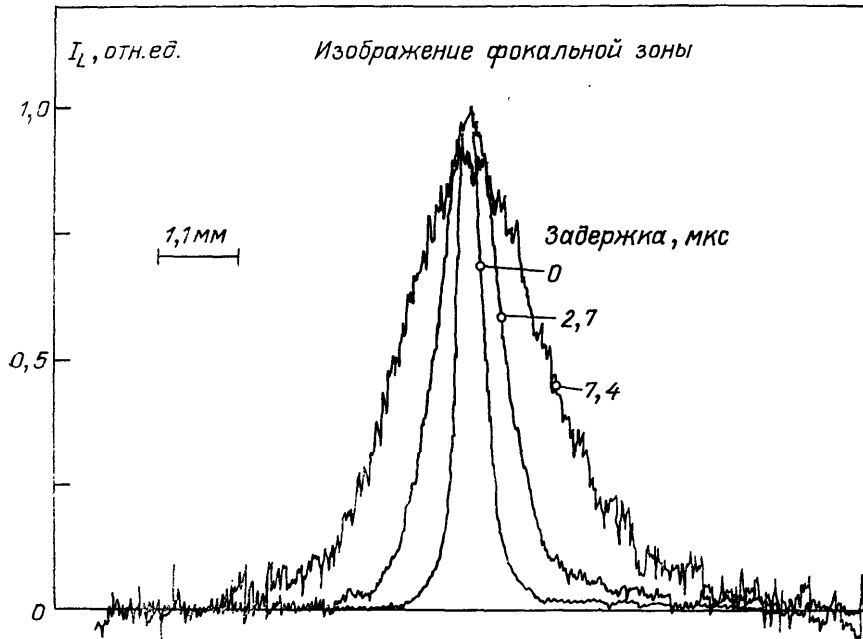


Рис. 7. Временная эволюция проекции светящейся зоны молекул OsO_4 на диодную матрицу ОМА (см. рис. 6)

довательно, измеряя $R(t)$ в различные моменты времени (см. рис. 7), из (6.16) можно непосредственно определить скорости люминесцирующих частиц. Детальный анализ этой методики можно найти в работе⁵⁴.

Существуют также пучковые варианты времяпролетных методик, основанные на различных распределениях направлений векторов скоростей самих молекул и фрагментов, образованных при МФД в молекулярном пучке^{49, 54}.

6.2. Разделение последовательных стадий свечения. Времяпролетная спектроскопия люминесцирующих частиц позволяет различать свечение самой молекулы и ее фрагмента. Однако во многих случаях задача осложняется тем, что в течение лазерного импульса может происходить последовательная фрагментация молекулы и помимо первичных

фрагментов могут появляться вторичные радикалы и далее — до тех пор, пока МФД отдельных осколков ИК-лазерным излучением станет невозможным. Последовательная фрагментация молекулы и, следовательно, возможность процесса ОЭР для многих фрагментов существенно усложняют задачу идентификации свечения и требуют метода, позволяющего разделять возможные последовательные стадии свечения. Простой способ такого разделения был предложен в работе ⁴⁵. В основу этого подхода положено разделение возможных последовательных процессов при МФВ по энергии колебательной активации, требуемой для их реализации. Действительно, если процесс ОЭР самой молекулы имеет место, то он является процессом с наименьшей энергией колебательной активации E_0 . Это означает, что по мере увеличения колебательной энергии прежде всего мы должны наблюдать ОЭР самой молекулы. Следующий процесс — диссоциация молекулы — требует энергии D (обычно $E_0 < D$, см. раздел 4). Для того чтобы осуществить процесс ОЭР первичного фрагмента ^{*}, необходимо прежде всего его произвести, а затем возбудить до границы верхнего электронного терма E_0^* , т. е. затратить энергию $E \geq (D + E_0^*)$ и т. д. для ОЭР следующих фрагментов. Таким образом, каждый из предполагаемых процессов (ОЭР — МФД молекулы, ОЭР — МФД первичного фрагмента, ОЭР — МФД вторичного фрагмента) требует

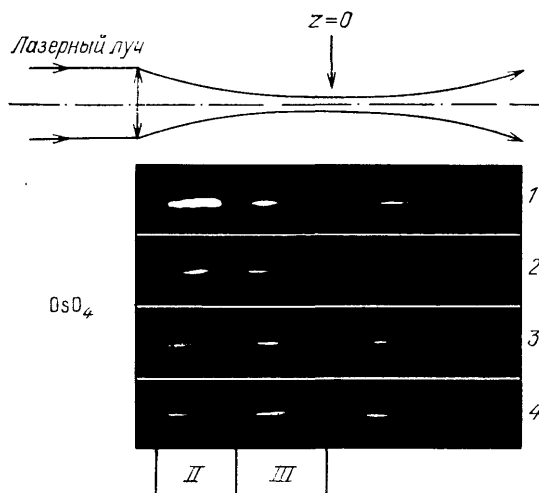


Рис. 8. К описанию методики разделения последовательных стадий свечения ⁴⁶. На фотографии видны две наиболее интенсивные стадии свечения (II и III), полученные при фокусировке излучения CO_2 -лазера ($f = 17,5$ см) в кювету с OsO_4 при давлениях газа (в торрах): $7,5 \cdot 10^{-3}$ (1), $2,2 \cdot 10^{-2}$ (2), $7,5 \cdot 10^{-2}$ (3) и $1,5 \cdot 10^{-1}$ (4)

все большей пороговой плотности энергии лазерного излучения. Другим важным обстоятельством является то, что в рассмотренной последовательности процессов МФД должна всегда тушить люминесценцию, возникающую за счет ОЭР. Таким образом, если допустить возможность всей последовательности процессов при МФВ, то по мере увеличения плотности энергии лазерного излучения молекулярное свечение будет возникать, затем исчезать. Далее будет снова возникать свечение первичных фрагментов и снова тушиться их диссоциацией и т. д.

Удобным экспериментальным способом получения таких зависимостей в широком диапазоне плотностей энергии Φ является непосредственный анализ пространственного распределения люминесценции, полученной при фокусировке излучения CO_2 -лазера в кювету с исследуемым газом. При этом вдоль сфокусированного луча CO_2 -лазера в кювете реализуется развертка по плотности энергии лазерного излучения с ее максимумом в центре каустики линзы. Полученное продольное пространственное распределение люминесценции можно регистрировать непосредственно с помощью оптического

^{*}) Здесь для определенности принято, что лишь один из двух фрагментов, образующихся при МФД молекулы, может поглощать ИК-лазерное излучение и подвергаться ОЭР или МФД.

многоканального анализатора и тем самым после соответствующей обработки (см. ⁴⁵) получать полную зависимость интенсивности люминесценции от плотности энергии лазерного излучения. Такие измерения можно производить за один импульс CO₂-лазера. Для качественной оценки наличия различных стадий люминесценции диодную матрицу ОМА можно заменить обычной фотографической пластинкой. Такие фотографии видимой люминесценции, индуцированной излучением CO₂-лазера, приведены для молекулы OsO₄ на рис. 8. На этих фотографиях четко видны светлые и темные области обусловленные разгоранием и дальнейшим тушением люминесценции при увеличении плотности энергии лазерного излучения по мере приближения к фокусу линзы $z = 0$. Светлое пятно между двумя темными областями соответствует отдельной стадии свечения. Замена фотографической пластинки более чувствительной диодной матрицей позволяет наблюдать для молекулы OsO₄ три различные стадии свечения, а также получать зависимости» ее интенсивности от плотности энергии лазерного излучения.

