

## СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ $\text{CCl}_4$ В МОЩНОМ ИК ПОЛЕ

Б.И.Васильев, Н.А.Вишняков, В.Т.Палочкин,  
А.Э.Грасюк, А.П.Дядькин, А.К.Жигалкин,  
В.А.Ковалевский, В.Н.Косинов, А.Н.Ораевский,  
А.Н.Суханов, Н.Ф.Стародубцев

Экспериментально показано, что энергия, необходимая для возбуждения ИК полем молекулы  $\text{CCl}_4$  до границы диссоциации зависит от возбуждаемого типа колебаний.

В настоящее время при исследовании химических реакций, стимулируемых лазерным излучением остается открытым вопрос осуществления реакции по одной или группе избранных связей путем возбуждения соответствующих типов колебаний при многофотонном поглощении квантов ИК излучения. Данная работа посвящена экспериментальному сравнению эффективности активации молекулы при воздействии полем на различные колебательные моды.

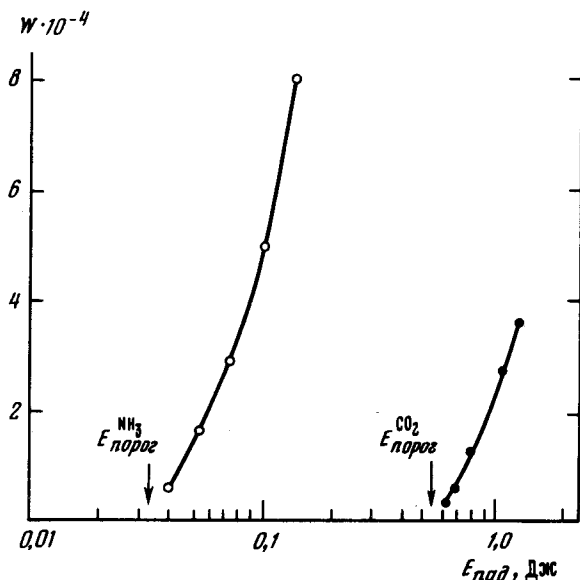


Рис. 1. Зависимость степени диссоциации молекулы  $\text{CCl}_4$  —  $w$  от величины лазерной энергии, падающей на кювету

Многофотонная диссоциация этой молекулы достаточно хорошо изучена [1, 2]. В нашей работе проведено экспериментальное сравнение средних величин энергии, поглощенной молекулой  $\text{CCl}_4$ , при возбуждении основного  $\nu_3$  и составного  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$  колебаний до уровня диссоциации. Воздействие на составное колебание  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 = 980 \text{ см}^{-1}$  осуществлялось излучением  $\text{CO}_2$ -лазера (линия  $P(26)$  полоса  $00^\circ 1 - 02^\circ 0$ ).

Импульс излучения  $\text{CO}_2$ -лазера имел обычную форму, характерную для ТЕА лазеров, с полной длительностью, не превышающей 3 мксек. Основное колебание  $\nu_3 = 794 \text{ см}^{-1}$  (трехкратное вырожденное деформационное колебание) возбуждалось импульсом  $\text{NH}_3$ -лазера ( $\nu = 771 \text{ см}^{-1}$ ), длительность которого по основанию составляла 1,5 мксек. Временные формы излучения обоих лазеров качественно совпадали. Облучаемая кювета была изготовлена из нержавеющей трубки длиной 10 см и диаметром 10 мм. Полный объем кюветы равен  $14 \text{ см}^3$ . Давление газа в опытах составляло 0,5 мм рт. ст. Излучение используемого лазера фокусировалось внутрь кюветы посредством линзы с фокусным расстоянием 10 см. Величина поглощенной энергии измерялась оптоакустическим приемником. Конструкция приемника позволяла проводить измерения непосредственно в фокальной области линзы.

Для сравнения величины поглощенной энергии при возбуждении различных типов колебаний молекулы  $\text{CCl}_4$  необходимо обеспечить одинаковый уровень возбуждения. Это условие выполнялось следующим образом<sup>1)</sup>. Выбирая интенсивность возбуждающего поля такой, чтобы молекула достигала порога диссоциации, мы создаем одинаковый уровень возбуждения молекулы. На рис. 1 представлена зависимость степени диссоциации молекул  $\text{CCl}_4$   $w = n^{-1} \ln(N_0/N)$  от величины энергии, падающей на кювету ( $n$  — число облучающих импульсов,  $N_0$  — полное число частиц до облучения,  $N$  — число облучения). Отметим, что величина плотности "пороговой" энергии составила  $1,2 \text{ Дж/см}^2$  при возбуждении моды  $\nu_3$  и  $120 \text{ Дж/см}^2$  при возбуждении составного колебания. Эти результаты согласуются с данными работ [1, 2].

Нами были проведены опыты по определению доли захватываемых частиц  $q$  по методу двухчастотного насыщения выхода диссоциации. В отличие от работы [4], где в качестве второго источника излучения использовался  $\text{CO}_2$ -лазер, в наших опытах применялся эксимерный  $\text{XeCl}$ -лазер. Измеренная величина  $q$  как для  $\text{CO}_2$ , так и для  $\text{NH}_3$ -лазера, возбуждающих различные типы колебаний, оказалась близкой к 1.

