

## ОДНОРОДНЫЙ СПЕКТР КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ И ВРЕМЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ СИЛЬНОВОЗБУЖДЕННОЙ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

*В.Н.Баграташвили, С.И.Ионов, В.С.Летохов,  
В.Н.Лохман, Г.Н.Макаров, А.А.Стучебрюхов*

Впервые экспериментально измерен однородно уширенный лоренцовский спектр ИК поглощения многоатомной молекулы, колебательно перевозбужденной над границей диссоциации. Полуширине полученного спектра молекулы  $(CF_3)_3CI$  ( $\gamma = 9 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует время внутримолекулярной колебательной релаксации из возбуждаемой моды  $\tau_{IVR} \simeq 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ с.}$

В настоящее время большой интерес вызывает стохастические свойства колебательно-возбужденных многоатомных молекул <sup>1-4</sup>. Одним из проявлений стохастичности колебательного движения сильно возбужденных молекул является быстрая внутримолекулярная колебательная релаксация из возбуждаемой моды в остальные колебательные степени свободы молекулы. Динамика такой релаксации связана с формой спектра поглощения возбужденной моды молекулы. В простейшем случае экспериментального затухания избытка энергии в моде  $(\epsilon - \bar{\epsilon}) \sim \exp(-t/\tau)$  спектр поглощения должен иметь лоренцовскую форму с шириной  $1/\tau$ , если процессы чисто фазовой релаксации не дают существенного вклада.

В настоящей статье с помощью предлагаемого нового фотодиссоционного метода измерения ИК спектров многоатомных молекул, перевозбужденных над границей диссоциации, получен спектр поглощения молекулы  $(CF_3)_3CI$  с энергией  $E = 35000 \text{ см}^{-1}$ , существенно превышающей энергию диссоциации  $D = 19000 \text{ см}^{-1}$ . На основании измерений формы спектра дана оценка времени внутримолекулярной колебательной релаксации таких молекул  $\tau_{IVR} = 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ .

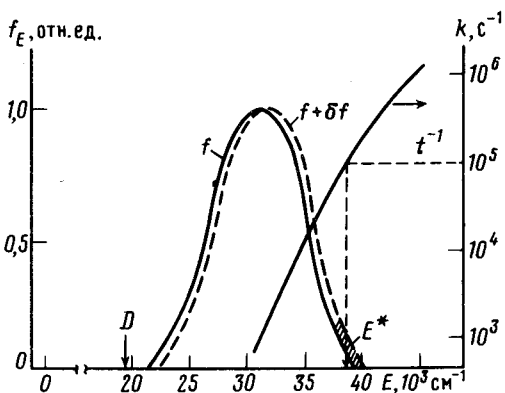


Рис. 1.  $f_E$  – начальное колебательное распределение высоковозбужденных молекул;  $f_E + \delta f_E$  – распределение после воздействия на молекулы пробного ИК импульса;  $k$  – скорость мономолекулярного распада  $(CF_3)_3CI$ , (по данным <sup>5</sup>). В заштрихованной области находятся молекулы, дающие вклад в увеличение выхода диссоциации  $\Delta\beta(t_0)$  под действием пробного ИК импульса

Используемый метод измерения иллюстрирует рис. 1. Пусть каким-либо способом быстро создано распределение сильно колебательно-возбужденных молекул  $f(E)$ . Молекулы, находящиеся выше границы диссоциации  $D$ , подвергаются мономолекулярному распаду со скоростью  $k(E)$ , которая очень резко зависит от запаса колебательной энергии молекулы  $E$ . В течение интервала времени  $t_0$  после возбуждения распадутся только молекулы с  $E \geq E^*$ , где энергия  $E^*$  определяется условием:  $t_0 k(E^*) \approx 1$ . Относительную долю этих распавшихся молекул обозначим через  $\beta$ . Подействуем теперь на колебательно-возбужденные молекулы коротким ( $\tau_{\text{имп}} \ll t_0$ ) пробным ИК лазерным импульсом с небольшой энергией, который способен только слегка деформировать колебательное распределение  $f(E)$  за счет линейного поглощения. В результате такого малого увеличения колебательной энергии, доля диссоциирующих молекул за тот же интервал времени возрастает до величины  $\beta + \Delta\beta$ . В линейном приближении по потоку пробного импульса добавка  $\Delta\beta$  обусловлена поглощением излучения молекулами с энергиями  $E$ , для которых выполняется условие  $t_0 k(E) \approx 1$ . Поскольку скорость распада  $k(E)$  быстро растет с энергией молекулы, интервал энергий  $\Delta E$  вокруг  $E^*$  оказывается очень узким (он заштрихован на рис. 1). Таким образом, добавка диссоциации  $\Delta\beta$  и сечение поглощения высоковозбужденных молекул  $\sigma_E$  из узкого интервала энергий оказываются связанными. При измерении спектра поглощения  $\sigma_E(\omega_2)$  таким способом удастся существенно подавить вклад неоднородного уширения за счет малой величины интервала энергий  $\Delta E$ .