Описанные в настоящем разделе экспериментальные методы вместе с традиционными спектральными подходами позволяют достаточно эффективно изучать и идентифицировать видимое свечение, возникающее при многофотонном возбуждении молекул ИК лазерным излучением. Конкретное приложение этих методов к анализу видимого свечения молекулы OsO₄ будет рассмотрено ниже.

7. Видимое свечение молекулы OsO₄ при возбуждении излучением CO₂-лазера и обратная электронная релаксация.

7.1. Нижние электронные термы молекулы OsO₄. Молекула OsO₄ относится к большому классу изоэлектронных тетраэдрических оксо-соединений (см. рис. 9) ⁶⁷. Электронные уровни энергии для таких соединений неоднократно рассчитывались различными методами (см., например, ^{68, 69}). В настоящее время общепринята схема молекулярных орбиталей, показанная на рис. 9. Возбужденные электронные состояния с наименьшей энергией ¹T₁, ¹T₂ соответствуют переходу электрона с полностью заполненной орбитали t₁, имеющей в основном характер несвязывающей 2p-орбитали атома кислорода, на незаполненную орбиталь 2e, состоящую в основном из d-орбитали атома металла. Электронный спектр таких оксокомплексов начинается с интенсивной полосы, соответствующей дипольно-разрешенному переходу ¹T₂(t₁²e¹) ← ← ¹A₁ (t₁⁶e⁰) (для молекулы OsO₄ энергия 0-0-перехода ~3,1 × 10⁴ см⁻¹ ^{68, 70}). Несколько ниже по энергии (см. рис. 9) лежит синглетный терм ¹T₁, переход на который из основного электронного состояния ¹A₁ запрещен ⁷¹. Двум синглетным термам соответствуют триплетные состояния ³T₂, ³T₁. Величина синглет-триплетного расщепления рассчитана для целого ряда оксокомплексов в работе ⁶⁹. Например, для молекулы RuO₄

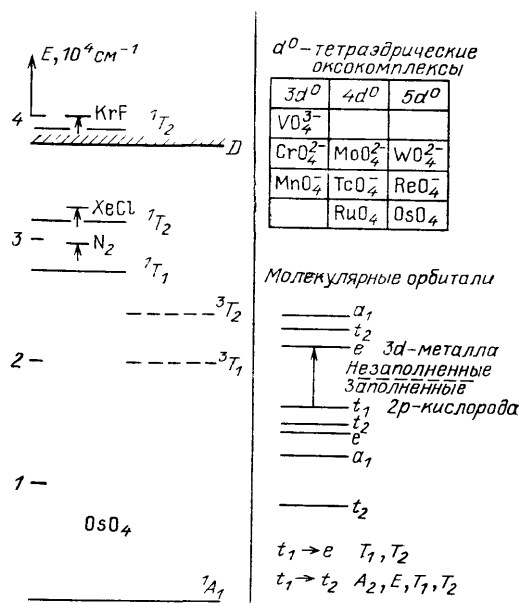


Рис. 9. Молекулярные орбитали тетраэдрических оксокомплексов (справа) и нижние электронные термы молекулы OsO₄ (слева). Указаны также энергии квантов наиболее распространенных УФ лазеров на N₂, XeCl и KrF.

(переход $2e \leftarrow t_1$) она составляет $\sim 0,8$ эВ. Для молекулы OsO_4 эта величина не известна, поэтому соответствующие триплетные термы на рис. 9 показаны условно, примерно с тем же расщеплением, что и для молекулы RuO_4 .

Энергия диссоциации молекулы OsO_4 определялась рядом методов⁷²⁻⁷⁴. Наиболее вероятное ее значение $3,8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуется с результатами экспериментов по УФ возбуждению OsO_4 излучением N_2 -, XeCl - и KrF -лазеров (соответствующие энергии квантов лазерного излучения указаны на рис. 9).

Тетраэдрические оксокомплексы обладают рядом схожих люминесцентных свойств. Исследование люминесценции оксокомплексов (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} ⁶⁷) в твердотельных матрицах при низких температурах показало, что во всех случаях при возбуждении сильной полосы ${}^1T_2 \leftarrow {}^1A_1$ люминесценция происходит с триплетных уровней 3T_2 , 3T_1 . Наблюдаемое свечение характеризуется большими радиационными временами ($\tau_{\text{рад}} \approx 1-10$ мс) и широким бесструктурным спектром, сильно сдвинутым в красную область относительно возбуждаемой электронной полосы.

7.2. Основные характеристики видимого свечения молекулы OsO_4 , индуцированного излучением CO_2 -лазера. Возбуждение молекулы OsO_4 излучением CO_2 -лазера в полосе ИК поглощения моды ν_3 (T_2)⁷⁵⁻⁷⁶ приводит к появлению свечения

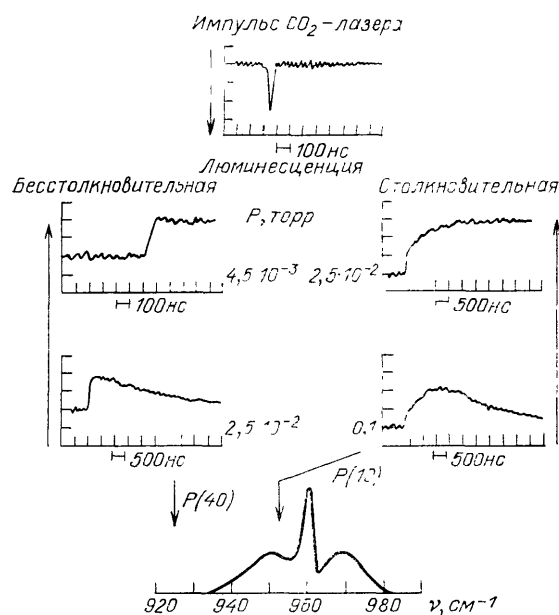


Рис. 10. Временная эволюция видимого свечения молекулы OsO_4 , индуцированного излучением CO_2 -лазера⁷⁵. $\Phi = 0,7 \text{ Дж/см}^2$. Внизу приведен спектр ИК поглощения OsO_4 (мода ν_3) и указаны используемые частоты

в видимой области спектра. На рис. 10 показана типичная временная эволюция видимой люминесценции при возбуждении молекулы OsO_4 импульсом CO_2 -лазера с плотностью энергии $\Phi \sim 0,7 \text{ Дж/см}^2$. Выбирая условия возбуждения, можно легко выделить бесстолкновительную стадию свечения. При возбуждении в центре P-ветви в дополнение к бесстолкновительному свечению появляется столкновительная люминесценция. Такое поведение обусловлено особенностью самого процесса ИК многофотонного возбуждения, который детально рассмотрен в работах^{62, 77, 78}.

