

**ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ
КОЛЕБАТЕЛЬНО ПЕРЕВОЗБУЖДЕННЫХ НАД ГРАНИЦЕЙ ДИССОЦИАЦИИ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
В ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ЛАЗЕРНОМ И МОЛЕКУЛЯРНОМ ПУЧКАХ**

В.Л.Апатин, Г.Н.Макаров

Предложен метод и приводятся первые результаты по измерению времени жизни колебательно перевозбужденных над границей диссоциации импульсом CO_2 -лазера молекул $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$ в пучке. Получена информация о динамике возбуждения уровней выше границы диссоциации.

1. Важными вопросами, связанными с ИК многофотонным возбуждением и диссоциацией многоатомных молекул ¹ являются вопросы о внутримолекулярном перераспределении энергии колебательного возбуждения и о динамике мономолекулярного распада. Наиболее прямым способом экспериментального изучения внутримолекулярного перераспределения энергии при мономолекулярном распаде является измерение распределения времен жизни $P(\tau)$ системы моноэнергетично возбужденных молекул ². Хотя накачиваемые ИК лазерным излучением молекулы возбуждаются не моноэнергетично, а при этом формируется колебательное распределение, имеющее определенную ширину, тем не менее изучение $P(\tau)$ может прояснить вопросы о внутримолекулярном перераспределении энергии и о распределении полной внутренней энергии возбужденных молекул, а также о динамике возбуждения уровней над границей диссоциации. В ³ было изучено $P(\tau)$ ИК многофотонно возбужденных молекулярных ионов SF_5^+ при диссоциации их на $\text{SF}_4^+ + \text{F}$. В предположении, что поведение молекул является статистическим, из экспериментально измеренного $P(\tau)$ было определено распределение внутренней энергии перевозбужденных ионов SF_5^+ и было показано, что оно отличается от равновесного.

В данной работе описан метод и приводятся первые результаты по измерению времени жизни колебательно перевозбужденных над границей диссоциации нейтральных многоатомных молекул. Эксперименты проводились с молекулой $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$. Согласно статистической теории ⁴ она даже при значительном перевозбуждении над границей диссоциации имеет довольно большое время жизни ($\cong 10^{-5} - 10^{-2}$ с) ⁵, которое можно измерить в молекулярном пучке с помощью времяпролетного метода. Эта молекула имеет сильную полосу поглощения в области генерации CO_2 -лазера ⁶ и слабую энергию связи $\text{C} - \text{Br}$ ($\lesssim 24000 \text{ см}^{-1}$ ⁵), поэтому эффективно диссоциирует при умеренных плотностях энергии возбуждения.

2. Экспериментальная установка подробно описана в ⁷. Суть метода состоит в следующем. Молекулы пучка в точке x_1 пересечения с лазерным лучом возбуждаются импульсом лазера. Колебательно перевозбужденные молекулы в соответствии с $P(\tau)$ будут диссоциировать, и поэтому суммарная колебательная энергия E_k молекул пучка будет убывать со временем t или с расстоянием $x - x_1$ ($t = (x - x_1)/v$, v – скорость молекул). Измеряя E_k на различных расстояниях $(x - x_1)$ от зоны возбуждения, можно получить время жизни перевозбужденных молекул.

В экспериментах импульсный молекулярный пучок $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$ в смеси с Ar и He в соотношении 1:1:10, соответственно (суммарное давление в сопле было 2,5 атм), на расстоянии $x_1 = 6$ см от сопла возбуждался импульсом CO_2 -лазера ($E \lesssim 1,5$ Дж, линия $P(10)$ 10,6 мкм полосы, размеры пятна в области пересечения были $6 \times 7 \text{ мм}^2$). Измерялась энергия молекул пучка на различных расстояниях от точки x_1 как без возбуждения, так и при возбуждении их лазерным импульсом. В качестве детектора использовался быстродействующий ($\cong 3 - 5$ мкс) пироэлектрический приемник (ПЭП) ($4 \times 4 \text{ мм}^2$), который мог перемещаться вдоль оси пучка.