Особенностью нашего эксперимента являлась высокочувствительная фотоионизационная диагностика диссоциации йодосодержащих молекул по продукту их распада – атому йода – в основном ( $^2P_{3/2}$ ) или возбужденном ( $^2P_{1/2}$ ) состоянии, которая подробно исследована

для  $(CF_3)_3Cl$  в 5. Отметим лишь некоторые модификации метода. Пусть к моменту времени  $t$  часть колебательно перевозбужденных молекул  $\beta$  продиссоциировала:  $(CF_3)_3Cl \xrightarrow{\beta} (CF_3)_3C + I(^2P_{3/2})$ . Подействуем теперь на нераспавшиеся молекулы (их доля равна  $1 - \beta$ ) УФ импульсом (рис. 2). В результате поглощения одного УФ кванта молекула переходит со связывающей на разрыхляющую молекулярную орбиталь и быстро распадается с образованием  $I^*(^2P_{1/2})$  с 95% выходом и  $I(^2P_{3/2})$  с 5% выходом. Плотность энергии УФ импульса в условиях нашего эксперимента соответствует более чем 10-кратному насыщению полосы фотодиссоциации молекул, так что обеспечивается практически полная УФ фотодиссоциация нераспавшихся колебательно-первозбужденных молекул. В этих условиях концентрация возбужденных атомов  $I^*(^2P_{1/2})$  пропорциональна концентрации нераспавшихся молекул:  $n(I^*) = 0,95(1 - \beta)n_0$ , а концентрация атомов в основном состоянии  $I(^2P_{3/2})$  связана с выходом ИК диссоциации колебательно-первозбужденных молекул:  $n(I) = [\beta + 0,05(1 - \beta)]n_0$ , где  $n_0$  — исходная концентрация молекул.

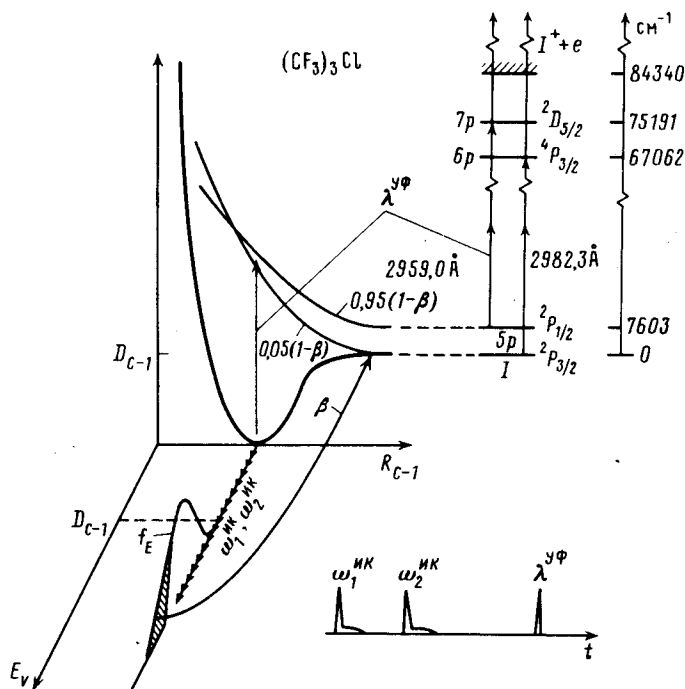


Рис. 2. Схема фотоионизационной диагностики молекул  $(CF_3)_3Cl$ , диссоциирующих через основное или возбужденные электронные состояния. Справа — схема трехфотонной резонансной фотоионизации атомов  $I$  в состояниях  $^2P_{3/2}$  или  $^2P_{1/2}$ . Внизу — последовательность лазерных ИК и УФ импульсов

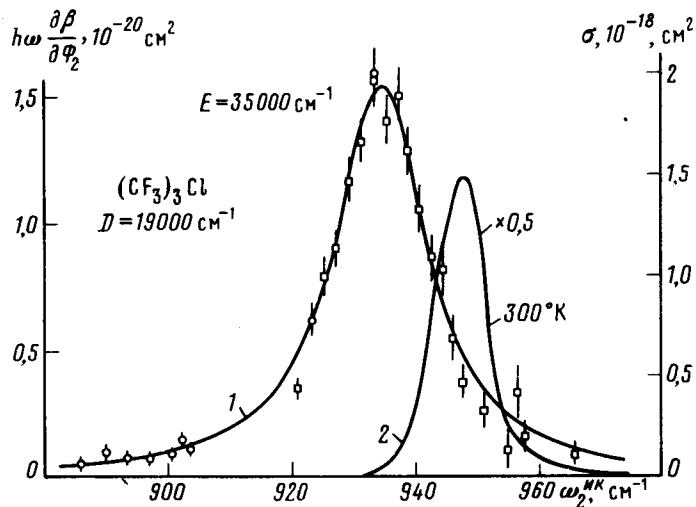


Рис. 3. Спектральная зависимость величины  $h\omega \frac{\partial \beta}{\partial \phi_2}$  от частоты пробного ИК импульса, которая пропорциональна сечению колебательных переходов молекулы  $\sigma_E(\omega_2)$  с энергией  $E = 35000 \text{ см}^{-1}$ . Справа показан спектр ИК поглощения молекул при  $T = 300 \text{ К}$

