Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 3, с. 157 – 161 © 2010 г. 10 августа

Прямое наблюдение перераспределения колебательной энергии при резонансном возбуждении молекул $(CF_3)_2CCO$ фемтосекундным ИК лазерным излучением

В. О. Компанец[+], *В. Б. Лаптев*[+], *А. А. Макаров*[+∇], *С. В. Пигульский*[+], *Е. А. Рябов*[+1)], *С. В. Чекалин*[+]

[+] *Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия*

[∇] *Московский физико-технический институт (государственный университет) 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 11 июня 2010 г.

Исследована динамика многофотонного возбуждения молекул $(CF_3)_2CCO$ при резонансном воздействии на моду ν_1 колебания C=C=O-связи фемтосекундного ИК лазерного излучения. Показано, что имеет место мод-селективное возбуждение этого колебания вплоть до уровня с $v = 6$. Измерена кинетика последующего процесса внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии из моды ν_1. Определено характерное время этого процесса, которое составило 5 ± 0.3 пс.

1. Изучение внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии (intramolecular vibrational redistribution – IVR) в молекулах является одной из центральных тем в исследованиях по молекулярной динамике [1, 2]. В значительной мере интерес к изучению процесса IVR связан с разработкой методов лазерного инициирования и/или контроля направленных фотохимических реакций. Особый интерес представляет перспектива реализации селективных по связи (или группе связей) химических процессов в результате резонансного возбуждения выделенного колебания в молекуле. Один из наиболее эффективных методов колебательного возбуждения молекул основан на эффекте их многофотонного возбуждения резонансным ИК лазерным излучением (ИК МФВ). При МФВ молекулы выше границы диссоциации D_0 происходит ее распад, т.е. имеет место процесс ИК многофотонной диссоциации (ИК МФД) (подробнее об ИК МФВ и МФД см. [3 – 5]). Процесс ИК МФД отличается высокой степенью межмолекулярной, в том числе – изотопической [6], селективности. Вместе с тем многочисленные эксперименты, выполненные с лазерными импульсами микро- и наносекундного диапазона, показали, что *внутримолекулярная* (в том числе – модовая) селективность ИК МФВ отсутствует и последующая диссоциация молекул носит статистический характер. Объясняется это эффектом IVR, который препятствует реализации селективных по связи фотохимических процессов [1, 2]. Дело в том, что в процессе резонансного возбуждения выделенного колебания после превышения некоторой граничной величины $E_{\rm st}$ ($E_{\rm st}$ – так называемая граница стохастизации, см., например, [1]) запасенная в нем энергия равновесным образом перераспределяется по остальным колебаниям молекулы. Это приводит к потере модовой селективности возбуждения и, в конечном счете, к статистическому характеру протекания последующих реакций, в том числе – реакции диссоциации молекул. Величина $E_{\rm st}$ для небольших (5–7 атомов) молекул составляет $(4–7) \cdot 10^3\,$см$^{-1}$ [7]. Считается также, что характерное время IVR лежит в пико- и субпикосекундном диапазонах [2].

Создание лазеров фемтосекундного диапазона в ИК области спектра открыло принципиально новые возможности инициирования мод-селективных фотохимических превращений в молекулах при их селективном колебательном возбуждении и преодоления ограничений, налагаемых IVR. Так, в [8, 9] сообщалось о наблюдении нестатистического характера диссоциации молекул диазометана и карбонилов металлов в газовой фазе при ИК МФВ колебаний связей C=N=N и C=O соответственно фемтосекундными ИК лазерными импульсами. Использованные в [8, 9] молекулы в силу особенностей их химической связи имеют сравнительно низкие энергии диссоциации – 35–40 ккал/моль. Что касается более "прочных" ($D_0 > 50$ ккал/моль) молекул с ковалентным типом связи, осуществить их ИК МФД фемтосекундным излучением не удалось как при воздействии на обертонные [10], так и на фундаментальные колебания [11]. Это поставило задачу более детального исследования динамики ИК МФВ молекул фемтосекундным излучением и последующих внутримолекулярных процессов.