Свечение с аналогичными временными и спектральными характеристиками (рис. 11) может быть индуцировано излучением N_2 -лазера ($\lambda = 337 \text{ нм}$) в условиях, когда пиковая интенсивность люминесценции линейно зависит от интенсивности лазерного излучения и, следовательно, процессами, связанными с многофотонным поглощением УФ излучения, можно пренебречь⁷⁹⁻⁸¹. Радиационное время люминесценции при УФ возбуждении ($\tau_{\text{рад}} \approx$

$\approx 1,5$ мс) и столкновительная константа скорости тушения свечения ($k^{-1} = 95 \pm 10$ нс торр) хорошо совпадают с аналогичными параметрами свечения, индуцированного излучением CO_2 -лазера с плотностью энергии $\Phi \ll 2$ Дж/см² (см. табл. 1)²⁸. Времяпролетные измерения распределения люминесцирующих частиц по скоростям (см. раздел 5.1) показали, что оно с хорошей степенью точности совпадает с максвелловским распределением для самих молекул OsO_4 ⁴¹. Эти эксперименты позволили заключить, что

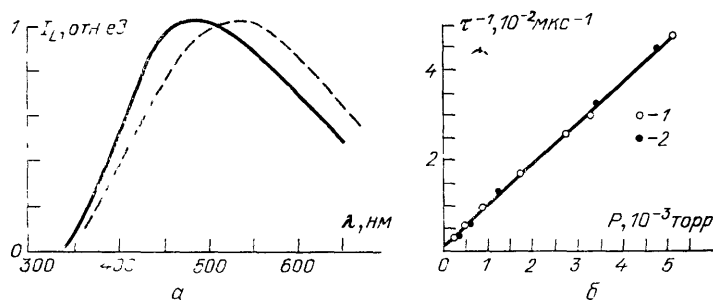


Рис. 11. Спектры люминесценции (а) и релаксационные времена свечения (б), полученные при возбуждении OsO_4 излучением CO_2 -лазера (сплошная кривая) (1) и N_2 -лазера (штриховая на а) (2)²⁸

видимое свечение, возникающее при воздействии CO_2 -лазера с малой плотностью энергии ($\Phi \ll 2$ Дж/см²), обусловлено самой молекулой и что наиболее вероятным процессом, приводящим к появлению люминесценции, является обратная электронная релаксация^{13, 28, 41}.

7.3. Теоретическая модель МФВ и ОЭР молекулы OsO_4 . В настоящее время полное теоретическое описание процесса МФВ молекул не представляется возможным, так как не существует адекватной теории, описывающей возбуждение нижних колебательных состояний молекул с $E < E_{\text{КК}}$ (см. раздел 4). Однако во многих случаях для моделирования процесса ОЭР представляет интерес область колебательных энергий, лежащих выше границы КК, а в этой области МФВ легко рассчитывается в рамках простых кинетических уравнений (см. раздел 4.4). Поэтому в этих случаях для описания ОЭР вполне достаточно ограничиться областью $E > E_{\text{КК}}$, исключив из рассмотрения нижние колебательные состояния. Существенная неоднородность колебательного распределения, возникающего при МФВ OsO_4 , позволяет провести условное разделение заселения нижних колебательных уровней и колебательного квазиконтинуума с помощью доли молекул q , возбуждаемых в КК⁷⁷. Исключение же фактора q , описывающего процессы взаимодействия ИК-лазерного излучения с нижними колебательными уровнями, можно произвести, измеряя в дополнение к $I_L(\Phi, \Omega)$ другую величину — среднюю энергию, поглощенную на одну молекулу возбуждающего газа $\varepsilon(\Phi, \Omega)$ ^{28, 82}. Тогда в первом приближении (пренебрегая последовательным вовлечением молекул в КК в течение лазерного импульса) имеем

$$I_L = q I_L^{\text{расч}}, \quad \varepsilon = q \varepsilon^{\text{расч}}, \tag{7.1}$$

где $I_L^{\text{расч}}$, $\varepsilon^{\text{расч}}$ — величины, рассчитанные для КК с использованием кинетических уравнений (4.11). Сравнивая с экспериментом величину, имеющую смысл квантовой эффективности МФВ,

$$\varphi = \frac{I_L(\Phi, \Omega)}{\varepsilon(\Phi, \Omega)}, \tag{7.2}$$

можно определить параметры КК (сечения в уравнениях (4.11)) и саму долю возбуждаемых молекул q :

$$q = \frac{\varepsilon}{\varepsilon^{\text{расч}}}. \tag{7.3}$$

Такой подход является самосогласованным лишь в том случае, когда полученная в результате зависимость $q(\Phi)$ является медленной функцией Φ . Для OsO_4 это действительно имеет место²⁸. Существуют и независимые экспериментальные методы определения доли возбуждаемых молекул q ⁷⁷.

После того как для сравнения с расчетом выбрана квантовая эффективность (7.2), измеренная экспериментально в бесстолкновительных условиях возбуждения, для расчета МФВ и ОЭР остается определить сечения σ_n^a в уравнениях (4.11). Простейшая возможность двухпараметрического задания сечений, учитывающая сдвиги и уширения соответствующих полос в КК, состоит в выборе лоренцевского контура σ_n^a ^{27, 28} (см. раздел 4). Для молекулы OsO_4 зависимость $\gamma(E)$ выбирается квадратичной из-за наличия хороших межмодовых резонансов 4-го порядка (4.9):

$$\gamma(E) = V_0 \left(\frac{E}{h\nu_3} \right)^2. \quad (7.4)$$

Второй параметр X_0 определяет линейный сдвиг максимума полосы поглощения в КК:

$$\nu(E) = \nu_3 - X_0 \left(\frac{E}{h\nu_3} \right). \quad (7.5)$$

Интегральная сила полосы находится из известного значения дипольного момента перехода в моде ν_3 : $\mu_{01} = 0,17 \pm 0,02$ дебая⁷⁶. Третьим независимым параметром является энергия 0—0 перехода E_0 электронно-возбужденного состояния, переходы с которого приводят к появлению наблюдаемого видимого свечения.

Сравнение расчета с экспериментом, проведенное в широком диапазоне Φ и Ω , позволило определить следующие значения параметров модели для OsO_4 ²⁸:

$$V_0 = 0,1 \text{ см}^{-1}, \quad X_0 = 4,5 \text{ см}^{-1}, \quad E_0 = 10^4 \text{ см}^{-1}. \quad (7.6)$$

Эти параметры были найдены при описании результатов эксперимента по одночастотному возбуждению молекул. При этом они достаточно хорошо описывают данные двухчастотного возбуждения $I_L(\Phi_1, \Phi_2, \Omega_1, \Omega_2)$ в условиях, когда второе лазерное поле сильно отстроено от полосы линейного

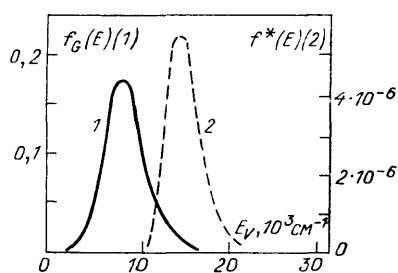


Рис. 12. Рассчитанное распределение молекул OsO_4 по колебательным состояниям (1) и эффективная населенность люминесцирующих уровней (2)²⁸. Расчет проводился для $\Omega_{\text{лаз}} = 947,7 \text{ см}^{-1}$, $\Phi = 0,27 \text{ Дж/см}^2$

