

Диссоциация молекул CF_2HCl интенсивным излучением фемтосекундного лазера в ближней ИК области

В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Б. Лаптев, Ю. А. Матвеев, Е. А. Рябов¹⁾, С. В. Чекалин, В. С. Летохов

Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 9 июня 2004 г.

Обнаружен распад молекул CF_2HCl при их облучении интенсивными импульсами фемтосекундного излучения ($\lambda = 1.8 \mu\text{м}$) вблизи резонанса с частотой обертоновых переходов колебания С–Н-связи. Показано, что продукты этого распада существенно отличаются от продуктов диссоциации CF_2HCl из основного и возбужденного электронных состояний под действием ИК и УФ наносекундных импульсов.

PACS: 33.80.–b, 82.50.Fv

1. Идеи использовать лазерное излучение для инициирования и последующего контроля фотоиндуцированных процессов в атомах и молекулах появились практически сразу после создания лазеров. Речь, в первую очередь, шла о реализации селективных процессов. В случае молекул возможны два типа селективности – *межмолекулярная* и *внутримолекулярная*. В первом случае имеется в виду возможность селективного воздействия (диссоциации, ионизации и т.д.) на молекулы выделенного сорта в их смеси, в том числе смеси различных изотопмеров. Во втором случае подразумевается осуществление процессов, селективных по выделенной молекулярной связи/группе связей.

Был предложен и реализован ряд методов достижения межмолекулярной селективности (см. [1, 2]). В своем большинстве они основаны на резонансном одно- или многофотонном возбуждении колебательных состояний импульсным ИК излучением в пределах основного электронного терма. Последующие реакции могут происходить при переводе колебательно-возбужденных молекул в следующие электронные состояния с помощью второго импульса УФ излучения. Развитие этого подхода получило в дальнейшем название “vibrationally mediated photodissociation” (см. [3, 4]). В многоатомных молекулах при резонансе достаточно интенсивного ИК излучения с одним из молекулярных колебаний возможна диссоциация этих молекул под действием только ИК излучения – в результате процесса ИК многофотонного возбуждения (ИК МФВ и МФД) (подробнее см. [5–7]). Изотопически-селективная ИК МФД [8] лежит в основе одного из наиболее эффективных методов лазерного разделения изотопов, ко-

торый в настоящее время доведен до промышленной реализации [9].

Вместе с тем возможность достижения *внутримолекулярной* селективности, в частности – селективного разрыва выделенной связи (группы связей), долго оставалась нереализованной. Связано это с принципиальным ограничением, налагаемым внутримолекулярным колебательным перераспределением (IVR) (см., например, [4, 6]), которое приводит к стохастизации колебательного движения, начиная с некоторой энергии E_{st} , и, тем самым, к потере модовой селективности возбуждения. Величина E_{st} для небольших многоатомных молекул составляет $(4–7) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [10]. Характерное время IVR лежит в субпикосекундном диапазоне [4]. В результате, ИК МФ диссоциация молекул при их колебательном возбуждении под действием импульсов длительностью $10^{-7}–10^{-9}$ с всегда носит статистический характер – распад происходит по самой слабой связи независимо от того, какое из колебаний возбуждалось изначально. Создание лазеров фемтосекундной длительности в ИК диапазоне открыло принципиальную возможность преодоления ограничений, налагаемых IVR. Был предложен ряд подходов к реализации мод-селективного возбуждения, включая контроль динамики протекания самих реакций [11–13]. В недавних работах [14, 15] сообщается о наблюдении нестатистического характера диссоциации ряда молекул в результате их ИК МФВ через одно из фундаментальных колебаний.

2. В настоящей работе сообщается о диссоциации молекул CF_2HCl под действием фемтосекундных импульсов излучения в ближней ИК области. В молекуле CF_2HCl имеется валентное колебание С–Н-связи ν_1 , частота которого составляет 3021.3 см^{-1} [16]. Частота излучения фемтосекундного источника