Индукцированный колебательно возбужденными молекулами (КВМ) сигнал с ПЭП пропорционален величине $S^* \sim n^*(x) \nu E_{\Pi}$, где $n^*(x)$ — плотность числа (КВМ) на поверхности приемника, E_{Π} — поглощенная молекулой энергия из лазерного импульса, ($E_{\Pi} = E_{\kappa}$). При малых плотностях энергии возбуждения Φ , когда молекулы не диссоциируют ($E_{\kappa} < E_{\text{д}}$, $E_{\text{д}}$ — энергия диссоциации), сигнал S^* (как и сигнал от невозбужденных молекул) убывает с расстоянием при $x \gg d_0$ ($d_0 = 0,75$ мм — диаметр отверстия сопла) из-за расходимости пучка (уменьшения $n(x)$) как $1/x^2$, и при $x > x_1$ $n^*(x) = n^*(x_1)/(x_1/x)^2 = n^*(x_1, x)$. С увеличением Φ , когда молекулы возбуждаются выше границы диссоциации ($E_{\kappa} > E_{\text{д}}$) и начинают диссоциировать, $n^*(x)$ в каждой точке $x > x_1$ будет зависеть также от времени жизни колебательно перевозбужденных молекул, т.е.

$$n^*(x) = n^*(x_1, x) \left[1 - \int_{E_{\text{д}}}^{\infty} \rho(E) dE + f(\tau) \int_{E_{\text{д}}}^{\infty} \rho(E) dE \right],$$

где $\int_{E_{\text{д}}}^{\infty} \rho(E) dE$ — доля перевозбужденных над границей диссоциации молекул, а $f(\tau)$ — функция, описывающая мономолекулярный распад перевозбужденных молекул. Таким образом, изменение E_{κ} вдоль оси пучка ($E_{\kappa} \sim n^*(x)$) описывается функцией $f(\tau)$.

Следует отметить, что поскольку часть колебательной энергии молекул после диссоциации уносится образующимися фрагментами⁸, при попадании их на детектор также будет индуцироваться сигнал, который может повлиять на результаты измерений. Однако, из-за того, что угловая расходимость образующихся фрагментов значительно больше расходимости молекулярного пучка, вероятность их попадания на детектор может быть существенно уменьшена за счет диафрагмирования молекулярного пучка непосредственно перед детектором с помощью скиммеров.

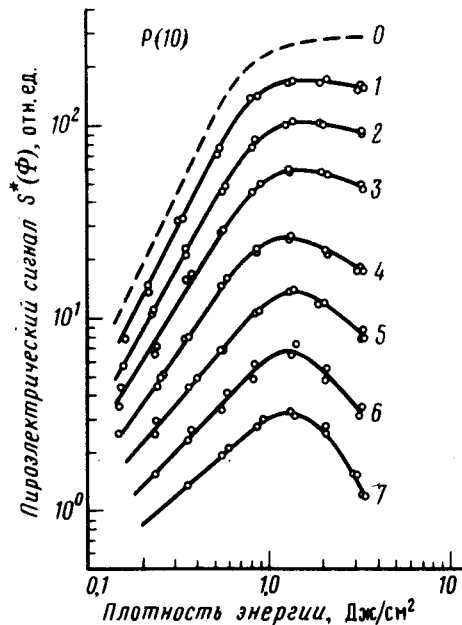


Рис.1. Зависимости $S^*(\Phi)$ на расстояниях $x - x_1; i = 0$ (0), 1,4 (1), 2,5 (2), 3,7 (3), 5,7 (4), 7,7 (5), 9,7 (6) и 11,7 (7) см от точки пересечения лазерного и молекулярного пучков