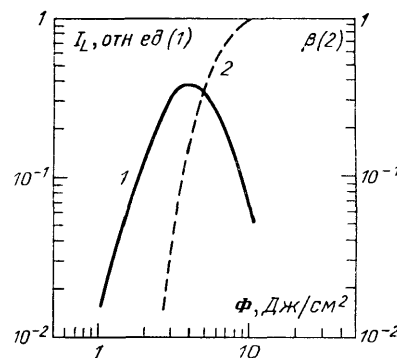


Рис. 13. Расчет зависимости интенсивности люминесценции I_L (1) и выхода диссоциации β (2) от плотности энергии лазерного излучения Φ для молекулы OsO_4

поглощения и не вовлекает новые молекулы в КК. На рис. 12 представлены рассчитанные функции колебательного распределения $f_G(E)$ и относительная эффективность люминесценции отдельных уровней $\rho_S(E - E_0) f_G(E) / \rho_G(E) = f^*(E)$. При увеличении плотности энергии лазерного излучения распределения уширяются, в их максимумы смещаются в область больших колебательных энергий. При этом интенсивность свечения растет (рис. 13)

до тех пор, пока $E < D$. При больших плотностях энергии Φ значительная доля молекул достигает границы диссоциации D , и происходит мономолекулярный распад молекул: $\text{OsO}_4 \rightarrow \text{OsO}_3 + \text{O}$, приводящий к тушению видимого свечения (см. рис. 13).

7.4. Многостадийность видимого свечения. ОЭР молекулы OsO_4 и ее фрагментов. Теоретическая модель МФВ и ОЭР молекулы OsO_4 , основанная на параметрах, полученных из сравнения с экспериментом при относительно малых плотностях энергии $\Phi \ll 2 \text{ Дж/см}^2$, позволяет предсказать поведение люминесценции самой молекулы OsO_4 в любом диапазоне Φ (см. рис. 13) и, в частности, характер тушения свечения самой молекулы OsO_4 и появление радикала OsO_3 . Фрагмент OsO_3 , содержащий тяжелый атом осмия, будет, очевидно, иметь примерно ту же частоту валентного колебания $\text{Os} - \text{O}$, что и сама молекула и, следовательно, также может поглощать излучение того же лазерного импульса. Дополнительная энергия, перешедшая в колебательные степени свободы фрагмента OsO_3 в результате мономолекулярного распада OsO_4 (см. раздел 4.5), приведет к уширению колебательного спектра и тем самым улучшит условия МФВ этого фрагмента. Характерная структура электронных термов и энергии диссоциации OsO_3 определяются орбиталями тех же атомов. Поэтому можно ожидать, что ниже границы диссоциации фрагмента также найдутся электронно-возбужденные состояния, связанные с основным электронным термом. Следовательно, при достаточно больших плотностях энергии лазерного излучения можно ожидать появления иного свечения, связанного с ОЭР фрагмента OsO_3 . Это в такой же степени относится и к другому фрагменту OsO_2 , образуемому при последующей МФД OsO_3 .

Для исследования люминесценции OsO_4 при энергиях лазерного излучения вплоть до 10^3 Дж/см^2 в⁴⁵ был использован метод разделения и анализа последовательных стадий свечения (см. раздел 6.2). В результате было обнаружено, что для молекулы OsO_4 в зависимости от плотности энергии ИК-лазерного излучения существуют три различные стадии свечения. Каждая из наблюдаемых стадий имеет вполне определенный порог появления по Φ и свой характерный спектр свечения. Для разных стадий различны также и скорости люминесцирующих частиц. Наблюдаемые стадии свечения объясняются последовательностью процессов, происходящих в течение импульса ИК-лазерного излучения: ОЭР — МФД молекулы OsO_4 (стадия I); ОЭР — МФД первичных фрагментов OsO_3 (стадия II); ОЭР — МФД вторичных фрагментов OsO_2 (стадия III). Такая цепочка процессов является, по-видимому, достаточно общим механизмом появления свечения, причем в зависимости от конкретной молекулы, подвергающейся ИК лазерному возбуждению, молекулярная или какая-либо из фрагментарных стадий свечения могут отсутствовать.

На рис. 14 представлены типичные зависимости интенсивности люминесценции от плотности энергии лазерного излучения, полученные методом продольной фокусировки (см. раздел 4.2) при возбуждении моды ν_3 молекулы OsO_4 на различных частотах CO_2 -лазера. Характерной особенностью этих кривых является наличие трех четко выраженных стадий свечения. Зависимость $I_L(\Phi)$ в пределах каждой стадии имеет одинаковые особенности: пороговый характер появления люминесценции на начальном участке каждой стадии и последующее уменьшение наклона кривых с ростом Φ вплоть до их насыщения и даже тушения. Для описания зависимостей $I_L(\Phi)$ для стадий I и II в⁴⁵ предложена и обоснована модель «подобия» свечения молекулы и фрагмента, из которой для суммарной интенсивности люминесценции следует

$$I_L(\Phi) = I_L^{(m)}(\Phi) + \int_0^{\Phi} d(\beta_m(\Phi')) \frac{\tau_{\text{рад}}^{(m)}}{\tau_{\text{рад}}^{(f)}} I_L^{(m)} \left[\frac{\langle \sigma f \rangle}{\langle \sigma m \rangle} (\Phi - \Phi') \right], \quad (7.7)$$

где индексы m и f относятся к молекуле и фрагменту соответственно, β — выход диссоциации, а $\langle \sigma^{m,f} \rangle$ — характерные сечения поглощения в КК. На рис. 15 показано сравнение эксперимента и расчета, описывающего две стадии свечения, соответствующие МФВ, OsO_4 и OsO_3 . В рамках используемых моделей рассчитать свечение, возникающее при МФВ фрагмента OsO_2

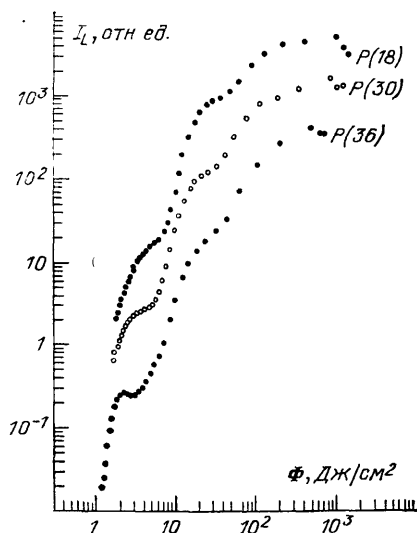


Рис. 14. Зависимости интенсивности видимого свечения I_L , индуцированного излучением CO_2 -лазера в газе OsO_4 , от плотности энергии лазерного излучения, полученные методом разделения последовательных стадий свечения⁴⁵

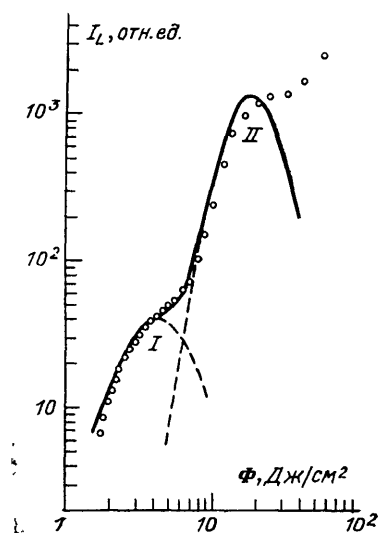


Рис. 15. Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей $I_L(\Phi)$ для стадий свечения I и II в газе OsO_4

(стадия III), невозможно, так как для трехатомных фрагментов говорить о квазиконтинууме даже в области колебательных энергий, близких к границе диссоциации, нельзя из-за малой плотности колебательных уровней.