¹⁾e-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

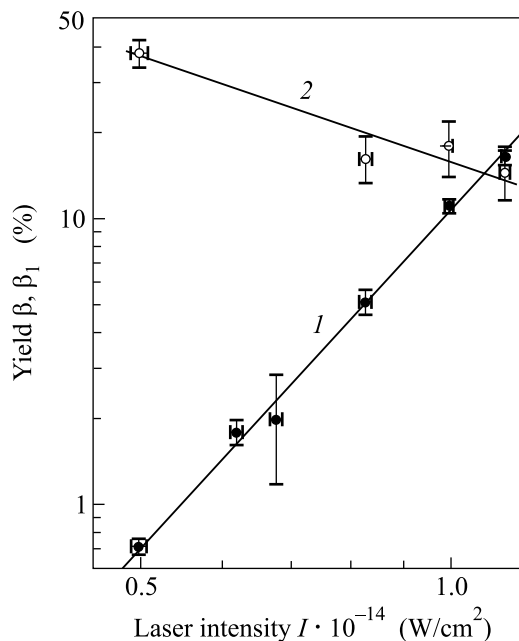
$\nu_{as} = 5502 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 1.8 \text{ мкм}$) была выбрана вблизи частот нижних обертоновых переходов моды ν_1 , которые составляют 5927.3 см^{-1} ($(v=0) \rightarrow (v=2)$), и 5502 см^{-1} ($(v=2) \rightarrow (v=4)$), соответственно [16].

В эксперименте использовалась фемтосекундная лазерная система, состоящая из Ti:Sapphire задающего генератора (Tsunami HP), регенеративного усилителя (Spitfire HP) и параметрического усилителя ОРА-800 (все производства фирмы Spectra Physics). Длительность импульса излучения на длине волны 1.8 мкм после параметрического усилителя составляла $\sim 100 \text{ фс}$, его энергия – до 0.1 мДж , частота следования импульсов была 1 кГц . Излучение лазера фокусировалось в кювету (длина 4 см , объем $V_0 = 2.8 \text{ см}^3$) с газообразным CF_2HCl линзой из CaF_2 с $f = 3 \text{ см}$. Распределение плотности энергии излучения в фокусе было близким к гауссову с радиусом $r_0 = 13 \text{ мкм}$ (по уровню $1/e$). Полная длина каустики составляла $2\ell = 520 \text{ мкм}$ (ℓ – релеевская длина), так что объем области диссоциации был $V \simeq 4.2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$. Давление CF_2HCl во всех экспериментах составляло $p = 1.0 \text{ ммрт.ст.}$ Контроль за количеством исходного CF_2HCl и анализ образующихся продуктов производился по спектрам ИК поглощения, регистрируемым на спектрофотометре Specord-82M.

В ходе экспериментов было обнаружено, что при облучении CF_2HCl фемтосекундными импульсами на длине волны $\lambda = 1.8 \text{ мкм}$ и плотности потока энергии излучения выше $\Phi \simeq 4.9 \text{ Дж/см}^2$ ($I_0 \simeq 4.9 \cdot 10^{13} \text{ Вт/см}^2$) происходит диссоциация CF_2HCl , и его количество в кювете уменьшается по мере увеличения числа импульсов облучения m . Количественной характеристикой процесса является выход диссоциации β – доля молекул, диссоциируемых в облучаемом объеме за импульс. Величина β находилась из соотношения

$$N = N_0(1 - \beta\Gamma)^m,$$

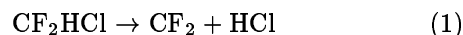
где N и N_0 – конечное и начальное количество CF_2HCl в кювете, а $\Gamma = V/V_0$. С увеличением интенсивности излучения наблюдается степенной рост выхода диссоциации $\beta \sim I^n$, где $n = 3.9 \pm 0.1$ (кривая 1, см. рисунок). Единственным новым газообразным продуктом диссоциации CF_2HCl фемтосекундным излучением, который удалось обнаружить в этих экспериментах по ИК спектрам, является молекула CF_3H . Зависимость относительного выхода CF_3H β_1 (β_1 – доля распавшихся молекул CF_2HCl , преобразованных в CF_3H) от интенсивности излучения приведена на рисунке (кривая 2). Величина β_1 составляет $\simeq 38\%$ при $I \simeq 5.0 \cdot 10^{13} \text{ Вт/см}^2$ и падает с ростом интенсивности излучения. Следует отме-



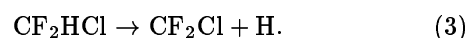
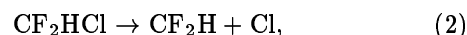
Зависимость выхода диссоциации CF_2HCl – β (кривая 1) и относительного выхода продукта CF_3H – β_1 (кривая 2) от интенсивности лазерного излучения

тить, что при облучении чистого CF_3H лазерными импульсами вплоть до максимальной возможной интенсивности $I = 1.1 \cdot 10^{14} \text{ Вт/см}^2$ диссоциации этих молекул не происходило.