[1)] e-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

В проводившихся ранее экспериментах по ИК МФВ молекул $W(CO)_6$, растворенных в n-гексане, наблюдалось заселение резонансной моды T_{1u} колебаний C=O связей вплоть до уровня с $v > 5$ ($>10000\,см^{-1}$) [12]. Однако в этих условиях на внутримолекулярную динамику сильно влияет взаимодействие $W(CO)_6$ с молекулами растворителя, которое учесть крайне сложно [13]. Исследования IVR в *свободных* молекулах в газовой фазе ранее проводились с молекулами пропина $HC \equiv CH_3$ и его производными в пикосекундном диапазоне. ИК лазерное излучение накачки осуществляло возбуждение колебаний H−C≡ связи $\sim 3300\,см^{-1}$). Для зондирования возбужденных колебательных состояний использовались методики ИК поглощения или комбинационного рассеяния (см., соответственно, [14, 15] и ссылки в них). Измеренные характерные времена IVR в этих экспериментах составляли от десятков пикосекунд до 1 нс. Следует, однако, подчеркнуть, что в силу большого ангармонизма резонансных колебаний связи H−C≡, превышающего ширину спектра излучения накачки, состояния с $v > 1$ не возбуждались. Соответственно, уровень возбуждения этих молекул ограничивался энергией порядка $3300\,см^{-1}$.

В настоящей работе сообщается о прямом наблюдении селективного ИК возбуждения фемтосекундным излучением выделенного резонансного колебания в свободной молекуле (газовая фаза) вплоть до уровня с $v \approx 6$ и измерении кинетики последующего процесса IVR.

2. Эксперименты проводились с молекулой $(CF_3)_2CCO$, имеющей достаточно изолированное антисимметричное колебание C=C=O связи с частотой $\nu_1 = 2194\,см^{-1}$ [16]. Использовалась методика ИК накачки – ИК зондирования (IR pump – probe). Излучение фемтосекундного Ti:Sapphire-лазера ($\lambda = 800$ нм, длительность и энергия импульса 50 фс и 1.2 мДж, соответственно) использовалось для накачки параметрического преобразователя ИК диапазона TOPAS-C. Выходящее из преобразователя излучение с длиной волны ~ 5 мкм расщеплялось клином из CaF_2 на 3 пучка. Прошедшее через клин излучение, несущее основную долю энергии (94%), использовалось для формирования пучка накачки (pump). Отразившееся от двух граней клина излучение, содержащее по 3% от входной энергии в каждом пучке, использовалось для формирования пробного (probe) и опорного (reference) пучков. Пучки pump и probe фокусировались линзами и сводились под углом 5–6° так, чтобы каустика пробного пучка была вложена в каустику пучка накачки. Для этого пробный пучок фокусировался линзой с меньшим фокусным расстоянием, чем пучок накачки. Использовалась перпендикулярная ориентация поляризаций импульсов накачки и зондирования. На пересечении каустик располагалась газовая кювета с исследуемым газом (длина кюветы 4.8 мм, окна из CaF_2). На некотором расстоянии от пересечения каустик через кювету проходил опорный пучок. Прошедшие через кювету пробный и опорный пучки фокусировались на входную щель монохроматора MS2004. Выходящее из монохроматора излучение $I_{\rm probe}$ и $I_{\rm ref}$ регистрировалось двумя датчиками на основе HgCdTe. Наведенное поглощение определялось как $\Delta OD = \log_{10}((I_{\rm probe}/I_{\rm ref})_{\rm pump}/(I_{\rm probe}/I_{\rm ref})_{\rm gas})$, где индекс pump означает значение отношения $I_{\rm probe}/I_{\rm ref}$ в присутствии поля накачки, а индекс gas – в его отсутствие. Амплитуда и спектр сигнала ΔOD измерялись как функция задержки Δt между импульсами накачки и зондирования. Частота повторения фемтосекундных импульсов составляла 1 кГц, энергия в ИК импульсе накачки на длине волны 5 мкм – до 14 мкДж, длительность по полувысоте – 110 фс на выходе TOPAS-C и 310 фс внутри кюветы, спектральная ширина излучения – $240\,см^{-1}$, спектральная полоса пропускания монохроматора – $3\,см^{-1}$. Плотность потока энергии накачки внутри кюветы не превышала $\Phi_{\rm pump} = 80\,мДж/см^2$. Чтобы исключить возмущения, связанные с межмолекулярным взаимодействием, все измерения проводились в газовой фазе при давлении 10 торр. Давление было выбрано таким образом, чтобы на длине кюветы поглощалось не более половины энергии фемтосекундного излучения на частоте накачиваемой моды ν_1.

