

# Наблюдение в реальном времени динамики перераспределения колебательной энергии внутри изолированной многоатомной молекулы методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния

А. Л. Малиновский, А. А. Макаров<sup>1)</sup>, Е. А. Рябов

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

Поступила в редакцию 22 сентября 2004 г.

Проведено экспериментальное исследование динамики внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии из первоначально возбужденной моды  $\nu_1$  (связь Н–С ацетиленового типа) в другие моды молекулы Н–С≡C–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Зондирование осуществлялось с использованием спектроскопии антистоксова спонтанного комбинационного рассеяния. Измеренное время девозбуждения  $\nu_1$  составило  $128 \pm 10$  пс.

PACS: 33.20.Fb, 34.30.+h, 42.62.Fi

Внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии (Intramolecular Vibrational Redistribution, IVR) – фундаментальное явление, по-видимому, присущее любой многоатомной молекуле, если она достаточно сильно возбуждена [1–13]. Как объекты исследования в этой области, первостепенный интерес представляют:

- энергетические границы, выше которых эффект имеет место для различных молекул [4, 8];
- спектры колебательных переходов, которые содержат качественную информацию о существовании эффекта и из которых в ряде случаев можно извлечь количественную информацию о динамике IVR [3, 7–9, 11, 12, 14];
- наконец, собственно сама эта динамика, изменяющаяся в реальном времени [6, 15].

В настоящей работе сообщается о первом прямом измерении методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (КР) скорости ухода энергии из одной из мод умеренно сложной молекулы. Эксперимент выполнен с молекулой Н–С≡C–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в газовой фазе. Мода  $\nu_1 \approx 3312 \text{ см}^{-1}$  этой молекулы, отвечающая связи Н–С ацетиленового типа, – самая высокочастотная; она достаточно сильно отличается по частоте от мод С–Н метильных групп. Селективное возбуждение перехода  $|v_1 = 0\rangle \rightarrow |v_1 = 1\rangle$  осуществлялось импульсом излучения пикосекундного параметрического генератора света (ПГС). Возбуж-

денные молекулы зондировались импульсом излучения пикосекундного Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера (длина волны 1.064 мкм), а именно, измерялась величина сигнала антистоксова КР, проинтегрированная по полосе  $\nu_1$ , в зависимости от времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами. Величина этого сигнала пропорциональна энергии в зондируемой колебательной степени свободы молекулы [2, 4, 8, 16].

Схема эксперимента приведена на рис.1. Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазер с длительностью импульса 44 пс по

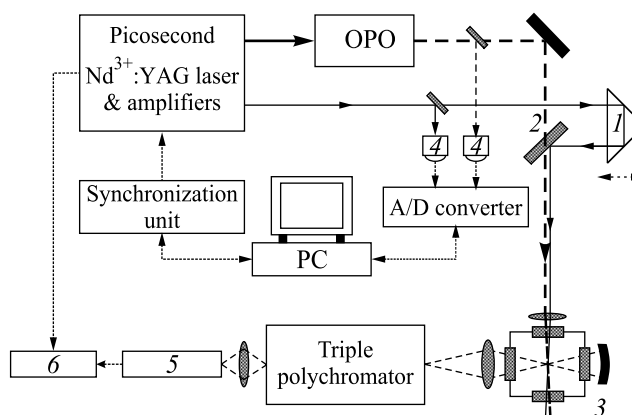


Рис.1. Схема экспериментальной установки. Цифрами отмечены: 1 – призма; 2 – дихроичное зеркало; 3 – кювета с газом; 4 – датчики контроля энергии импульсов; 5 – ФЭУ; 6 – счетчик импульсов

полувысоте использовался как для накачки ПГС, так и для КР-зондирования. Лазерный импульс делился между этими двумя каналами. ПГС был построен по неколлинеарной схеме [17] на основе кристаллов

<sup>1)</sup>e-mail: amakarov@isan.troitsk.ru

$\text{LiNbO}_3$ . Энергия возбуждающего импульса составляла 200–300 мкДж, зондирующего – приблизительно 1.5 мДж. Частота повторения импульсов равнялась 6.25 Гц.