7.5. Скорости люминесцирующих частиц. Время-пролетные измерения (см. раздел 6.1) являются дополнительной иллюстрацией стадийного характера свечения. При МФД молекул часть энергии перевозбуждения над границей диссоциации идет в поступательные степени свободы фрагментов. Уровень перевозбуждения ΔE_i (индекс $i = 0, 1, 2$ относится к OsO_4 , OsO_3 и OsO_2 соответственно) можно оценить из соотношения равенства скоростей распада и поглощения (4.20). При оценке скорости распада в виде (4.19) в⁴⁵ получено соотношение между величинами ΔE_i :

$$\frac{1}{D_i} \left(\frac{\Delta E_i}{D_i} \right)^{s_i-1} = \frac{1}{D_j} \left(\frac{\Delta E_j}{D_j} \right)^{s_j-1}, \quad (7.8)$$

где s_i — число колебательных степеней свободы молекулы и ее фрагментов. В поступательные степени свободы при каждом акте фрагментации идет энергия $\Delta E_i/s_i$, причем приращение кинетической энергии $\Delta \epsilon_i$ для более тяжелого фрагмента относительно мало (см. (6.2)). Из выражений (6.2), (7.8) можно определить средние добавки к скоростям поступательного движения фрагментов за счет МФД. На рис. 16 приведены результаты расчета наиболее вероятных скоростей люминесцирующих частиц для различных уровней перевозбуждения над границей диссоциации самой молекулы OsO_4 , ΔE_0 . Экспериментальные значения (значки на рис. 16) получены методом, описанным в разделе 6.2. Значение параметра $\Delta E_0 = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ согласуется с типичными уровнями перевозбуждения при МФВ пятиатомных молекул³². Кроме того, в зависимостях скоростей люминесцирующих частиц от плот-

ности энергии также прослеживается пороговый характер изменения скорости при переходе в область Φ , соответствующих стадии II. В результате времяпролетные измерения подтверждают основное предположение о последовательной конкуренции процессов свечения и диссоциации для OsO_4 , OsO_3 и OsO_2 .

Рассмотренный случай на примере одной молекулы OsO_4 демонстрирует полный набор возможных процессов: ОЭР — МФД самой молекулы OsO_4 и двух ее фрагментов OsO_3 и OsO_2 . Как уже отмечалось в разделе 5, одной

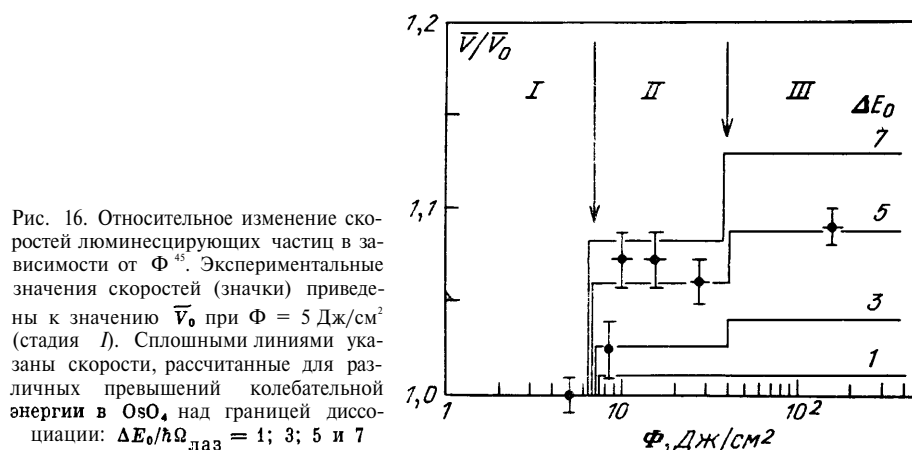


Рис. 16. Относительное изменение скоростей люминесцирующих частиц в зависимости от Φ ⁴⁵. Экспериментальные значения скоростей (значки) приведены к значению \bar{v}_0 при $\Phi = 5$ Дж/см² (стадия I). Сплошными линиями указаны скорости, рассчитанные для различных превышений колебательной энергии в OsO_4 над границей диссоциации: $\Delta E_0/\hbar\Omega_{\text{лаз}} = 1; 3; 5$ и 7

из важных задач при изучении ОЭР остается поиск конкретных электронных состояний, связанных с этим процессом. Такими термами для молекулы OsO_4 вероятнее всего являются самые нижние триплетные состояния. В связи с этим отметим также аналогию спектральных и временных характеристик свечения OsO_4 с известными для других тетраоксокомплексов (см. раздел 7.1).

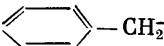

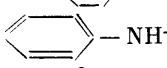
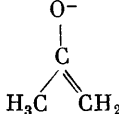
8. Отрыв электрона, индуцированный инфракрасным лазерным излучением. Другими объектами, при взаимодействии которых с ИК лазерным полем существенную роль играет неадиабатичность, являются отрицательно заряженные комплексы, образованные при прилипании электронов к молекулам или радикалам. Как правило, для них энергия сродства к электрону меньше 3 эВ, в то время как энергия связей для большинства соединений находится в диапазоне 3—5 эВ^{83–85}. Это означает, что для многих отрицательных ионов ниже границы диссоциации основного электронного состояния аниона лежат электронные термы нейтральной молекулы, переход в которые может приводить к отрыву электрона. Действительно, фотоотрыв электрона УФ или видимым светом хорошо изучен⁸³. Новым процессом, исследование которого стало возможным благодаря ИК МФВ, является фотоотрыв, индуцированный ИК лазерным полем⁸⁶. Этот процесс имеет тесную аналогию с описанной выше ОЭР. Здесь также происходит конверсия колебательной энергии в электронную. Отличие состоит в том, что колебательная энергия переходит в трансляционную энергию свободно движущегося электрона, т. е. индуцированный ИК лазерным полем фотоотрыв электрона определяется связью КК основного электронного состояния и электронного континуума.

Эксперименты по отрыву электрона ИК лазерным полем проводились с помощью импульсного спектрометра ионного циклотронного резонанса. Требуемые ионы производились, удерживались и детектировались в специальных ионных ловушках при давлениях $\sim 10^{-6}$ торр^{86–89}. Эти ионы возбуждались импульсом излучения CO_2 -лазера, следующим спустя примерно 500 мс после импульса электронного пучка, производящего исходные анионы. Индуцированный ИК-излучением фотоотрыв наблюдался по изменению кон-

центрации анионов при воздействии импульса CO_2 -лазера. Более детальное описание этих экспериментов можно найти в работах⁸⁶⁻⁸⁹.