3. В основе используемой нами методики зондирования возбужденных колебательных состояний накачиваемой моды лежит измерение наведенного ИК поглощения. Известно, что для гармонического осциллятора сечение переходов между уровнями линейно растет с номером уровня – $\sigma_{v,v+1} = (v+1)\sigma_{0,1}$ (см., например, [17]). С хорошей точностью это выполняется и для ангармонического осциллятора. Поскольку величина поглощения при этом определяется *разностью* населенностей на соответствующих переходах, то легко показать, что проинтегрированное по всем уровням (соответственно и по спектру) значение поглощения не зависит от энергии, запасенной в зондируемой моде. Вместе с тем, наличие ангармонизма приводит к тому, что по мере возбуждения молекулы колебательный спектр может заметно меняться, сдвигаясь в красную сторону. Именно это обстоятельство было использовано в данной работе.

На рис.1 приведены спектры сигнала наведенного поглощения ΔOD при МФ возбуждении моды ν_1 в молекуле $(CF_3)_2CCO$, полученные при нескольких значениях задержки Δt. Там же для сравнения приведен спектр линейного поглощения этого колебания. Пик с положительными значениями ΔOD соответствует просветлению колебательно-вращательного перехода $v = 0 \to v = 1$. Отрицательные значения ΔOD соответствуют появлению поглощения на более высоко лежащих колебательных переходах моды ν_1. В частности, отрицательный пик на рис.1 соответствует переходу $v = 1 \to v = 2$. Его максимум для $\Delta t = 1.6$ пс сдвинут в длинноволновую область на $\Delta\nu_{\mathrm{sh}} \approx 22\,\text{см}^{-1}$. Такой сдвиг достаточно хорошо согласуется с оценкой величины ангармонического сдвига в моде ν_1 $\Delta\nu_{\mathrm{anh}} \approx 26\,\text{см}^{-1}$, определенной нами по положению первого обертона моды ν_1. По мере увеличения временной задержки Δt между импульсами накачки и зондирования интенсивность пиков в спектре уменьшается, а пик наведенного поглощения сдвигается в область более высоких частот. Мы полагаем, что уменьшение интенсивности спектра связано с уходом колебательной энергии из возбуждаемой моды ν_1 в другие моды молекулы в результате IVR. Смещение пика наведенного поглощения в сторону высоких частот является еще одним проявлением IVR, поскольку в процессе релаксации в результирующий ангармонический сдвиг, помимо ангармонизма возбужденной моды ν_1, начинают давать вклад межмодовые ангармонизмы, которые, как правило, имеют меньшую величину.

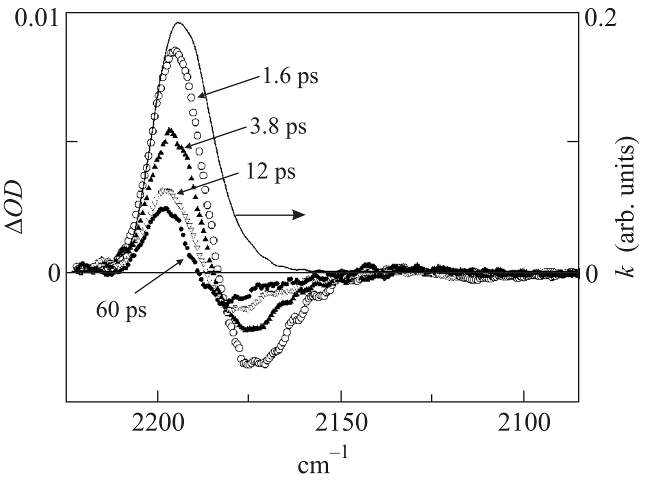

Рис.1. Спектральные зависимости сигнала наведенного поглощения ΔOD (символы) при разных временных задержках между импульсами накачки и зондирования. Давление $(CF_3)_2CCO$ – 10 торр, плотность энергии излучения накачки – 80 мДж/см^2. Сплошной кривой показан спектр линейного поглощения моды ν_1