Излучение с энергией кванта используемого нами  $\text{XeCl}$ -лазера может захватить частицы, находящиеся всего лишь на  $4...6$  ИК квантов ниже уровня диссоциации. Это означает, что основная доля возбуждаемых ИК полем частиц распределена вблизи уровня диссоциации, т. е. является "горячей". Отметим, что наличие перестраиваемого УФ лазера позволяет произвести экспериментальное измерение колебательной функции распределения возбужденных частиц.

На рис. 2 приведена зависимость среднего числа квантов, поглощенных молекулой  $\text{CCl}_4$ , от величины ИК энергии, падающей на кювету. Видно, что при возбуждении моды  $\nu_3$  до уровня диссоциации молекула поглощает вдвое больше ИК квантов, чем при возбуждении составного колебания.

Неэквивалентное поступление энергии в молекулу может говорить о наличии процессов, конкурирующих с реакцией мономолекулярного распада:  $V - T$ ,  $V - R$ ,  $V - V$ ,  $V - V'$  релаксации, обратные безызду-

<sup>1)</sup> Известно, что для молекулы  $\text{CCl}_4$  энергия разрыва связи  $\text{C} - \text{Cl}$  составляет  $73,2 \text{ ккал/моль}$ , а энергия отрыва молекулы  $\text{Cl}_2$  равна  $106,6 \text{ ккал/моль}$  [3].

чательные переходы [5]. А это может привести к различию энергозатрат на формирование функции распределения частиц при возбуждении различных типов колебаний. Возможное объяснение полученного результата также можно искать в следующем. При многофотонном возбуждении амплитуда колебаний одной из связей C—Cl достигает критического увеличения и происходит разрыв этой связи [6, 7]. В составное колебание, возбуждаемое CO<sub>2</sub>-лазером, входит валентное симметричное колебание  $\nu_1$  по связи C—Cl, тогда как мода  $\nu_2$ , возбуждаемая NH<sub>3</sub>-лазером, входит в колебание этой связи с меньшим весом. Поэтому составное колебание  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$  является более эффективным при возбуждении молекулы до уровня диссоциации.

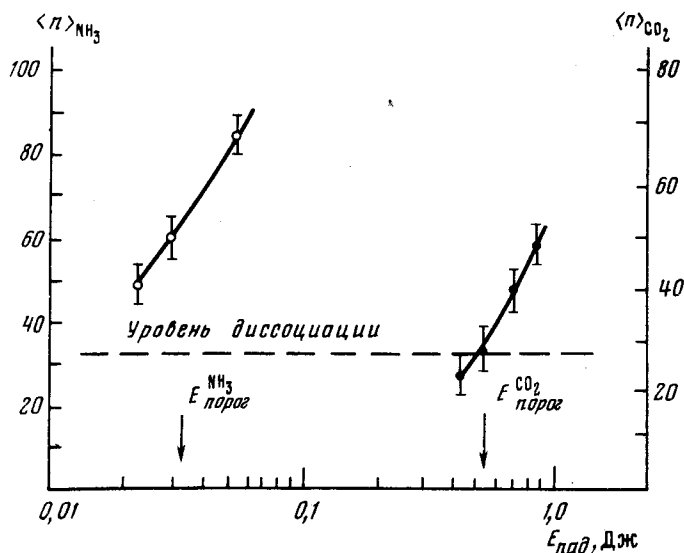


Рис. 2. Зависимость среднего числа квантов ИК излучения, поглощенных молекулой CCl<sub>4</sub>, от величины энергии, падающей на кювету

Таким образом, экспериментально показано, что энергия, необходимая для возбуждения молекулы до границы диссоциации, существенно зависит от возбуждаемого типа колебаний. Этот факт наряду с необходимостью смещения длины волны лазерного излучения в "Красную сторону" относительно полосы линейного поглощения [8], по-видимому, является принципиально важным условием увеличения квантового выхода продуктов реакции, возбуждаемой интенсивным ИК-полем.

## Литература

- [1] R.V.Ambartzumian, Yu. A.Gorokhov, V.S.Letokhov, G.N.Makarov, A.A.Puretzki. *Phys. Lett.*, 56A, 183, 1976.
- [2] Р.В.Амбарцумян, Б.И.Васильев, А.З.Грасюк, А.П.Дядькин, В.С.Летохов, Н.П.Фурзиков. *Квантовая электроника*, 5, 1791, 1978.
- [3] Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., изд. Наука, 1974.
- [4] Р.В.Амбарцумян, Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий. *Письма в ЖЭТФ*, 28, 246, 1978.
- [5] Р.В.Амбарцумян, Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий. *Письма в ЖЭТФ*, 28, 696, 1978.
- [6] N.G.Basov, A.V.Pankratov, A.N.Oraevsky. In *Chemical and biochemical application of lasers*, 1, 203, 1974.
- [7] П.Робинсон, К.Холбрук. *Мономолекулярные реакции*. М., изд. Мир, 1975.
- [8] Н.Г.Басов, В.Т.Галочкин, В.П.Картышов, А.Г.Ляпин, И.М.Мазурин, А.Н.Ораевский, Н.Ф.Стародубцев. *ЖЭТФ*, 72, 918, 1977.
-