

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПАР МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

И.Р. Сильдос, Л.А. Ребане, А.Б. Трещалов,  
А.Э. Лыхмус

Возбуждение кристалла  $O_2 - Ar$  одновременно  $He - Ne$  (до бимолекулярного уровня  $^1\Delta_g - ^1\Delta_g$ ) и Cd лазерами приводит к появлению люминесценции с молекулярного уровня  $^3\Sigma_u^+$ , что прямо доказывает принадлежность излучения с этого уровня парным центрам  $[O_2]_2$ .

Поглощение твердых бинарных смесей  $O_2 - Ar$  и  $O_2 - N_2$  изучены в [1—3]. Люминесценция кислорода при резонансном фотовоизлучении была получена в кристаллах  $O_2 - Ar$  с молекулярного  $^3\Sigma_u^+$  и с бимолекулярных (кооперативных) уровней  $^1\Delta_g - ^1\Delta_g$  и  $^1\Sigma_g^+ - ^1\Sigma_g^+$  [4, 5]. Но вопрос о том, ответственны ли за наблюдаемые переходы одни и те же центры, остался невыясненным.

1. При возбуждении  $He - Ne$ -лазером ( $6328\text{\AA}$ ) кристалла  $O_2 - Ar$  ( $\sim 5\% O_2$ ) при  $4,2K$  в излучении наблюдаются полосы  $7030$  и  $7636\text{\AA}$ . Как обсуждалось в [4], полосы  $7030$  и  $7636\text{\AA}$  должны быть интерпретированы, соответственно, как вибронные переходы  $0' - 1$  с уровня  $^1\Delta_g - ^1\Delta_g$  и  $0' - 0$  с уровня  $^1\Sigma_g^+$ . Измеренные времена затухания получены равными  $\tau(^1\Delta_g - ^1\Delta_g) = 0,1 \text{ сек}^{1)}$  и  $\tau(^1\Sigma_g^+) = 3 \text{ сек}$ . Заметим, что возбуждение лазером жидкого кислорода также ведет к появлению в излучении слабой полосы с максимумом  $7030\text{\AA}$ .

2. При одновременном возбуждении кристалла  $He - Ne$  и Cd-( $4416\text{\AA}$ )-лазерами в излучении появляются дополнительные полосы  $3765$ ,  $3977$  и  $4216\text{\AA}$ , местоположение которых совпадает с вибронными полосами  $0' - 6$ ,  $0' - 7$  и  $0' - 8$  электронного перехода  $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  в кристалле  $O_2 - Ar$  при резонансном фотовоизлучении [4]. Таким образом, в излучении появляются переходы, энергия которых превышает энергию кван-

<sup>1)</sup> В работе [6] было получено  $\tau(^1\Delta_g - ^1\Delta_g) = 0,05 \text{ сек}$ .

та возбуждения каждого из источников в отдельности, т. е. мы имеем дело с двухступенчатым возбуждением уровня  $^3\Sigma_u^+$ . Двухступенчатый характер процесса демонстрирует рис. 1, где показано разгорание и затухание свечения, измеренного на полосе 3977 Å. Выключение как Cd- (участок *B*) так и He – Ne-лазеров (участок *C*) ведет к падению сигнала.

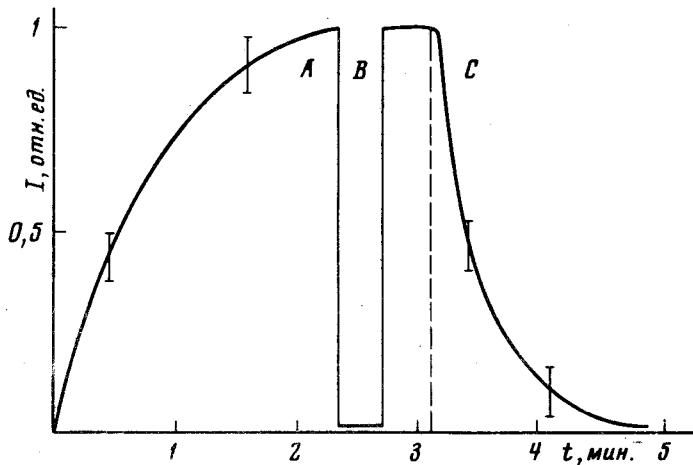


Рис. 1. Разгорание (*A*) и затухание (*B* и *C*) люминесценции кислорода с  $^3\Sigma_u^+$  уровня при возбуждении He – Ne и Cd-лазерами: *A* – работают оба лазера; *B* – перекрыт Cd-лазер; *C* – перекрыт только He – Ne лазер

3. Рассмотрим излучение с уровнями  $^1\Delta_g$ ,  $^1\Delta_g$  и  $^1\Sigma_g^+$ , сопровождающее первую ступень возбуждения. Из рис. 2 видно, что вибронные полосы бимолекулярного  $^1\Delta_g$ ,  $^1\Delta_g$  перехода частично перекрываются полосами  $^1\Sigma_g^+$ . Покажем, однако, что наблюдаемая люминесценция возникает в результате распада бимолекулярного уровня, а не при резонансном возбуждении в  $^1\Sigma_g^+$ . Возбуждение линией 6328 Å оказывается близко к энергии чисто электронного перехода  $^1\Delta_g$ ,  $^1\Delta_g$ , тогда как наиболее близко расположенный  $2' - 0$  ( $^1\Sigma_g^+$ ) вибронный переход имеет на 80  $\text{см}^{-1}$  большую энергию и не может возбуждаться. Прямое измерение спектра возбуждения для излучения 7636 Å показало полосу 6320 Å, соответствующую  $1' - 0$  ( $^1\Delta_g$ ,  $^1\Delta_g$ ) и не дало полос на месте вибронных переходов  $^1\Sigma_g^+$ .