3. На рис.1 приведены зависимости сигнала S^* , индуцированного колебательно возбужденными молекулами $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$, от плотности энергии Φ , полученные на различных расстояниях ($x - x_1$) от зоны возбуждения. Видно, что с увеличением расстояния характер зависимостей $S^*(\Phi)$ существенно меняется: наклон их уменьшается, а величина спада при $\Phi > 1$ Дж/см² увеличивается. Это связано с диссоциацией все большей части КВМ за время пролета до детектора по мере увеличения расстояния ($x - x_1$). Пунктиром на рис.1 показана за-

висимость $S^*(\Phi)$, которая получена путем аппроксимации до точки $x = x_1$ зависимостей $S^*(x - x_1)$, полученных из экспериментальных результатов при различных фиксированных значениях Φ . Если не существует другой канал распада возбужденных молекул (например, через возбужденное электронное состояние ⁹), эта кривая представляет собой зависимость поглощенной энергии $E_{\text{п}}$ и от Φ .

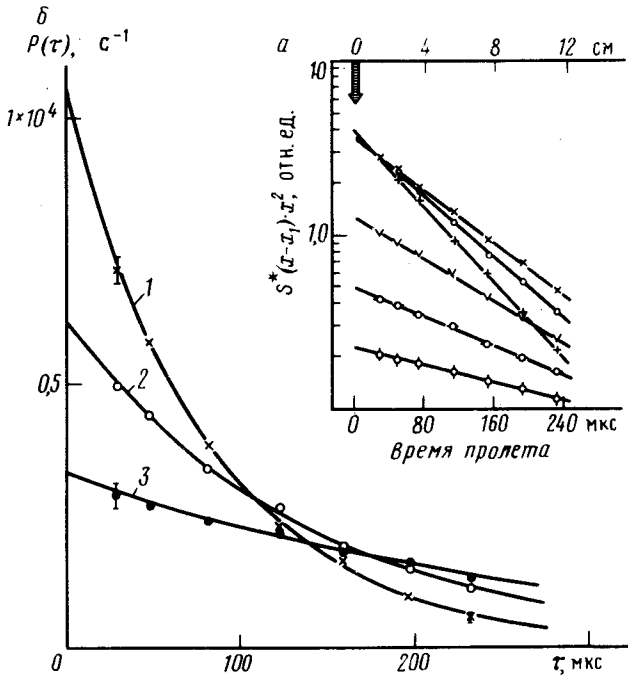


Рис.2. а – Зависимости $S^*(x - x_1) x^2$ при $\Phi = 0,2$ (\circ), $0,3$ (∇), $0,5$ (\triangle), $1,0$ (\times), $2,0$ (\bullet) и $3,0$ ($+$) Дж/см^2 . б – Распределения времен жизни $P(\tau) = k_a \exp(-k_a \tau)$ с $k_a = 1,05 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ (1), $k_a = 6,4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (2) и $k_a = 3,4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (3) и прономмированные на соответствующие константы скорости зависимости $S^*(x-x_1)x^2$ при $\Phi = 3,0$ (1), $0,5$ (2) и $0,2$ (3) Дж/см^2

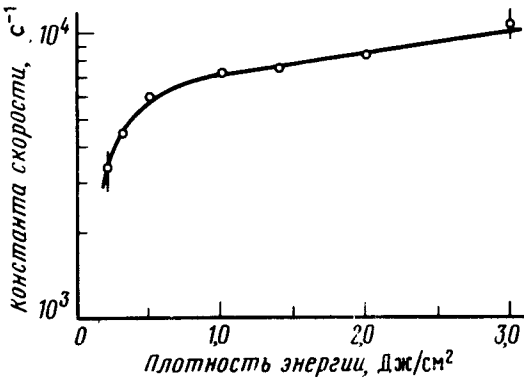


Рис.3. Зависимость константы скорости мономолекулярного распада $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$ от плотности энергии возбуждения

