

НАБЛЮДЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРЕДИССОЦИИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО ПЕРЕВОЗБУЖДЕННОЙ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

В.Н.Баграташвили, В.Н.Буримов, Л.Е.Деев, Ю.А.Кудрявцев,
М.В.Кузьмин, В.С.Летохов, А.П.Свиридов

Сообщается о первом наблюдении на примере $(CF_3)_3CJ$ электронной преддиссоциации многоатомной молекулы, происходящей вследствие ее ИК многофотонного перевозбуждения выше границы диссоциации в основном электронном состоянии и за счет перемешивания реального колебательного континуума основного состояния с неустойчивым возбужденным электронным состоянием.

Известно, что если колебательная энергия молекулы E превышает энергию диссоциации D , то молекула способна к спонтанному распаду на фрагменты. Скорость многомолекулярного распада — K в полуклассическом приближении¹ описывается выражением

$$K(E) = \mathcal{K} \left(\frac{E - D + E_0^A}{E + E_0^M} \right)^{s-1}, \quad (1)$$

где s — число колебательных степеней свободы молекулы; E_0^M и E_0^A — энергии нулевых колебаний соответственно молекулы и активированного комплекса; \mathcal{K} — частотный фактор, равный по порядку величины частоте молекулярных колебаний — $10^{13} - 10^{14} \text{ сек}^{-1}$. Очевидно, что скорость распада накладывает ограничение на максимально возможную величину перевозбуждения молекулы над границей диссоциации ($E_{max} - D$) при заданной скорости ее колебательного возбуждения — ω_0 . При ИК многофотонном (МФ) возбуждении многоатомной молекулы легко обеспечить скорость возбуждения $\omega_0 = 10^8 - 10^9 \text{ сек}^{-1}$. Вследствие быстрого роста скорости распада $k(E)$ величина ($E_{max} - D$) может быть оценена из соотношения:

$$\omega_0 \approx k(E_{max}). \quad (2)$$

Сравним теперь величины ($E_{max} - D$) для двух различных молекул — CF_3J и $(CF_3)_3CJ$. В случае CF_3J ($s = 9$) оценка (2) дает ($E_{max} - D$) $\approx 0,1 D$, т.е. перевозбуждение над границей диссоциации невелико ($\sim 2000 \text{ см}^{-1}$). В то же время для молекулы $(CF_3)_3CJ$ ($s = 36$) величина ($E_{max} - D$) $\approx D$, т.е. возможно значительное перевозбуждение молекулы.

При столь сильном перевозбуждении колебательная энергия молекулы $(CF_3)_3CJ$ $E \approx 40000 \text{ см}^{-1}$ превышает энергетическую границу ее первого электронного терма ($E_0^* \approx 28000 \text{ см}^{-1}$), который является неустойчивым. Мы предположили, что в этом случае вследствие неадиабатической связи между электронным и колебательным движениями ИК МФ перевозбуждение молекулы $(CF_3)_3CJ$ может привести к ее электронной преддиссоциации. Известно, что при УФ фотолизе многих иодидов и в частности $(CF_3)_3CJ$ значительная доля атома иода образуется в возбужденном состоянии (${}^2P_{1/2}$)³. Поэтому, если эффект преддиссоциации колебательно перевозбужденных молекул $(CF_3)_3CJ$ действительно имеет место, то и при ИК МФ диссоциации должен образовываться $J^*({}^2P_{1/2})$ люминесцирующий на $\lambda = 1,315 \text{ мкм}$ (рис. 1, б). В то же время диссоциация молекулы в пределах основного электронного состояния приводит к образованию атома иода в основном состоянии (${}^2P_{3/2}$).

Прямым экспериментальным подтверждением эффекта преддиссоциации колебательно перевозбужденных молекул явилось наблюдение ИК люминесценции атомарного иода на переходе ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ ($\lambda = 1,315 \text{ мкм}$), при облучении молекул $(CF_3)_3CJ$ излучением CO_2 -лазера с длительностью импульса $\tau = 1 \text{ мксек}$ и частотой $\nu = 949,48 \text{ см}^{-1}$. Зависимость интенсивности ИК люминесценции от плотности энергии лазерного излучения Φ при давлении $(CF_3)_3CJ$ $P = 1 \text{ тор}$ приведена на рис. 2. Регистрация сигнала ИК люминесценции проводилась с помощью фотоприемника из PbS. Для абсолютной калибровки интенсивности сигнала ИК люминесценции возбужденных атомов иода осуществлялся УФ фотолиз молекул $(CF_3)_3CJ$ излучением эксимерного лазера на $XeCl$ ($\lambda = 308 \text{ нм}$) при той же геометрии об-

лучения и сбора света, что и при ИК МФ фотолизе. Затем по известной величине квантового выхода атомов $J^* - \eta^{УФ}$ определялась абсолютная чувствительность схемы регистрации. Независимо определялся выход ИК МФ диссоциации молекул $(CF_3)_3CJ - \beta$. Измерения показали, что при $\Phi = 5 \text{ Дж/см}^2, \beta = 1$; при этом не менее 10% атомов иода образуется в состоянии $^2P_{1/2}$. Таким образом, квантовый выход образования атомов J^* при ИК МФ перевозбуждении $(CF_3)_3CJ$ импульсами CO_2 -лазера с $\Phi = 5 \text{ Дж/см}^2 - \eta^{ИК} \geq 0,1$. Для сравнения отметим, что при УФ фотолизе этих молекул на $\lambda = 308 \text{ нм}$ $\eta^{УФ} \approx 0,3^3$.