4. Общая схема возникновения излучения с  $^3\Sigma_u^+$  уровня изображена на рис. 2. Она предполагает, что при распаде  $^1\Delta_g$ ,  $^1\Delta_g \rightarrow ^1\Sigma_g^+ + ^3\Sigma_g^-$  [7] создается некоторое число возбужденных до  $^1\Sigma_g^+$  молекул, которые далее возбуждаются до состояния  $^3\Sigma_u^+$ . Рассмотрим эту схему с точки зрения времен жизни промежуточных состояний (см. рис. 1). Кинетика нарастания сигнала на участке *A* зависит от интенсивности возбуждения. Включение возбуждения Cd-лазером (участок *B*) ведет к затуханию, соответствующему времени жизни  $^3\Sigma_u^+$ . Это время было измерено при прямом возбуждении в вибронных полосах  $^3\Sigma_u^+$  и равно  $\tau(^3\Sigma_u^+) = 10^{-4}$  сек. Участок *C* соответствует опустошению уровня  $^1\Sigma_g^+$  и затухание происходит

медленно ( $\tau \sim 30$  сек). Время жизни этого уровня, определенное по затуханию люминесценции (см. раздел 1) оказалось на порядок короче. По-видимому центры, участвующие в двухступенчатом поглощении, накапливаются на каком-то долгоживущем уровне вблизи  $^1\Sigma_g^+$ .

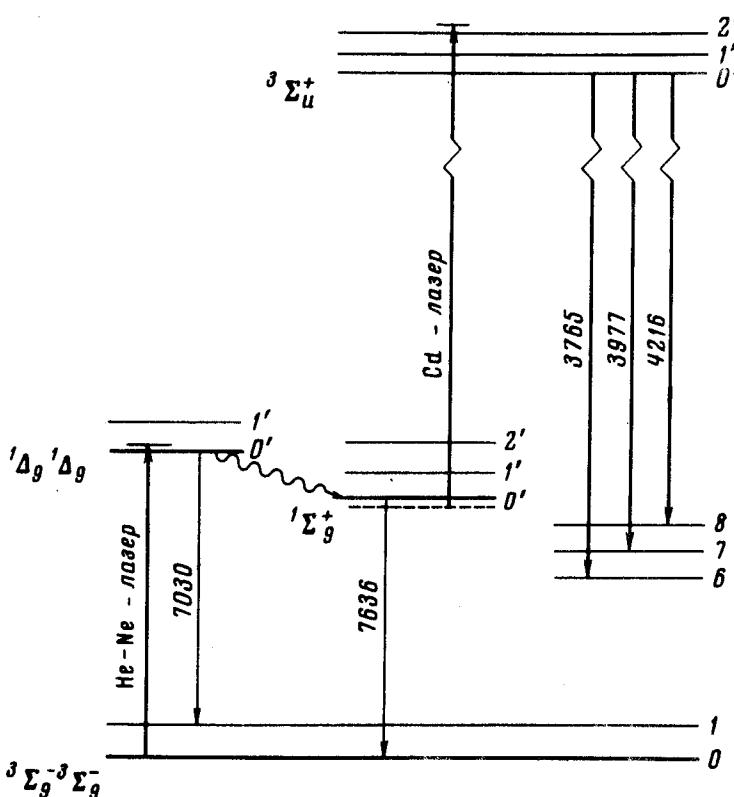


Рис. 2. Схема двухступенчатого возбуждения люминесценции парных молекул кислорода. Положение вибронных переходов дано в ангстремах. Штриховой линией отмечен предполагаемый долгоживущий подуровень состояния  $^1\Sigma_g^+$

В заключение отметим, что наблюдение двухступенчатого возбуждения молекул кислорода в кристалле  $O_2 - Ag$  решает дискуссию по вопросу о принадлежности триплетной структуры вибронных полос серии Герцберга переходам в парных или одиночных [8] молекулах кислорода в пользу парных молекул, а также позволяет определить вероятности распада бимолекулярных состояний.

Результаты работы не позволяют судить о степени искажения молекулярного уровня  $^3\Sigma_u^+$  в парном центре.

Поступила в редакцию  
5 мая 1975 г.  
После переработки  
18 июля 1975 г.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

## Литература

- [ 1 ] А.Ф.Прихолько, ЖЭТФ, 8, 671, 1938.
  - [ 2 ] Yu.G.Litvinenko, V.V.Eremenko, T.Y.Garber. Phys. Stat. Sol., 30, 49, 1968.
  - [ 3 ] А.Ф.Прихолько, В.А.Павлощук, Л.И.Шанский. УФЖ, 18, 490, 1973.
  - [ 4 ] И.Сильдос, А.Лыхмус, Л.Ребане. Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат., 21, 121, 1972; ibid. 21, 316, 1972.
  - [ 5 ] А.Ф.Прихолько, Л.А.Ребане, И.Р.Сильдос, О.С.Пахомова, Л.И.Шанский. Изв. АН СССР, 37, 871, 1973.
  - [ 6 ] И.Р.Сильдос. ФТТ, 16, 1168, 1974.
  - [ 7 ] A.U.Khan, M.Kasha. J.Amer. Chem. Soc., 92, 3293, 1970.
  - [ 8 ] I.N.Douglas, R.Grinter, A.J.Thomson. Mol. Phys., 28, 1377, 1974.
-