В табл. II приведен ряд соединений, для которых индуцированный ИК-полем отрыв электрона наблюдался экспериментально. Рассмотрим в качестве примера анион ацетон енолята⁸⁹. Для этого соединения границы отрыва электрона и диссоциации равны $E_1 = 1,45 \cdot 10^4$; $E_2 = 2-2,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Таблица II. Анионы, при МФВ которых ИК лазерным излучением происходит отрыв электрона

Анион	Химическая формула	Сродство к электрону, эВ	Литература
Бензил		0,88	86, 87
Аллил	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$	0,55	87
2,4-гексадиенил	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$	0,9	87
1,3-циклогептадиенил		0,9	87
Анилид		1,15	87
Ацетон енолят		1,8	89

При МФВ излучением CO_2 -лазера с плотностью энергии $\sim 1 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается преимущественный отрыв электрона, а при увеличении Φ до 2 Дж/см^2 и отрыв электрона, и диссоциация анион радикала на фрагменты $\text{H}-\text{C}\equiv\equiv\text{C}-\text{O}^-$ и CH_4 , имеют примерно одинаковую вероятность.

Оператор неадиабатичности, приводящий к наблюдаемому эффекту отрыва электрона, имеет хорошо известный вид (см., например,⁹⁰):

$$V_{kn} = \sum_i \left[\frac{\hbar^2}{2M_i} \langle \psi_k | \nabla_Q^2 | \psi_n \rangle + \frac{\hbar^2}{M_i} \langle \psi_k | \nabla_Q | \psi_n \rangle \nabla_Q \right], \quad (8.1)$$

где $\psi_k(x, Q)$ — электронные волновые функции, зависящие от координат электронов x и ядер Q , а суммирование по i распространяется на все ядра. В случае фотоотрыва необходимо рассматривать электронные состояния аниона A^- , $|\psi_{A^-}(x, Q)\rangle$ и электронные состояния нейтральной молекулы A^0 плюс свободный электрон с волновым вектором k , $|\psi_{A^0, k}(x, Q)\rangle$. Тогда вероятность фотоотрыва легко оценить в первом порядке теории возмущений:

$$W_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{A^0, k, j; A^-, i}|^2 \rho_e(E_i^- - E_j^0), \quad (8.2)$$

где E_i^- , E_j^0 — колебательно-вращательные состояния A^- и A^0 соответственно, а ρ_e — плотность трансляционных состояний свободного электрона с кинетической энергией $E = E_i^- - E_j^0$, имеющая вид

$$\rho_e(E) = \left(\frac{8m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\pi}{4} E^{1/2}. \quad (8.3)$$

Так как $\rho_e(E)$ слабо растет с увеличением E , основное влияние на $W_{i \rightarrow j}$ оказывает матричный элемент неадиабатического взаимодействия. Детальный анализ этого влияния можно найти в работе⁹¹.

Отметим, что еще до обнаружения возможности приготавливать колебательно-возбужденные молекулярные анионы при МФВ ИК-лазерным

излучением были хорошо известны способы их получения в процессах



Во многих случаях наблюдается последующий распад колебательно-возбужденного аниона $[AB^-]^*$ с образованием нейтральной молекулы и электрона. В случае (8.4) такой процесс называется ассоциативной ионизацией^{92, 93}, а (8.5) есть известное резонансное рассеяние электронов на молекулах (резонансы Фешбаха)⁹⁴. Оба эти процесса на стадии распада колебательно-возбужденного комплекса, очевидно, полностью соответствует рассмотренному выше фотоотрыву электрона ИК лазерным полем.

9. Заключение. В настоящем обзоре были рассмотрены безызлучательные процессы, возникающие при бесстолкновительном МФВ колебательных уровней *основного электронного терма* ИК лазерным излучением. Такой способ возбуждения, а следовательно, и сама возможность изучения ОЭР и ИК фотоотрыва электрона стали возможны лишь благодаря обнаружению и развитию МФВ ИК лазерным излучением.

Следует отметить, однако, что если колебательная активизация молекул в основном электронном состоянии обнаружена сравнительно недавно, то колебательное возбуждение в верхнем электронном терме известно очень давно. Действительно, при воздействии УФ или видимым квантом $\hbar\omega$ молекула оказывается в электронно-возбужденном состоянии и имеет запас колебательной энергии $E = \hbar(\omega - \omega_e)$ (ω_e — частота 0—0-перехода). Вероятность поглощения кванта $\hbar\omega$ будет определяться соответствующим фактором Франка — Кондона, который и ограничивает возможный набор колебательных энергий в верхнем электронном состоянии⁹⁵.

При таком возбуждении ОЭР имеет свой аналог, известный под названием «замедленная флуоресценция»⁹⁶. В этом случае на параметры люминесценции из электронно-возбужденного состояния оказывают влияние близлежащие электронно-возбужденные термы, например триплетные. Дополнительное возбуждение молекул ИК лазерным излучением в *триплетных* электронных состояниях открыло новую возможность изучения замедленной флуоресценции^{97–99}.

Аналогом ИК фотоотрыва в электронно-возбужденных состояниях является колебательная автоионизация ридберговских молекулярных состояний^{100, 101}:



В настоящее время этот процесс также широко исследуется. Новые возможности изучения неадиабатичности с использованием МФВ ИК-лазерным излучением позволяют лучше понять природу и этих интересных процессов.

ОЭР дополняет класс процессов, связанных с внутримолекулярной миграцией энергии между электронными и колебательными степенями свободы. Хотя, как видно из нашего обзора, в интерпретации экспериментов по ОЭР существует ряд нерешенных проблем, изучение характеристик свечения стало уже привычным *зондирующим* методом для исследования самого МФВ^{102, 103}. Это связано, с одной стороны, с тем, что наблюдаемые характеристики видимой или УФ люминесценции определяются формируемой при ИК МФВ функцией колебательного распределения (см., например, (3.4)), а во-вторых, с существованием достаточно простых чувствительных методов регистрации свечения в данном спектральном диапазоне.

Влияние обратной электронной релаксации на наблюдаемую люминесценцию при возбуждении больших (20—50 атомов) молекул в УФ диапазоне обсуждалось недавно в работе¹⁰⁴ в связи с астрофизическими исследованиями и обнаружением в космическом пространстве полициклических ароматических углеводородов. В условиях космического вакуума, когда время между

столкновениями имеет порядок $5 \cdot 10^5$ с, основным релаксационным каналом становится охлаждение за счет ИК флуоресценции ($t_{ИК}^{охл} \sim 3$ с). Новая, необычная иерархия времен делает возможным следующий процесс: после поглощения УФ фотона и прямого безызлучательного перехода молекула может излучить как в ИК диапазоне, так и (после обратного электронного перехода) в видимом. Эффективная скорость люминесценции определяется статистическим отношением плотностей состояний (3.2, 3.3). При достаточном уровне начального возбуждения может произойти несколько актов излучения в видимой области, т. е. квантовый выход люминесценции может быть больше единицы. Авторы работы¹⁰⁴ полагают, что такой механизм может объяснить наблюдаемую из многих областей межзвездного пространства люминесценцию в красном спектральном диапазоне¹⁰⁵.