Из данных, приведенных на рис.1, можно получить зависимости $S^*(x - x_1) x^2$, т.е. вид функции $f(\tau)$ при различных Φ , прономмировав сигналы $S^*(\Phi, x - x_1)$ на величину $1/x^2$. Такие зависимости приведены на рис.2, а. Они имеют экспоненциальный характер. А на рис.2, б экспериментальные зависимости при $\Phi = 3,0$ (1), $0,5$ (2) и $0,2$ (3) Дж/см^2 , прономмированные на соответствующие константы скорости, приведены вместе с кривыми распределения времен жизни $P(\tau) = k_a \exp(-k_a \tau)$ ($P(\tau)$ – вероятность для молекулы иметь время жизни τ , k_a – константа скорости мономолекулярного распада) для трех значений константы скорости: $k_a = 1,05 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ (1), $k_a = 6,2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (2) и $k_a = 3,4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (3). Видно, что

экспериментальные точки хорошо ложатся на указанные кривые $P(\tau)$. При $\Phi = 2,0$ и $1,4$ Дж/см² экспериментальные результаты хорошо аппроксимируются кривыми $P(\tau)$ с $k_a = 8,2 \cdot 10^3$ с⁻¹ и $7,2 \cdot 10^3$ с⁻¹, соответственно. Отметим, что при накачке на линии $P(10)$ 10,6 мкм полосы лазера $(CF_3)_3CBr$ эффективно диссоциирует уже при $\Phi \cong 0,2$ Дж/см².

На рис.3 приведена зависимость k_a от плотности энергии возбуждения. Видно, что лишь при $\Phi < 1,0$ Дж/см² k_a быстро растет с увеличением Φ , в то время как при больших значениях Φ k_a изменяется мало. Это, по-видимому, связано с тем, что при увеличении Φ в области $\Phi > 1,0$ Дж/см² средний уровень колебательного возбуждения молекул над границей диссоциации растет слабо. Это хорошо согласуется с результатом, приведенным на рис.1: поглощенная энергия (сигнал $S^*(\Phi)$ в точке $x = x_1$) при $\Phi > 1,0$ Дж/см² также практически выходит на насыщение. Аналогичные зависимости $E_{II}(\Phi)$ наблюдались нами и в случае возбуждения $(CF_3)_3CBr$ в кювете при комнатной температуре. Медленный рост (или насыщение) E_{II} при $\Phi > 1,0$ Дж/см² объясняется уменьшением сечения поглощения возбужденных молекул на частоте накачки из-за смещения спектра их поглощения в красную сторону за счет ангармонизма.

Авторы выражают благодарность В.С.Летохову за поддержку и интерес к работе, В.Н.Баграташвили, А.А.Макарову, Е.А.Рябову и А.А.Пурецкому за плодотворное обсуждение результатов.

Литература

1. Баграташвили В.Н., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А. Многофотонные процессы в молекулах в ИК лазерном поле. М.: ВИНТИ, 1981,
2. Bunker D.L., Hase W.L. J. Chem. Phys., 1973, 59, 4621.
3. v. Hellfeld A., Arndt B., Feldman D., Fournier P., Welge K.H. Appl. Phys., 1980, 21, 9.
4. Robinson P.J., Holbrook K.A. Unimolecular reactions (Wiley, New York, 1972).
5. Bagratashvili V.N., Burimov V.N., Kuzmin M.V., Letokhov V.S., Sviridov A.P. Laser Chem., 1983, 1, 133.
6. Bürger H., Pawelke G. Spectrochim. Acta, 1979, 35A, 553.
7. Апатин В.М., Макаров Г.Н. ЖЭТФ, 1983, 84, 15.
8. Sudbo Aa.S., Schulz P.A., Grant E.R., Shen Y.R., Lee Y.T. J.Chem. Phys. , 1979, 70, 912.
9. Баграташвили В.Н., Буримов В.Н., Деев Л.Е., Кудрявцев Ю.А., Кузьмин М.В., Летохов В.С., Свиридов А.П. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 155.