

ИК ФРАГМЕНТАЦИЯ КЛАСТЕРОВ МОЛЕКУЛЫ  $C_2H_5Cl$ 

В.М.Акулин, В.Д.Вурдов, Н.В.Карлов,  
Д.Г.Месропян, А.М.Прохоров, А.Л.Сабиров, Э.М.Хохлов

Экспериментально исследована эволюция спектра ИК-поглощения при переходе газ-конденсированное состояние в процессе кластеризации молекул  $C_2H_5Cl$ . Получены спектральные зависимости сечений ИК-поглощения и распада димеров и тримеров этой молекулы в газодинамически охлажденном сверхзвуковом молекулярном пучке. Измерены времена внутрикластерной релаксации молекулярных колебаний  $\nu_9$  и  $\nu_8$  в димерах и тримерах этой молекулы.

В работе сообщается о наблюдении спектра ИК-лазерной диссоциации димеров и тримеров молекулы  $C_2H_5Cl$  в области линейного поглощения газовой и жидкой фазы этого вещества. Многофотонное поглощение молекулы  $C_2H_5Cl$  изучалось ранее <sup>1</sup>.

Основными компонентами экспериментальной установки <sup>2</sup> являются время-пролетный масс-спектрометр <sup>3</sup>, ТЕА- $CO_2$  лазер, аппаратура контроля частоты и энергии лазерного излучения и временных параметров измерительного цикла системы. Дополнительно используются импульсный источник сверхзвуковой молекулярной струи ( $\tau_{имп} \approx 300$  мкс), блок скиммеров, формирующий в зоне ионного источника молекулярный пучок с сечением  $4 \times 15$  мм, трехканальная КАМАК-система регистрации заряда в заданном масс-пике и энергетический фильтр ионного пучка, позволяющий реализовать измерения методом задерживающего потенциала <sup>4</sup>, а также стробировать детектор по времени выбранного масс-пакета.

Измерительный цикл системы включал в себя стадии формирования импульсного молекулярного пучка, его поперечного облучения и масс-спектрального анализа облученной зоны. Статистический набор данных состоял из 20 измерительных циклов.

Давления в ресивере и ионном источнике составляли, соответственно, 500 торр и  $10^{-7}$  торр. Число Маха, температура и скорость пучка составляли  $M \approx 11$ ,  $T \approx 30$  К,  $V \approx 560$  м/с. При этом в молекулярном пучке шириной, равной 4 мм наблюдается конденсация, соответствующая появлению димеров и тримеров, сконцентрированных в осевой плоскости пучка с шириной профиля равной 1 мм. Указанная область пучка и является объектом, из которого были получены спектральные данные по сечениям распада кластеров.

Процедура получения сечений распада димеров и тримеров  $C_2H_5Cl$  заключалась в следующем. Экспериментально измерялась зависимость доли непродиссоциировавших кластеров ( $Q_{л}/Q_0$ ) от плотности энергии излучения  $\Phi_{л}$  на каждой линии  $CO_2$  лазера. Некоторые из этих зависимостей, соответствующие центру и крылу поглощения кластеров в "красной" (газ,  $\nu_9$ ) и "голубой" (жидкость,  $\nu_8$ ) области спектра линейного поглощения  $C_2H_5Cl$  приведены на

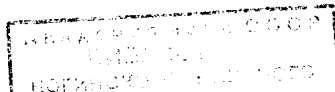


рис. 1. В случае линейного поглощения лазерного излучения логарифм этой величины должен быть пропорционален энергии лазерного импульса. Поэтому сечения распада кластеров определялись по наклону прямых, проведенных методом наименьших квадратов через точки зависимости  $\ln(Q_0/Q_n)$  от  $\Phi_n$ . Как видно из рис. 1, некоторые из полученных зависимостей имеют

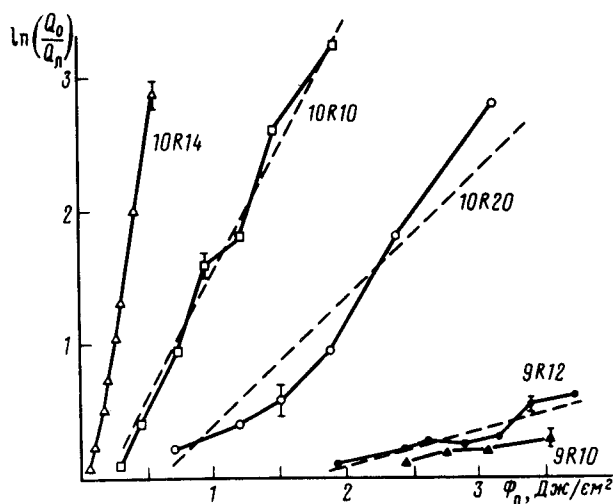


Рис. 1. Зависимости доли нераспавшихся димеров  $Q_0/Q_n$  от плотности энергии  $\Phi_n$  лазерного излучения для некоторых линий  $\text{CO}_2$  лазера в координатах  $\ln(Q_0/Q_n)$ .  $\Phi$ :  $\square$  — 10R10,  $\triangle$  — 10R14,  $\circ$  — 10R20,  $\bullet$  — 9R12,  $\blacktriangle$  — 9R10