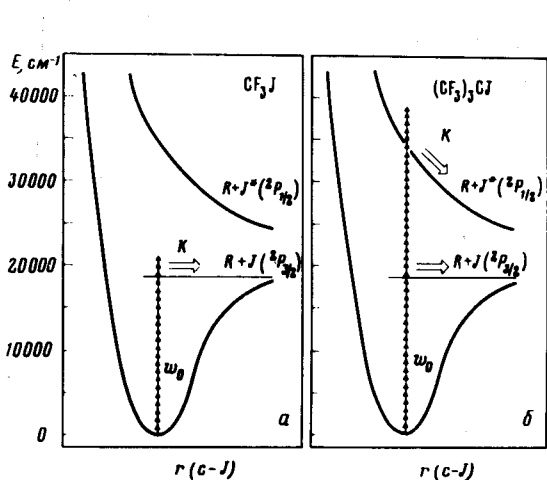


Рис. 1

Рис.1. Каналы мономолекулярного распада молекул CF_3J (а) и $(CF_3)_3CJ$ (б)

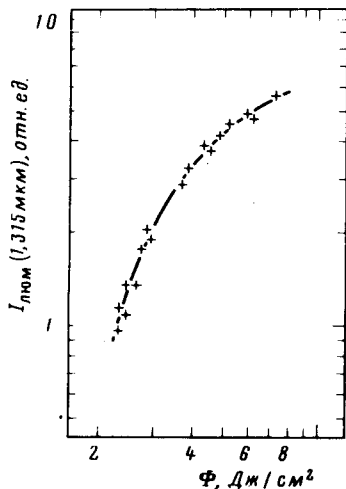


Рис. 2

Рис.2. Зависимость интенсивности люминесценции J^* ($\lambda = 1,315 \text{ мкм}$) от плотности энергии лазерного излучения: $P = 1 \text{ тор}, \tau = 1 \text{ мсек}, \nu = 949,48 \text{ см}^{-1}$

Кроме детектирования атомов J^* по ИК люминесценции, они также регистрировались по видимой люминесценции электронно-возбужденных молекул иода на $\lambda \approx 580 \text{ нм}$, образуемых в результате вторичной химической реакции:



Измерения временных характеристик этой люминесценции показали, что они полностью идентичны аналогичным характеристикам при УФ фотолизе⁴.

Сопоставление данных о поглощенной энергии ИК излучения ϵ^- и выходе диссоциации β позволяет сделать вывод о значительном ИК МФ перевозбуждении молекулы $(CF_3)_3CJ$. В то же время для более простой молекулы CF_3J , как показали прямые измерения⁵ и приведенные выше оценки, перевозбуждение незначительно. Мы также, на уровне чувствительности нашего приемника, не смогли заметить сигнала ИК люминесценции на $\lambda = 1,315 \text{ мкм}$ от молекул CF_3J при Φ до 8 Дж/см^2 и $P = 1 \text{ тор}$. Отметим, что для CF_3J $\beta = 1$ при $\Phi \geq 4 \text{ Дж/см}^2$. Все это позволяет сделать вывод, что преддиссоциация молекулы $(CF_3)_3CJ$ является прямым следствием ее сильного колебательного перевозбуждения, которое в молекуле с достаточно большим числом атомов возможно благодаря малой скорости мономолекулярного распада из основного электронного состояния.

В заключение отметим, что рассмотренные выше процессы в колебательно перевозбужденных многоатомных молекулах могут возникать не только при возбуждении мощным ИК излучением, но, по-видимому, при любом достаточно быстром колебательном разогреве, например, в электрическом разряде или за счет быстрой экзотермической реакции.

Авторы благодарны за помощь Н.В.Жулиной, Д.Н.Никогосяну и В.С.Шайдурову.

Литература

1. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
2. *Баграташвили В.Н., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А.* Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле. М.: ВИНТИ, 1980.
3. *Правилон А.М.* Квантовая электроника, 1981, 8, 1397.
4. *Ершов Л.С., Залесский В.Ю., Соколов В.Н.* Квантовая электроника, 1978, 5, 863.
5. *Баграташвили В.Н., Должиков В.С., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А., Тяхт В.В.* ЖЭТФ, 1979, 76, 18.

Научно-исследовательский Центр
по технологическим лазерам
Академии наук СССР
Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
30 декабря 1981 г.