Возбуждающий и зондирующий импульсы совмещались с помощью дихроичного зеркала и фокусировались соосно в кювету с газом  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Давление газа составляло 30 торр. Поляризации лучей были взаимно перпендикулярны. Профиль пятна возбуждающего излучения в области каустики был таков, что в отверстие диаметром 200 мкм проходило приблизительно 60% излучения; диаметр перетяжки зондирующего луча был заметно уже – не более 100 мкм по основанию. Временная задержка между импульсами устанавливалась при помощи механически перемещаемой призмы, точность позиционирования которой составляла  $\pm 0.05$  мм, что соответствует  $\pm 330$  фс. Нулевое значение задержки между импульсами определялось по максимуму сигнала на суммарной частоте  $\omega_{\text{OP0}} + 2\omega_{\text{YAG}}$ , генерируемой при апконверсии в кристалле иодата лития; точность такой привязки составила  $\pm 3.3$  пс.

Длина волны ПГС в области 3 мкм настраивалась на полосу  $\nu_1$  молекулы  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Спектр излучения ПГС, ширина которого, измеренная методом апконверсии, составляла примерно  $50 \text{ см}^{-1}$ , с некоторым запасом накрывал вращательную структуру возбуждаемой полосы  $\nu_1$ .

Сигнал КР выделялся с помощью тройного полихроматора в области 785.7–788.1 нм, полностью охватывающей антистоксово положение полосы  $\nu_1$ , и регистрировался в режиме счета фотонов с помощью ФЭУ Hamamatsu H7421-50 и стробируемого счетчика импульсов SR400.

Результаты эксперимента приведены на рис.2. Экспериментальные точки хорошо описываются зависимостью, предполагающей, что энергия из первоначально возбужденной моды уходит в другие колебательные степени свободы молекулы по экспоненциальному закону с постоянной времени  $\tau$ , равной  $128 \pm 10$  пс. Это время, без сомнения, – характеристика динамики перераспределения колебательной энергии внутри изолированной молекулы, поскольку при указанных выше давлениях газа в кювете время свободного пробега более чем на порядок превышало максимальное время задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами на рис.2.

Физической причиной IVR является ангармоническое взаимодействие колебаний молекулы. Хорошее согласие наблюдаемой динамики с экспоненциальным распадом первоначального возбуждения объясняется в рамках модели, которая признается как

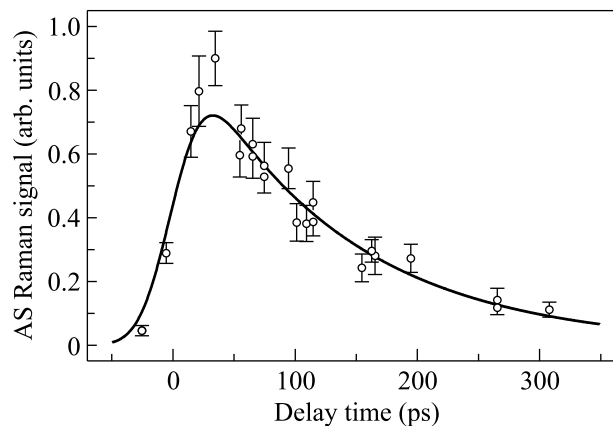


Рис.2. Зависимость интегрального сигнала антистоксова КР в полосе  $\nu_1$  молекулы  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  от задержки зондирующего импульса относительно возбуждающего импульса. Ошибка измерений определяется статистикой фотоотсчетов. Сплошная кривая – наилучшее приближение экспериментальных данных – двойная свертка импульсов возбуждения и зондирования с функцией  $\theta(t) \exp(-t/\tau)$

наиболее вероятный, хотя и не единственно возможный сценарий IVR [8, 13, 18, 19]. Применительно к нашему случаю модель заключается в следующем (рис.3). Составные колебательные уровни  $|v^{(i)}\rangle \equiv |v_1 = 0; v_2^{(i)} v_3^{(i)} \dots v_s^{(i)}\rangle$  с возбуждением каких-то из остальных  $(s-1)$  нормальных мод, кроме  $\nu_1$ , и с энергией  $E^{(i)} \approx \sum_{j=2}^s v_j^{(i)} \nu_j$  вблизи  $\nu_1$  перемешиваются между собой за счет ангармонического взаимодействия.<sup>2)</sup> В этой картине ключевую роль играют взаимодействия высоких порядков, связывающие состояния с сильно отличающимися наборами колебательных квантовых чисел, которые, к тому же, могут быть локализованы на связях, слабо взаимодействующих между собой непосредственно. Конкретная реализация таких взаимодействий высокого порядка – перемешивание по цепочке с обменом относительно небольшим числом колебательных квантов за счет доминирующего межмодового ангармонизма третьего и/или четвертого порядка [19]. В результате предполагается, что образуется квазипрерывный спектр состояний  $|v_E\rangle = \sum_i c_i |v^{(i)}\rangle$ , которые представляют собой “случайные” суперпозиции многих гармонических состояний  $|v^{(i)}\rangle$ . Их плотность  $\rho$  для молекулы  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при энергии  $3312 \text{ см}^{-1}$ , согласно литературным данным [20], составляет  $2.1 \cdot 10^4$  уровней/ $\text{см}^{-1}$  с учетом лишь тех состояний, симметрия которых  $A_1$  совпадает с симметрией моды  $\nu_1$ . Поскольку состояния  $|v_E\rangle$  “эрго-