Кинетические зависимости сигнала наведенного поглощения $\Delta OD(\Delta t)$ для трех частот зондирования, соответствующих колебательным переходам $v = 0 \to \to v = 1$, $v = 1 \to v = 2$ и $v = 2 \to v = 3$ (кривые *1*, *2* и *3*), приведены на рис.2. Поскольку при комнатной температуре ширина колебательно-вращательной полосы моды ν_1 составляет около $20\,\text{см}^{-1}$, то спектры переходов между возбужденными состояниями с $v \geq \geq 2$ не разрешаются, поэтому для идентификации их положения был выбран сдвиг частоты $24\,\text{см}^{-1}$, близкий по величине к измеренному нами ангармоническому сдвигу. Для всех кривых на рис.2 наблюдается экспоненциальный спад сигнала с последующим выходом на плато, которое простирается вплоть до нескольких сотен пикосекунд. Характерное время спада для всех трех кривых составило $\tau_{\mathrm{IVR}} = 5 \pm 0.3$ пс. Экспериментальная погрешность измерения ± 0.3 пс относится к кинетикам с высоким уровнем сигнала (кривые *1* и *2*). При определении характерного времени спада кинетик на более низких частотах погрешность измерения увеличивалась до $\pm 1{-}1.5$ пс. В пределах этой погрешности характерное время τ_{IVR} оставалось постоянным и равным 5 пс. Таким образом, наблюдаемый релаксационный процесс связан с

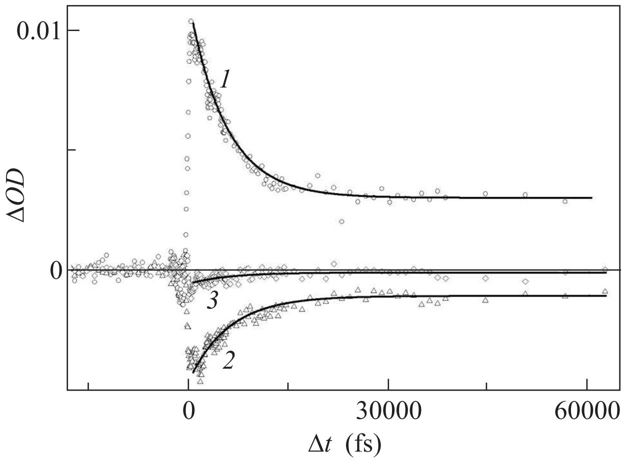

Рис.2. Зависимости сигнала наведенного поглощения ΔOD от времени задержки между импульсами накачки и зондирования Δt. Давление $(CF_3)_2CCO$ – 10 торр, плотность энергии излучения накачки – 80 мДж/см^2. Точки – эксперимент, сплошные кривые – аппроксимация спада экспоненциальной зависимостью с характерным временем 5 ± 0.3 пс. Частоты зондирования: кривая *1* – 2194 см$^{-1}$ (колебательный переход $v = 0 \to \to v = 1$), кривая *2* – 2170 см$^{-1}$ (колебательный переход $v = 1 \to v = 2$), кривая *3* – 2146 см$^{-1}$ (колебательный переход $v = 2 \to v = 3$)

IVR из возбужденных уровней резонансной колебательной моды ν_1 в другие моды молекулы. Дополнительным аргументом в пользу данного утверждения служит упоминавшийся выше сдвиг пика спектра наведенного поглощения в область высоких частот в процессе IVR.