Дальнейшее исследование ОЭР будет, по-видимому, развиваться в направлении точной идентификации ответственных за люминесценцию возбужденных термов как стабильных молекул, так и радикалов. Несомненный интерес представляет использование пикосекундного и субпикосекундного ИК возбуждения с дальнейшим детектированием с таким же временным разрешением динамики переходов между различными электронными термами изолированных молекул.

Авторы благодарят В. С. Летохова и М. В. Кузьмина за прочтение рукописи и сделанные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ¹ I s e n o r N.R., R i c h a r d s o n M.C.//App. Phys. Lett. 1971. V. 18. P. 224.
- ² A m b a r t z u m i a n R.V., C h e k a l i n N.V., D o l j i k o v V.S., L e t o k h o v V.S., R y a b o v E.A.//Chem. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 515.
- ³ А м б а р ц у м я н Р.В., Л е т о х о в В.С., Р я б о в Е.А., Ч е к а л и н Н.В.//Письма ЖЭТФ. 1974. Т. 20. С. 597.
- ⁴ A m b a r t z u m i a n R.V., L e t o k h o v V.S.//Chemical and Biochemical Applications of Lasers/Ed. C.B. Moor. — New York; San Francisco; London: Academic Press, 1977. — V.S. P. 167.
- ⁵ А к у л и н В.М., А л и м п и е в С.С., К а р л о в Н.В., С а р т а к о в Б.Г., Х о х л о в Э.М.//Тр. ФИАН СССР. 1979. Т. 114. С. 107.
- ⁶ Л е т о х о в В.С., М а к а р о в А.А.//УФН. 1981. Т. 134. С. 45.
- ⁷ B a g r a t a s h v i l i V.N., L e t o k h o v V.S., M a k a r o v A.A., R y a b o v E.A. Multiple Photon Infrared Photophysics and Photochemistry. — Chur; London; Paris; New York: Harwood Acad. Publ., 1985.
- ⁸ М е д в е д е в Э.С., О ш е р о в В. И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. — М.: Наука, 1983.
- ⁹ F r e e d K.F.//Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases/Ed. F.K. Fong. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 1976. — P. 23.
- ¹⁰ Н е п о р е н т В.С., С т е п а н о в Б.И.//УФН. 1951. Т. 43. С. 380.
- ¹¹ N i t z a n A., J o r t n e r J.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 60. P. 1; J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3524.
- ¹² Н и к и т и н Е.Е., А н д р е е в Е.А.//Химия плазмы /Под ред. Б.М. Смирнова. — М.: Атомиздат, 1976. — Вып. 3. С. 28.
- ¹³ А м б а р ц у м я н Р.В., М а к а р о в Г.Н., П у р е ц к и й А.А.//Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 696.
- ¹⁴ K a r n y Z., G u p t a A., Z a r e R.N., L i n S.T., N i e m a n J., R o n n A.M. //Chem. Phys. 1979. V. 37. P. 15.
- ¹⁵ H u d g e n s J.W., D u r a n t J.L., J r., B o g a n D.J., C o v e l e s k i e R.A.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 5906.
- ¹⁶ R e i s l e r H., W i t t i g C.//Photoselective Chemistry/Eds J. Jortner, R. Levine, S. Rice. — New York: Wiley, 1981. — P. 679. — (Advances in Chemical Physics).
- ¹⁷ V i x o n M., J o r t n e r J.//J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 715.
- ¹⁸ М а к а р о в А.А., Т я х т В.В.//ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 502.
- ¹⁹ К у з ь м и н М.В., Л е т о х о в В.С., С т у ч е б р у х о в А.А.//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 458.
- ²⁰ K a u K.G.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 1690.
- ²¹ B a g r a t a s h v i l i V.N., K u z m i n M.V., L e t o k h o v V.S., S t u c h e b r u k h o v A.A.//Chem. Phys. 1985. V. 97. P. 13.
- ²² Д о л ж и к о в Ю.С., Л е т о х о в В.С., М а к а р о в А.А., М а л и н о в с к и й А.Л., Р я б о в Е.А.//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 1982.

- ²³ Платоненко В.Т.//КЭ. 1978. Т. 5. С. 1783.
- ²⁴ Grant E.R., Schulz P.A., Subdo A. S., Shen Y.R., Lee Y.T.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 115.
- ²⁵ Kwok H.S., Yablono vitch E., Bloembergen N.//Phys. Rev. A. 1981. V. 23. P. 3094.
- ²⁶ Mukherjee P., Kwok H.S.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 111. P. 33.
- ²⁷ Баграташвили В. Н., Должиков В.С., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А., Тяхт В.В.//ЖЭТФ. 1979. Т. 77. С. 2238.
- ²⁸ Макаров А.А., Makarov G.N., Poretzky A.A., Tyakht V.V.//Appl. Phys. 1980. V. 23. P. 392.
- ²⁹ Fuss W.//Chem. Phys. 1979. V. 36. P. 135.
- ³⁰ Medvedev E.S.//Ibidem. V. 41. P. 103.
- ³¹ Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. — М.: Мир, 1975.
- ³² Subdo A.S., Schulz P.A., Grant E.R., Shen Y.R., Lee Y.T.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 912.
- ³³ Apatin V.M., Letokhov V.S., Lokhman V.N., Makarov G.N., Bagratashvili V.N., Ionov S.I.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 127. P. 438.
- ³⁴ Макаров А.А., Tyakht V.V.//Opt. Commun. 1985. V. 54. P. 270.
- ³⁵ Dilonardo M., Capitelli M., Cantrell C.D.//Chem. Phys. 1986. V. 101. P. 337.
- ³⁶ Карлов Н.В., Прохоров А.М.//УФН. 1976. Т. 118. С. 583.
- ³⁷ Luman J.L., Laser-Induced Molecular Dissociation: Los Alamos Report LA-UR-84-1407. — 1984.
- ³⁸ Wolk G.L., Weston R.E., Jr., Flynn G.W.//J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 1649.
- ³⁹ Simpson T.B., Bloembergen N.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 100. P. 325.
- ⁴⁰ Evseev A.V., Letokhov V.S., Poretzky A.A.//Recent Advances in Molecular Reaction Dynamics — Paris: Centre National de la Recherche Scientifique, 1986. — P. 409.
- ⁴¹ Ambartzumian R.V., Makarov G.N., Poretzky A.A.//App. Phys. 1980. V. 22. P. 77.
- ⁴² Ashfold M.N.R., Atkins C.G., Hancock G.//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 80. P. 1.
- ⁴³ Poretzky A.A., Schröder H.//European Conference on Atomic Physics. Heidelberg April 6—10, 1981: Book of Abstracts/Eds J. Kowalski, G. zu Putlitz, H.G. Weber. — Heidelberg: Ruprecht-Karls Universitat, 1981.— V. 5A, pt 1. P. 288
- ⁴⁴ Evans O.K., Adams H.M.//App. Phys. Ser. B. 1985. V. 38. P. 51.
- ⁴⁵ Компа K.L., Lamprecht H., Schröder H., Poretzky A.A., Tyakht V.V.//J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 2020.
- ⁴⁶ Nieman J., Ronn A.M.//Opt. Eng. 1980. V. 19. P. 39.
- ⁴⁷ Burak L., Tsao J. Y.//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. P. 536.
- ⁴⁸ Tsao J.Y., Bloembergen N., Burak I.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 1.
- ⁴⁹ Watson T.A., Mangir M., Wittig C., Levy M.R.//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 754.
- ⁵⁰ Sausa R.C., Ronn A.M.//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 1716.
- ⁵¹ Sausa R.C., Ronn A.M.//Chem. Phys. 1985. V. 96. P. 183.
- ⁵² Yu. M.H., Reislser H., Mangir M., Wittig C.//Chem. Phys. Lett. 1979. V. 62. P. 439.
- ⁵³ Yu M.H., Levy M.R., Wittig C.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 3789.
- ⁵⁴ Watson T.A., Mangir M., Wittig C., Levy M.R.//Ibidem. 1981. V. 75. P. 5311.
- ⁵⁵ Plum C.N., Houston P.L.//Chem. Phys. 1980. V. 45. P. 159.
- ⁵⁶ Kullmer R., Demtröder W.//J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 3672.
- ⁵⁷ Blazy J.A., Levy D.H.//Ibidem. 1978. V. 69. P. 2901.
- ⁵⁸ Miller A.M., White W.//Spectrochim. Acta. 1957. V. 9. P. 98.
- ⁵⁹ Causely G.C., Russell B.R.//J. Electron. Spectr. 1976. V. 8. P. 71.
- ⁶⁰ Борисевич Н.А., Залеская Г. А., Урбанович А.Е.//Опт. и спектр. 1985. Т. 59. С. 96.
- ⁶¹ Ambartzumian R.V., Letokhov V.S., Makarov G.N., Poretzky A.A.//Opt. Commun. 1978. V. 25. P. 69.
- ⁶² Ambartzumian R.V., Makarov G.N., Poretzky A.A.//Ibidem. V. 27. P. 79.
- ⁶³ Molmud P.//Phys. Fluids. 1960. V. 3. P. 362.
- ⁶⁴ Bienkowski G.//Ibidem. 1964. V. 7. P. 382.
- ⁶⁵ Sodickson L.//Ibidem. 1965. V. 9. P. 1252.
- ⁶⁶ Stephenson L.C., King D. S.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 1485.