3. Образование CF_3H при облучении CF_2HCl фемтосекундными импульсами существенно отличает этот процесс от других известных способов возбуждения. Так, при термическом пиролизе CF_2HCl распад этой молекулы идет по самому низкоэнергетическому каналу



и в последующих реакциях преимущественно образуется C_2F_4 , а также некоторое количество C_3F_6 [17]. При ИК многофотонном возбуждении CF_2HCl импульсным ($10^{-7} - 10^{-6} \text{ с}$) излучением CO_2 -лазера в пределах основного электронного состояния диссоциация молекул идет также по реакции (1) и конечным продуктом (с выходом $\gtrsim 99\%$) ИК МФД CF_2HCl является C_2F_4 [18]. При диссоциации CF_2HCl УФ излучением в области $\lambda \simeq 200 \text{ нм}$ через возбужденное электронное состояние имеют место два канала распада [19]:



Конечными продуктами этих реакций являются галогидозамещенные этана.

Отличие результатов фемтосекундного облучения по сравнению с рассмотренными выше процессами, в особенности с ИК МФД излучением CO₂-лазера, где диссоциация имеет чисто статистический характер, очевидно связано с различием в первичных продуктах распада CF₂HCl. Изменение относительного выхода β₁ CF₃H при изменении интенсивности фемтосекундного излучения явно указывает на наличие нескольких, по крайней мере двух, каналов распада облучаемой молекулы CF₂HCl. Изменение относительного вклада этих каналов приводит к изменению состава/соотношения первичных продуктов и, соответственно, состава/соотношения конечных продуктов последующих реакций, в нашем случае – относительного выхода CF₃H.

Проделанные эксперименты являются начальным этапом на пути исследования возможных нестатистических эффектов при колебательном возбуждении молекул фемтосекундным ИК излучением в основном электронном состоянии. Дальнейшие эксперименты позволят продвинуться дальше по этому пути. Что касается природы наблюдаемого распада CF₂HCl, то среди возможных механизмов можно отметить различные типы диссоциативной ионизации. Эти процессы наблюдали для ряда молекул при их облучении фемтосекундными импульсами с интенсивностью ~ 10¹⁴ Вт/см² на длине волны, как правило, 800 или 400 нм (см. [20–22] и ссылки в них). Более определенный ответ на вопрос о механизме распада CF₂HCl в нашем случае, степени резонансности процесса возбуждения, первичных продуктах распада дадут последующие эксперименты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – проекты # 03-02-16736 и НШ-1772.2003.2.

1. V. S. Letokhov, *Science* **180**, 451 (1973).
2. V. S. Letokhov and C. B. Moore, In: *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Ed. C. B. Moore,

- Academic Press: Orlando, 1977; Vol. III, Chapter 1, pp. 1-165.
3. F. F. Crim, *J. Phys. Chem.* **100**, 12725 (1996).
 4. D. J. Nesbitt and R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **100**, 12735 (1996).
 5. В. С. Летохов, *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах*, М.: Наука, 1983.
 6. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ.: Chur, 1985.
 7. D. W. Lupo and M. Quack, *Chem. Rev.* **87**, 181 (1987).
 8. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалини, *Письма в ЖЭТФ* **20**, 597 (1974).
 9. V. Yu. Baranov, A. P. Dyadkin, D. D. Maljuta et al., *Proceedings of SPIE* **4116**, 314 (2000).
 10. A. L. Malinovsky, E. A. Ryabov, and V. S. Letokhov, *Chem. Phys.* **139**, 229 (1989).
 11. D. Tannor and S. J. Rice, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985).
 12. P. Brummer and M. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 541 (1986).
 13. H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa, *Science* **288**, 824 (2000).
 14. L. Windhorn, T. Witte, J. S. Yeston et al., *Chem. Phys. Lett.* **357**, 85 (2002).
 15. L. Windhorn, J. S. Yeston, T. Witte et al., *J. Chem. Phys.* **119**, 641 (2003).
 16. A. Brown, D. C. McKean, and J. L. Duncan, *Spectrochimica Acta* **44A**, 553 (1988).
 17. M.-C. Su, S. S. Kumar, K. P. Lim et al., *J. Phys. Chem.* **100**, 15827 (1996).
 18. R. I. Martinez and J. T. Herron, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 180 (1981).
 19. A. Melchior, P. Knupfer, I. Bar et al., *J. Phys. Chem.* **100**, 13375 (1996).
 20. A. N. Markevich, N. P. Moore, and R. J. Levis, *Chem. Phys.* **267**, 131 (2001).
 21. M. Lezius, V. Blachet, M. Yu. Ivanov, and A. Stolow, *J. Chem. Phys.* **117**, 1575 (2002).
 22. Z.-H. Liu, Y.-Q. Wang, J.-J. Ma et al., *Chem. Phys. Lett.* **383**, 198 (2004).