После экспоненциального спада и выхода зависимостей на рис.2 на постоянный уровень, величина сигнала на частотах зондирования, соответствующих переходам $v = 0 \rightarrow v = 1$ и $v = 1 \rightarrow v = 2$ моды ν_1, остается весьма высокой – 20–30% от максимума. Подобное поведение релаксационных кривых наблюдалось и в экспериментах с молекулами пропина $HC \equiv CH_3$ и его производными [15]. Там было показано, что ненулевой стационар обусловлен сравнительно невысокой плотностью участвующих в IVR колебательно-вращательных состояний $\rho_{\rm eff}$ вблизи состояния, возбуждаемого лазерным импульсом. Более строго, остаточный уровень сигнала σ ("фактор разбавления") приближенно связан с временем $\tau_{\rm IVR}$ и величиной $\rho_{\rm eff}$ соотношением $\sigma \sim \tau_{\rm IVR}/\rho_{\rm eff}$ (точное соотношение приведено в [15]). Однако в нашем случае такое объяснение маловероятно, так как плотность состояний в молекуле $(CF_3)_2CCO$ того же порядка, что и в молекулах, исследованных в [15], а время IVR на два порядка короче, поэтому $\sigma \ll 1$. Во всяком случае, величина σ, обусловленная этим механизмом, не может составить десятки процентов, как следует из рис.2. Более вероятно, что ненулевой стационар – это результат распределения поглощенной энергии по всем модам молекулы. Действительно, межмодовые ангармонические сдвиги в результате увеличения энергии в модах молекулы (особенно низкочастотных) приводят к статистическому уширению полосы (см. работу [18]) и ее сдвигу, как целое, если сравнивать с формой полосы до возбуждения. Такое уширение приводит к появлению стационарного сигнала от "нагретых" молекул на использованных частотах зондирования, в том числе на нижних переходах. Наличие стационара и его уровень, в частности для перехода $v = 0 \rightarrow v = 1$, может также зависеть от доли возбужденных молекул и положения границы стохастизации $E_{\rm st}$, которая для данной молекулы неизвестна. Для более определенного вывода о причинах наблюдаемого поведения кинетических зависимостей (выход на плато) необходимы дальнейшие исследования.

Ангармонизм колебаний приводит к тому, что при возбуждении молекул происходит сдвиг спектра ИК поглощения в красную сторону. Это дает возможность, зная константу внутримодового ангармонизма, определить уровень возбуждения накачиваемой колебательной моды и характер энергетического распределения по уровням этой моды. Представленные на рис.1 данные демонстрируют такую деформацию ИК спектра моды ν_1. Вместе с тем точность этих измерений, выполненных методом прямого сканирования спектра, недостаточна для определения достигнутого уровня возбуждения молекул по этой моде. Поэтому для более точного измерения спектра ΔOD использовалась другая методика. С большим накоплением сигнала измерялись кинетические зависимости $\Delta OD(\Delta t)$ на разных частотах зондирования, аналогичные изображенным на рис.2. Затем зависимости $\Delta OD(\Delta t)$ использовались для построения спектра при выбранных временных задержках Δt. На рис.3 приведен полученный таким образом спектр для времени задержки $\Delta t = 1$ пс, когда влияние IVR можно считать еще незначительным ($\tau_{\rm IVR} = 5$ пс). Там же стрелками показано положение максимумов спектров последовательных переходов, рассчитанное на основании выбранного выше значения сдвига 24 см$^{-1}$. Видно, что имеет место селективное возбуждение достаточно высоких уровней моды ν_1 – вплоть до $\sim v \approx 6$. Приведенный спектр дает качественное представление о характере колебательного распределения в этой моде. Возбужденные молекулы в основном расположены на нижних уровнях $v = 1$ и $v = 2$. Затем, у распределения имеется достаточно длинный "хвост". С учетом линейного роста сечения поглощения с номером уров-

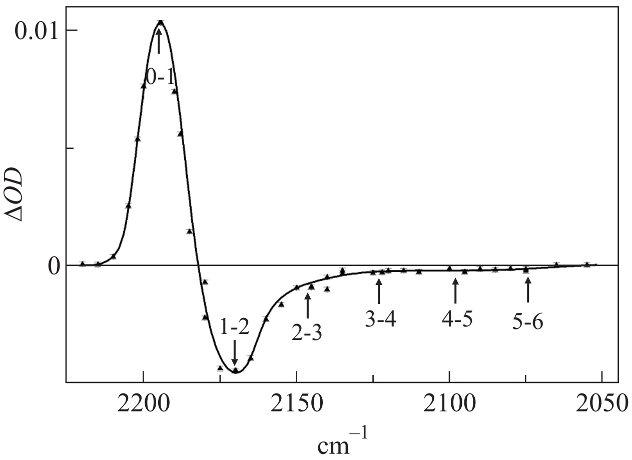

Рис.3. Спектральная зависимость сигнала наведенного поглощения ΔOD для временной задержки между импульсами накачки и зондирования 1 пс, измеренная по кинетикам $\Delta OD(\Delta t)$. Давление $(CF_3)_2CCO$ – 10 торр, плотность энергии излучения накачки – 80 мДж/см^2. Стрелками указаны положения соответствующих колебательных переходов