- ⁶⁷ Blasse G.//Structure and Bonding. 1980. V. 42. P. 1.
⁶⁸ Roebber J.L., Wiener R.N., Russel C.A.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60 P. 3166.
⁶⁹ Ziegler T., Rauk A., Baerends E.J.//Chem. Phys. 1976. V. 16. P. 209.
⁷⁰ Wells E.J., Jordan A.D., Alderdice D.C., Ross I.G.//Aust. J. Chem. 1967. V. 20. P. 2315.
- ⁷¹ Swift K.M., Bernstein E.R.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5981.
⁷² Grimley P.T., Burns R.P., Ingram M.G.//Ibidem. 1961. V.33. P. 308.
⁷³ Dillard J.G., Kiser R.W.//J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3893.
⁷⁴ Никольский А.Б., Рябов А.Н.//ЖНХ. 1965. Т. 10. С. 3.
⁷⁵ McDowell R.S., Goldblatt M.//Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 625.
⁷⁶ McDowell R.S., Radziemski L.J., Flicker H., Galbraith H.W., Kennedy R.C., Nereson N.G., Krohn B.J., Aldridge J.P., King J.D., Fox K.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 1513.
⁷⁷ Амбарцумян Р.В., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А.//Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 246.
⁷⁸ Ambartzumian R.V., Makarov G.N., Puretzy A.A.//Opt. Lett. 1978. V. 3. P. 103.
⁷⁹ Антонов В.С., Летохов В.С., Шибанов А.Н.//УФН. 1984. Т. 142. С.177.
⁸⁰ Gedanken A., Robin M.B., Kuebler N.A.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 4096.
- ⁸¹ Баграташвили В.Н., Ионов С.И., Мишаков Г.В., Пурецкий А.А., Шибанов А.Н.//КЭ. 1986. Т. 14. С. 2331.
⁸² Ambartzumian R.V., Knyazev I.N., Lobko V.V., Makarov G.N., Puretzy A.A.//App. Phys. 1979. V. 19. P. 75.
⁸³ Janousek V.K., Brauman J.I.//Gas Phase Ion Chemistry/Ed. M.T. Bowers.— New York: Academic Press, 1979. — V. 2. P. 53.
⁸⁴ Kerr A.//Handbook of Chemistry and Physics. — Cleveland: CRC Press, 1979—1980.
⁸⁵ Энергии разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и сродство к электрону/ Под ред. В.Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974.
⁸⁶ Rosenfeld R.N., Jasinski J.M., Brauman J.I.//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 1030.
⁸⁷ Meyer F.K., Jasinski J.M., Rosenfeld R.N., Brauman J.I.//J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 663.
⁸⁸ Drzaic P.S., Brauman J.I.//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. P. 508.
⁸⁹ Foster R.F., Tumas W., Brauman J.I.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 4644.
⁹⁰ Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. — М.: ИЛ, 1958.
- ⁹¹ Simons J.//J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3971.
⁹² Herzenberg A.//Phys. Rev. 1967. V. 160. P. 80.
⁹³ Chen J.C.Y.//Ibidem. V. 156. P. 12.
⁹⁴ Казанский А.К., Фабрикант И.И.//УФН. 1984. Т. 143. С. 601.
⁹⁵ Франк-Каменецкий М.Д., Лукашин А.В.//УФН 1975. Т. 116. С. 193.
⁹⁶ Van der Werf R., Zevenhuijzen D., Jortner J.//Chem. Phys. 1978. V. 27. P. 319.
⁹⁷ Борисевич Н.А., Блинов С.И., Дорохин А.В., Залеская Г.А., Котов А.А.//ДАН СССР. 1978. Т. 241. С. 801.
⁹⁸ Tsao J.Y., Black J.G., Yablonoitch E., Burak I.//J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 2076.
⁹⁹ Borisevich N. A., Zalesskaja G.A.//Spectr. Lett. 1986. V. 19. P. 113.
¹⁰⁰ Berry R. S.//J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 1228.
- ¹⁰¹ Фройнд Р. Ридберговские состояния атомов и молекул/ Под ред. Р. Стеббингс, Ф. Даннинг. — М.: Мир, 1985.—С. 401.
¹⁰² Алимбиев С. С., Никифоров С.М., Сартаков Б.Г., Хохлов Э.М., Штарков А.Л.//КЭ. 1985. Т. 12. С. 434.
¹⁰³ Евсеев А.В., Пурецкий А.А.//КЭ. 1987. Т. 14. С. 611.
¹⁰⁴ Leger A., Boissel P., d'Hendecourt L.H.//Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 921.
¹⁰⁵ D'Hendecourt L., Leger A., Olofsson G., Schmidt W.H.//Astronom. and Astrophys. 1986. V. 170. P. 91.