ют точки не ложающиеся на проведенные прямые даже с учетом статистики измерений. Если исключить возможность долговременных аппаратурных флуктуаций, не учитываемых в статистической обработке результатов измерений, то объяснение этого явления заключается в следующем. В спектре линейного поглощения кластера в границах широкого лоренцевского контура могут существовать узкие пички, обусловленные долгоживущими состояниями кластера. Их спектральное положение может меняться в сильном поле за счет квадратичного штарк-эффекта. Перемещаясь относительно лазерной линии при изменении интенсивности поля, они могут вызывать наблюдаемые изменения сечения. Линейная аппроксимация зависимости  $\ln(Q_0/Q_n) \sim \Phi_n$  устраняет влияние такого эффекта. Отметим также отклонение прямых от начала координат, обусловленное, по-видимому, увеличением заряда в масс-пиках димера и тримера в области малых  $\Phi_n$ , в которой распад незначительного количества  $n$ -меров превалирует над диссоциацией  $M_2$  и  $M_3$ .

На рис. 2 приведены сечения распада кластеров  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_3$  в зависимости от частоты лазерного поля. Ширина спектра определяется самым коротким временем релаксации — временем внутрикластерной релаксации энергии возбужденной моды. В отличие от авторов работы [5] мы считаем, что ширина полученного спектра несет в себе информацию о характерном времени именно этого процесса, а не о времени преддиссоциации кластера, которое может быть существенно более длинным. Эти времена для димеров  $\tau_d$  составляют  $1,4 \cdot 10^{-12}$  и  $1,8 \cdot 10^{-12}$  с, соответственно в областях  $\nu_9$  и  $\nu_8$ . Аналогично для тримеров время  $\tau_t$  составляет  $2 \cdot 10^{-12}$  и  $1,7 \cdot 10^{-12}$  с. Как видно из рисунка увеличение числа молекул  $n$  в кластере сопровождается сдвигом резонансного поглощения в длинноволновую область и увеличением  $\sigma \sim n$ . Эволюция частотных зависимостей в области, соответствующей дипольно слабо активной моде  $\nu_8$  молекулы иллюстрирует формирование спектра дипольного поглощения в процессе кластеризации молекул газа за счет изменения симметрии объекта.

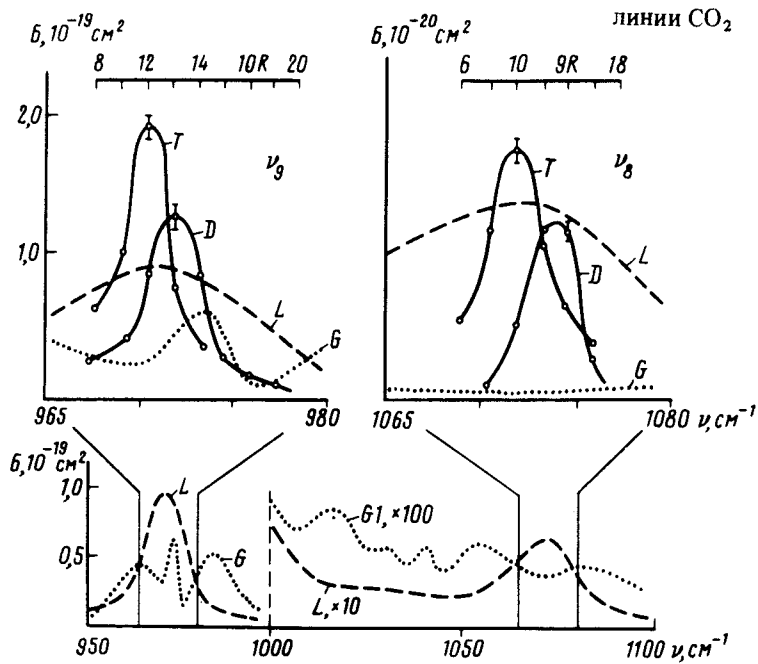


Рис. 2. Спектральные зависимости сечения распада димера  $D$  и тримера  $T$  в полосах  $\nu_9$  и  $\nu_8$ .  $L$  – данные <sup>6</sup> по линейному поглощению в жидкой фазе для толщины слоя  $\Delta = 60$  мк и  $\Delta = 200$  мк.  $G1$  – то же для газовой фазы в условиях  $P = 525$  торр,  $\Delta = 69$  см;  $G$  – спектр поглощения газовой фазы в условиях  $P = 30$  торр,  $\Delta = 10$  см

В заключение авторы выражают признательность В.Г.Щебелину и Б.Н.Козлову за помощь в отладке аппаратуры и полезные обсуждения, а также М.Г.Езерницкой за проведение фурье-спектрального анализа вещества.

#### Литература

1. Акулин В.М. и др. Хим. физ., 1987, 6, 310.
2. Акулин В.М. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 92.
3. Иванов М.А., и др. ЖЭТФ, 1983, 53, 2039.
4. Fox E. Rev. Sci. Instrum. , 1955, 26, 1101.
5. Casassa M.P. et al. J. Chem. Phys., 1981, 24, 5044.
6. Daash L.W. et al. J. Chem. Phys., 1954, 22, 1293.

Институт общей физики Академии наук СССР  
 Московский физико-технический институт

Поступила в редакцию  
 7 сентября 1989 г.