Концентрацию атомов в основном состоянии, связанную с выходом диссоциации колебательно-перевозбужденных молекул измеряли методом резонансной многофотонной ионизации (рис. 2). Для этих целей использовалась та же вторая гармоника излучения лазера на красителе, что и для фотолиза молекул. УФ излучение настраивалось на двухфотонный резонанс  $5p(^2P_{3/2}) - 6p(^4P_{3/2})$  ( $\lambda_1 = 2982,3 \text{ \AA}$ ) трехфотонной ионизации атома I.

Экспериментальная установка включала в себя: 1) вакуумную камеру с импульсным соплом в качестве источника молекул; 2) два импульсных  $\text{CO}_2$ -лазера атмосферного давления для приготовления колебательно-перевозбужденных молекул и зондирования их спектра ИК поглощения; 3) лазер на красителе, накачиваемый эксимерным  $\text{XeCl}$ -лазером; 4) система синхронизации лазеров и измерений; 5) система сбора и регистрации фотоионов.

На рис. 3 приведена зависимость величины  $h\omega \partial\beta / \partial\phi_2$  от частоты пробного ИК импульса, которая получена из экспериментальных зависимостей  $\beta(\phi_1, \phi_2)$ , где  $\beta$  — доля колебательно-перевозбужденных молекул, диссоциирующих в основном электронном состоянии;  $\phi_1$  и  $\phi_2$  — потоки энергии первого возбуждающего и второго пробного ИК импульсов, соответственно. Задержка между ИК накачкой ( $\phi_1$ ) и пробным ( $\phi_2$ ) ИК полем была равна 5 мкс; задержка между пробным ИК импульсом и УФ импульсом, осуществлявшим измерения выхода диссоциации, была равна  $t_0 = 10$  мкс. Измеренная величина  $\partial\beta / \partial\phi_2$  с точностью до константы равна  $\sigma_E$  — сечению ИК переходов молекул, энергия которых  $E \simeq E^*$  принадлежит заштрихованному на рис. 1 интервалу. Сплошная кривая (1) лоренцевая функция с полушириной  $\gamma = 9 \text{ см}^{-1}$ . Оценим  $E^*$  и ширину интервала  $\Delta E$  из условия  $t_0 k(E) \simeq 1$ . С помощью  $k(E)$ , полученной в <sup>5</sup> (см. также рис. 1), найдем, что в искомый интервал  $\Delta E$  входят молекулы с  $E \simeq 38000 \pm 2600 \text{ см}^{-1}$ . Точный расчет, который мы приведем в подробной статье, дает  $E = 35000 \pm 2500 \text{ см}^{-1}$ , что незначительно меньше приведенной оценки.

По величине красного ангармонического сдвига, измеренного спектра и по найденной полуширине интервала  $\Delta E = 2500 \text{ см}^{-1}$ , получим величину колебательного неоднородного уширения спектра, приведенного на рис. 3,  $\delta = 2 \text{ см}^{-1}$ , что существенно меньше  $\gamma$ . Вклад вращательного неоднородного уширения также пренебрежимо мал, так как при охлаждении молекул в вакуум  $T_{\text{вр}} \cong 20 \text{ К}$ . Таким образом, нами получен однородный спектр колебательных переходов высоковозбужденных молекул  $(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$ . Если считать, что внутримолекулярная фазовая релаксация <sup>6</sup> не вносит вклад в уширение спектра, то время релаксации энергии из возбуждаемой ИК активной моды ( $\nu_{21}$ ) равно  $\tau_{\text{IVR}} \simeq 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ .

#### Литература

1. Chirikov P.V. Phys. Rep., 1979, 52, 263.
2. Заславский Г.И. Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1983.
3. Летохов В.С., Макаров А.А. УФН, 1981, 134, 45.
4. Intramolecular Dynamics. Ed. by Jortner J. and Pullman B. N.Y. Reidel, 1982.
5. Баграташвили В.Н., Иоков С.И., Кузьмин М.В., Летохов В.С. ЖЭТФ, 1986, 91, 766.
6. Mukamel S., Islampour R. Chem. Phys. Lett., 1984, 108, 161.

Институт спектроскопии  
Академии наук СССР

Ученно-исследовательский центр  
по технологическим лазерам  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
2 октября 1986 г.