

## БЫСТРАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ С-Н-СВЯЗИ В ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА

А.А.Костерев, А.Л.Малиновский, Е.А.Рябов

Институт спектроскопии АН СССР  
142092, г. Троицк, Московской обл.

Поступила в редакцию 14 июня 1991 г.

Обнаружена быстрая, менее чем за одно газокинетическое столкновение,  
 $V - V'$ -релаксация колебаний С - Н-связи в  $CF_3H$  и  $CF_2HCl$ .

1. Многочисленные исследования колебательного обмена в многоатомных молекулах (см. <sup>1-3</sup>) показывают, что константа скорости этого процесса  $k$  в зависимости от свойств сталкивающихся партнеров может меняться в пределах двух-трех порядков величины. Наиболее быстро при столкновении двух молекул происходит одноквантовый внутримодовый  $V - V$  обмен. Этот процесс резонансный, он имеет минимальный дефект энергии и может происходить всего лишь за несколько газокинетических столкновений. Так, константа скорости  $V - V$  обмена в моде  $\nu_3$   $CO_2$  составляет  $k_{V-V} = 4,38 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$  ( $\approx 2,5$  столкновения) <sup>1</sup>. Обмен квантами в моде  $\nu_3$  в  $CH_3F$  происходит приблизительно за три столкновения ( $k_{V-V} = 2,7 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ ) <sup>1</sup>. Это, по-видимому, одни из наиболее высоких значений  $k_{V-V}$ , измеренные для небольших молекул. Отметим, что скорость изменения населенности некоторых колебательных состояний в случае их вырождения может и превышать приведенные выше значения  $k_{V-V}$ , как это имеет место для моды  $\nu_3$   $SF_6$  <sup>4</sup>, тем не менее константа скорости элементарного акта остается примерно той же <sup>5</sup>. Передача энергии в другие моды молекулы -  $V - V'$  обмен имеет больший дефект энергии и может сопровождаться изменением чисел заполнения одновременно более чем в двух модах. Это приводит к тому, что  $V - V'$  обмен для данной молекулы идет значительно медленнее резонансного  $V - V$  обмена, требует десятка и более столкновений и как правило не превышает  $k_{V-V} < 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$  <sup>1-3</sup>, по крайней мере для небольших молекул, возбужденных ниже границы квазиконтинуума.

В данной работе мы сообщаем о первом наблюдении очень быстрой (меньше газокинетического столкновения)  $V - V'$  релаксации валентного колебания С-Н связи в другие моды молекулы, обнаруженной в экспериментах с  $CF_3H$  и  $CF_2HCl$ .

2. Молекулы  $CF_3H$  и  $CF_2HCl$  имеют по одному валентному колебанию С - Н-связи  $\nu_1$  с частотой  $3034,2 \text{ см}^{-1}$  и  $3021,3 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Возбуждение этих колебаний производилось с помощью пикосекундного параметрического генератора света (ППГС), частота излучения которого настраивалась на максимум полосы поглощения  $\nu_1$  соответствующей молекулы. Длительность импульса ППГС составляла  $\tau_n \approx 10^{-11} \text{ с}$ , ширина спектра излучения  $\Delta\nu \approx 30 \text{ см}^{-1}$ . Возбуждающий импульс фокусировался в кювету с газом соосно с зондирующим излучением, при этом в фокусе возбуждалось  $< 10\%$  молекул. Зондирование возбужденных состояний производилось с помощью спонтанного КР. Метод основан на линейной связи интегрального по состояниям зондируемой моды  $\nu_i$  антистоксова сигнала КР  $I_i^{AS}$  и среднего числа заполнения в этой моде  $\bar{n}_i$ ,  $I_i^{AS} \sim \bar{n}_i$ . Меняя задержку между

возбуждающим и зондирующим импульсом можно следить за изменением населенности зондируемой моды или ее отдельных уровней. Более подробно методика измерений и экспериментальная установка описана в <sup>6,7</sup>. В данной работе для зондирования использовался импульс  $2\omega$  Nd:YAG-лазера длительностью  $\tau_p = 5 \cdot 10^{-9}$  с. Задержка между импульсами  $\tau_d$  могла плавно меняться, флуктуации ее величины не превышали  $\pm 2 \cdot 10^{-9}$  с.