ня полученный вид спектра соответствует линейному или несколько более быстрому падению населенности уровней при $v \geq 3$. Более строгий теоретический анализ может дать количественную информацию о виде колебательного распределения, особенно если удастся повысить точность измерения на "хвосте" спектра. Отметим, что достигнутый при $\Phi_{\text{pump}} = 80$ мДж/см^2 уровень возбуждения соответствует энергии $E_v = 13070$ см$^{-1}$, что заметно меньше энергии диссоциации $(CF_3)_2CCO$ ($D_0 \approx 28000$ см$^{-1}$ [19]), поэтому при использованном значении Φ_{pump} диссоциации молекул происходить не должно. И действительно, даже при самых длительных экспозициях уменьшения концентрации газа в облучаемой кювете замечено не было.

4. Таким образом, в ходе проведенных исследований продемонстрирована мод-селективность многофотонного возбуждения выделенной связи в *свободной* молекуле при резонансе частоты колебания этой связи с ИК фемтосекундным излучением. В экспериментах с молекулой $(CF_3)_2CCO$ осуществлено селективное ИК МФ возбуждение колебания ν_1 связи C=C=O вплоть до уровня с $v = 6$. Получена информация о качественном виде колебательного распределения в этой моде. Показано, что вслед за возбуждением моды ν_1 имеет место процесс внутримолекулярного перераспределения энергии в другие моды молекулы. Определено характерное время IVR, которое составило $\tau_{\text{IVR}} = 5 \pm 0.3$ пс.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 08-02-00581 и # 09-02-00495).

---

1. V.S. Letokhov (Ed.), *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited States*, Adam Hilger, Bristol, 1989.
2. D.J. Nesbitt and R.W. Field, J. Phys. Chem. **100**, 12735 (1996).
3. В.С. Летохов, *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах*, М.: Наука, 1983.
4. V.N. Bagratashvili, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, and E.A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*; Harwood Acad. Publ.: Chur, 1985.
5. D.W. Lupo and M. Quack, Chem. Rev. **87**, 181 (1987).
6. Р.В. Амбарцумян, В.С. Летохов, Е.А. Рябов, Н.В. Чекалин, Письма в ЖЭТФ **20**, 597 (1974).
7. A.L. Malinovsky, E.A. Ryabov, and V.S. Letokhov, Chem. Phys. **139**, 229 (1989).
8. L. Windhorn, T. Witte, J.S. Yeston et al., Chem. Phys. Lett. **357**, 85 (2002).
9. L. Windhorn, J.S. Yeston, T. Witte et al., J. Chem. Phys. **119**, 641 (2003).
10. V.M. Apatin, V.O. Kompanets, V.B. Laptev et al., Chem. Phys. Lett. **414**, 76 (2005).
11. В.М. Апатин, В.О. Компанец, В.Б. Лаптев и др., Химическая Физика **26**, 18 (2007).
12. T. Witte, J.S. Yeston, M. Motzkus et al., Chem. Phys. Lett. **392**, 156, (2004).
13. M. Banno, S. Sato, K. Iwata, and H. Hamaguchi, Chem. Phys. Lett. **412**, 464 (2005).
14. H.S. Yoo, M.J. DeWitt, and B.H. Pate, J. Phys. Chem. A **108**, 1348 (2004).
15. А.Л. Малиновский, А.А. Макаров, Е.А. Рябов, ЖЭТФ **133**, 45 (2008).
16. F.A. Miller and F.E. Kiviat, Spectrochimica Acta A **25**, 1577 (1969).
17. J.A. Konigstein, *Introduction to the Theory of the Raman Effect*, Reidel: Dordrecht, 1972.
18. A.A. Makarov, I.Yu. Petrova, E.A. Ryabov, and V.S. Letokhov, J. Phys. Chem. A **102**, 1438 (1998).
19. V.B.Laptev, L.M.Tumanova, and E.A. Ryabov, Laser Chemistry **16**, 255 (1996).