<sup>2)</sup> О возможной роли колебательно-вращательных взаимодействий см. ниже.

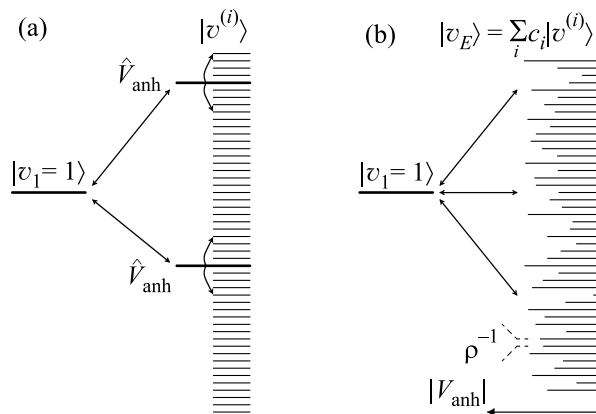


Рис. 3. Взаимодействие возбужденного состояния  $|v_1=1\rangle$  с колебательными состояниями с близкой энергией. (а) Если состояния гармонические,  $|v_i\rangle$ , то доминирующим является взаимодействие с малым числом уровней, выделенных жирными линиями; последние, в свою очередь, связаны с малым числом других уровней, и т. д. (б) Если состояния  $|v_i\rangle$  сильно перемешиваются, образуя новые собственные состояния  $|v_E\rangle$ , то исходное взаимодействие перераспределяется на весь квазинепрерывный спектр

дичны” [21] (то есть их волновые функции не локализованы на каких-либо нормальных колебаниях), ангармоническое взаимодействие  $\hat{V}_{\text{anh}}$  состояния  $|v_1 = 1\rangle$  с ними носит случайный характер (рис.3б) в отличие от ситуации, когда перемешивание отсутствует (рис.3а). Естественно предположить, что характерный масштаб энергетических интервалов, на которых флуктуирует величина  $\hat{V}_{\text{anh}}$ , есть среднее расстояние  $\rho^{-1}$  между состояниями  $|v_E\rangle$ . Тогда, если абсолютная величина матричного элемента взаимодействия  $\langle v_1 = 1 | \hat{V}_{\text{anh}} | v_E \rangle$  в среднем значительно превышает величину обратной плотности уровней, то есть выполняется неравенство

$$\left| \langle v_1 = 1 | \hat{V}_{\text{anh}} | v_E \rangle \right| \gg \rho^{-1}, \quad (1)$$

то, как показывают точные решения ряда модельных задач [22, 23], квазинепрерывный спектр практически эквивалентен непрерывному в том смысле, что эволюция населенности первоначально приготовленного состояния  $|v_1 = 1\rangle$  в очень хорошем приближении сводится к экспоненциальному распаду<sup>3)</sup> со скоростью

$$\tau^{-1} = 2\pi \overline{\left| \langle v_1 = 1 | \hat{V}_{\text{anh}} | v_E \rangle \right|^2} \rho. \quad (2)$$

<sup>3)</sup>Разумеется, следует иметь в виду, что в квазинепрерывном случае, в отличие от непрерывного, возможен существенный возврат в начальное состояние на больших временах. Однако, как показывают оценки, он практически ненаблюдаем при вовлечении в процесс хотя бы десятка уровней.

Подставляя полученное в эксперименте значение  $\tau$  в (2), находим, что неравенство (1) безусловно выполнено.

В качестве дальнейшего обсуждения отметим, что полученное в данной работе время перераспределения энергии из моды  $\nu_1$  молекулы  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  в другие моды более чем на порядок меньше величины 2000 пс, полученной из обработки ИК спектров той же молекулы в охлажденном молекулярном пучке [20]. В лучшем согласии оно находится с величиной 96 пс, полученной в недавней работе [15] методом двойного ИК – ИК резонанса. Однако в последнем случае давление газа было в несколько десятков раз выше, чем в нашем эксперименте, так что был не исключен вклад столкновений в измеряемое время.