3. Результаты исследования кинетики колебательной релаксации моды  $\nu_1$   $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CF}_2\text{HCl}$  представлены на рисунке. Приведены значения антистоксова сигнала  $I_1^{AS}$  для различных значений  $p\tau_d$  ( $p$  - давление газа), при изменении  $\tau_d$  в пределах  $8 \div 30$  нс. В этих измерениях спектрально выделялся участок вблизи уровня  $\nu_1 = 1$ , поэтому и результаты на рисунке соответствуют кинетике изменения населенности состояний вблизи этого уровня. Отметим, что заметного возбуждения более высоких уровней ( $\nu_1 > 1$ ) ни ИК излучением, ни в ходе самой релаксации не наблюдалось.

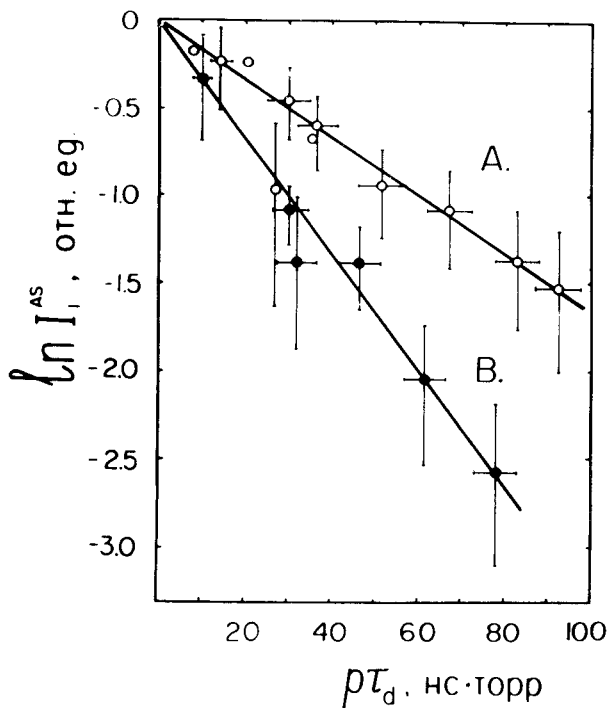


Рис. 1. Зависимость интенсивности антистоксова сигнала КР  $I_1^{AS} \sim n_1$  от  $p\tau_d$ .  
 А -  $\text{CF}_3\text{H}$  В -  $\text{CF}_2\text{HCl}$

Таким образом, приведенные на рисунке кривые отражают процесс передачи энергии из моды  $\nu_1$  в другие моды молекул  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CF}_2\text{HCl}$ . Кинетика этого процесса следует обычному экспоненциальному закону. Измеренное из наклона кривых значение постоянной времени релаксации равно:  $p\tau = 60_{-10}^{+20}$  нс·торр в  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $p\tau = 30_{-5}^{+10}$  нс·торр в  $\text{CF}_2\text{HCl}$ ; соответственно константа скорости составляет  $k_{V-V'} = (1,67 \pm 0,38) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$  и  $k_{V-V'} = (3,33 \pm 0,75) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ . Частота газокинетических столкновений в  $\text{CF}_3\text{H}$

равна  $Z = 1,1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$  и в  $\text{CF}_2\text{HCl}$   $Z = 1,28 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$  <sup>8</sup>. Таким образом, релаксация энергии из высокочастотной моды  $\nu_1$  в  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CF}_2\text{HCl}$  происходит всего за  $\approx 0,7$  и  $\approx 0,4$  газокинетического столкновения, соответственно.

4. Измеренные значения константы скорости релаксации моды  $\nu_1$  в  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CF}_2\text{HCl}$  более чем на порядок превышают самые большие из известных значений этого параметра для  $V - V'$  релаксации в небольших молекулах. Так, константа скорости передачи энергии из моды  $\nu_1$  в моды  $\nu_3$  в метане составляет  $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ , а релаксация этих C - H-колебаний в низкочастотные деформационные моды происходит с константой  $(0,28 \pm 0,06) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$  <sup>9</sup>. Отметим, что наши измерения этих констант в  $\text{CH}_4$  по описанной выше методике с точностью до ошибок измерений совпадают с данными <sup>9</sup>, что является дополнительным подтверждением достоверности измерений в  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CF}_2\text{HCl}$ .

Полученные в данной работе очень высокие значения констант релаксации для  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CF}_2\text{HCl}$  не находят своего объяснения в рамках существующих <sup>1-3</sup> теоретических моделей. Эти модели не учитывают существования ферми-резонансов между различными колебательными состояниями. В то же время эти резонансы становятся весьма существенными при возбуждении высокочастотных колебаний, таких как C - H-связь. Так, в ИК спектре колебания  $\nu_1$   $\text{CF}_3\text{H}$  в диапазоне  $\pm 30 \text{ см}^{-1}$  наблюдается шесть дополнительных переходов, которые объясняются наличием сильного ферми-резонансного взаимодействия колебания  $\nu_1$  с другими модами <sup>10</sup>. В молекуле  $\text{CF}_2\text{HCl}$  наблюдается по крайней мере один сильный резонанс  $\nu_1 \approx \nu_2 + \nu_7 + \nu_9$  <sup>11</sup>. Наличие сильных резонансов для высокочастотных колебаний в  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CF}_2\text{HCl}$  отличает эти молекулы от  $\text{CH}_4$ , и именно это, на наш взгляд, определяет столь сильное различие в константах релаксации. Отметим, что константа скорости  $V - V'$  релаксации нижних уровней колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_8$  (частота  $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ ) в  $\text{CF}_2\text{HCl}$ , которые не имеют близких резонансов с другими модами, составляет  $k_{V-V'} = (0,7 \pm 0,2) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$  <sup>6</sup>, что почти в 50 раз меньше измеренной нами константы для моды  $\nu_1$  в этой же молекуле.

Известно (см., например <sup>7</sup>), что ферми-резонансы обеспечивают перемешивание нормальных мод и существование внутримолекулярной колебательной релаксации в молекулах, возбужденных выше некоторой граничной энергии. Величина этой энергии, определенная для ряда пяти-, семиатомных молекул, составляет  $(5 \div 8) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  <sup>7</sup>. Однако и ниже этих энергий роль ферми-резонансов должна быть весьма значительна. В частности, они могут обеспечить быстрое перераспределение энергии в переходном комплексе, создаваемом в момент столкновения двух молекул.

Мы полагаем, что обнаруженный нами быстрый (менее, чем за одно столкновение)  $V - V'$  обмен при возбуждении достаточно высоких колебательных состояний носит более общий характер и не ограничивается только  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CF}_2\text{HCl}$ . Важную роль в этом процессе должны играть ферми-резонансы, учет этого обстоятельства, на наш взгляд, позволит количественно объяснить наблюдаемый эффект.

Авторы благодарят Макарова А.А. за плодотворные дискуссии.

## Литература

1. Yardley J.T. "Introduction to Molecular Energy Transfer", 1980, Academic Press, New York.
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.А. Химические процессы в газах, М.: Наука, 1981.
3. Gordon R.J. Comments on Atomic and Molecular Physics, part D, 1988, XXI, N3, 123.
4. Алимпов С.С., Зикрин Б.О., Хольц Л. и др. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38, 349.

5. Смирнов В.В. Известия АН СССР, сер.физ., 1989, 53, 1562.
  6. Doljikov V.S., Doljikov Yu.S., Letokhov V.S. et al. Chemical Physics, 1986, 102, 155.
  7. Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул, под. ред. В.С.Летохова, М.: Наука, 1990.
  8. Amme R., Legvold S. J. Chem. Phys., 1959, 30, 163.
  9. Hess P., Kung A.H., Moore C.B. J. Chem Phys., 1980, 72, 5525.
  10. Dübal H.-R., Quack M. Chem Phys. Lett., 1981, 80, 439.
  11. Brown A., Mc Kean D.C., Duncan J.L. Spectrochimica Acta, 1988, 44 A, 553.
-