Отличие результатов, полученных из ИК спектров в охлажденном пучке и, как в данной работе, прямым методом, но при комнатной температуре, скорее всего связано с фундаментальными причинами, а не с “экспериментальной ограниченностью ИК спектроскопии высокого разрешения”, как высказано в виде предположения в работе [24]. Одна из возможных причин – начальное тепловое возбуждение низкочастотных мод, приводящее к увеличению ангармонического взаимодействия (см. также [24]). Также нам представляется вероятным, что, наряду с ангармоническими взаимодействиями, вспомогательную роль в перемешивании мод в отдельных, специфических случаях могут играть колебательно-вращательные взаимодействия, которые быстро растут с ростом вращательных квантовых чисел. На сегодня в литературе на этот счет имеются лишь качественные предположения (см., например, работу [25]). Выяснение вклада различных механизмов в скорость IVR – предмет дальнейшего экспериментального исследования и теоретического моделирования.

Авторы благодарят Е. П. Чукалину и С. А. Климина за вспомогательные измерения ИК фурье-спектров, Ю. С. Должикова, В. Б. Лаптева и Н.-Д. Д. Огурка за техническую помощь и В. С. Летохова за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований #02-02-16687 и гранта Президента РФ для научных школ #НШ-1772.2003, а также в рамках Госконтракта 40.020.1.1.11.61 с Минпромнауки.

1. Э. В. Шуряк, ЖЭТФ **71**, 2039 (1976).
2. В. Н. Багратшвили, Ю. Г. Вайнер, В. С. Должиков и др., Письма в ЖЭТФ **30**, 502 (1979).
3. Н.-R. Dübal and M. Quack, Chem. Phys. Lett. **72**, 342 (1980).

4. В. Н. Баграташвили, Ю. Г. Вайнер, В. С. Должиков и др., *ЖЭТФ* **80**, 1008 (1981).
5. G. M. Stewart and J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **78**, 3907 (1983).
6. P. M. Felker and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 113 (1983).
7. E. Abramson, R. W. Field, D. Imre et al., *J. Chem. Phys.* **83**, 453 (1985).
8. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул*, под ред. В. С. Летохова, М.: Наука, 1990 (*Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules*, Ed. V. S. Letokhov, Adam Hilger, Bristol, 1989).
9. A. McLroy and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **92**, 2229 (1990).
10. T. Uzer, *Phys. Rep.* **199**, 73 (1991).
11. K. K. Lehmann, G. Scoles, and B. H. Pate, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 241 (1994).
12. D. J. Nesbitt and R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **100**, 12735 (1996).
13. M. Gruebele, in: *Adv. Chem. Phys.* **114**, Eds. I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York, 2000, p. 193.
14. V. N. Likhman, A. A. Makarov, I. Yu. Petrova et al., *J. Phys. Chem.* **A103**, 11299 (1999).
15. H. S. Yoo, M. J. DeWitt, and B. H. Pate, *J. Phys. Chem.* **A108**, 1348 (2004).
16. E. Mazur, I. Burak, and N. Bloembergen, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 258 (1984).
17. A. Seilmeier, K. Spanner, A. Laubereau, and W. Kaiser, *Optics Comm.* **24**, 237 (1978).
18. A. Stuchebrukhov, S. Ionov, and V. Letokhov, *J. Phys. Chem.* **93**, 5357 (1989).
19. A. A. Stuchebrukhov and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **98**, 6044 (1993).
20. E. R. Th. Kerstel, K. K. Lehmann, T. F. Mentel et al., *J. Phys. Chem.* **95**, 8282 (1991).
21. S. A. Rice, in: *Photoselective Chemistry, Part 1*, Eds. J. Jortner, R. D. Levine, and S. A. Rice, *Adv. Chem. Phys.* **47**, Eds. I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York, 1981, p. 117.
22. M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **48**, 715 (1968).
23. А. А. Макаров, В. Т. Платоненко, В. В. Тяхт, *ЖЭТФ* **75**, 2075 (1978).
24. H. S. Yoo, D. A. McWhorter, and B. H. Pate, *J. Phys. Chem.* **A108**, 1380 (2004).
25. J. S. Go, G. A. Bethardy, and D. S. Perry, *J. Phys. Chem.* **94**, 6153 (1990).