

ВОЗБУЖДЕНИЕ И РЕЛАКСАЦИЯ КОЛЕБАНИЯ ν_3 МОЛЕКУЛЫ OsO_4 В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КСЕНОНОВОЙ МАТРИЦЕ |

А. В. Евсеев и Н. П. Фурзиков

Молекулы OsO_4 в матрице Хе при $T=9$ К и концентрации 1/400, 1/800 возбуждались на уровень $\nu_3=1$ импульсным ИК излучением, резонансным колебанию ν_3 с частотой 956 см^{-1} . Заметного многофотонного поглощения ИК излучения не обнаружено. Методом двойного ИК-ИК резонанса снят спектр поглощения колебательно возбужденных молекул, имеющий два максимума на частотах 949.5 и 946.0 см^{-1} . Первый из них соответствует переходу $\nu_3=1 \rightarrow \nu_3=2$, второй — предположительно смешанному колебательно-либрационному переходу. Измерено время релаксации уровня $\nu_3=1$, равное 90 ± 35 нс.

Распространение методов селективной многофотонной диссоциации молекул ИК излучением на конденсированные среды перспективно в практическом отношении. Одной из сложностей на этом пути является малое время жизни колебательного возбуждения τ_v . При обычных условиях оно не превышает $10^{-12} \div 10^{-10}$ с [1]. Стандартный способ его увеличения в лабораторных условиях заключается в применении низкотемпературной матричной изоляции. При этом для двухатомных молекул удается достичь значений $\tau_v \sim 10^{-6} \div 10^{-2}$ с [2, 3]. Для многоатомных молекул такие данные отсутствуют, за исключением CH_3F , CD_3F и NH_3 . Эти молекулы не имеют низкочастотных колебаний и для них в условиях большого разбавления матрицей и отсутствия примесей время τ_v составляет $10^{-3} \div 10^{-2}$ с [2-5]. Однако прямой перенос этих результатов на другие молекулы невозможен из-за разнообразия механизмов колебательной релаксации в конденсированных средах.

Вторым важным условием является возможность поглощения молекул энергии ИК излучения, достаточной для превышения границы диссоциации. Типичная высота барьера диссоциации соответствует нескольким десяткам квантов излучения, лежащего в средней ИК области. Возможно ли поглощение такой энергии молекулами, изолированными в матрице — на этот вопрос имевшиеся данные не давали ответа.

Целью работы было экспериментальное исследование колебательного возбуждения и релаксации молекул OsO_4 , изолированных в ксеноновой матрице при $T=9$ К. Молекулы OsO_4 возбуждались излучением импульсного лазера на CO_2 при атмосферном давлении, колебательная релаксация изучалась по изменению пропускания слабого пробного излучения непрерывного лазера на CO_2 (метод двойного ИК-ИК резонанса). Время релаксации τ_v при разбавлении 1/400, 1/800 равно 120 ± 35 нс. Найдено, что при длительности импульса возбуждения, большей τ_v , изолированные в матрице молекулы OsO_4 поглощают значительную энергию (до 17000 см^{-1}). Это поглощение связано с циклическим взаимодействием молекул с излучением. Спектры возбуждения и спектры поглощения с возбужденных колебательных уровней молекул указывают на возможную роль либрационного движения в процессах поглощения и релаксации.

Э к с п е р и м е н т

Схема установки приведена на рис. 1. Основными ее элементами служили импульсный и непрерывный лазеры на CO_2 , гелиевый криостат, монохроматор и регистрирующая часть. Перестройка лазеров по колебательно-вращательным

линиям производилась с помощью эшелеттов с периодом 10 мкм, служивших выходными зеркалами резонаторов. Пучок возбуждающего излучения формировался диафрагмой и направлялся в криостат зеркалом. Диаметр его на входе в криостат был равен 1.0 см. При измерениях времени колебательной релаксации импульс излучения, состоящий из пика длительностью 130 нс и после импульса длительностью 1 мкс с соотношением энергий 2:1, обрезался на уровне 50 нс по основанию с помощью оптического пробоя в воздухе. Пробой возникал в фокусе телескопа, составленного из двух положительных линз из NaCl с фокусными расстояниями 5 см. Зондирующий пучок непрерывного излучения расширялся телескопом с двукратным увеличением и зеркалом направлялся в криостат. Его диаметр на входе составлял 0.8 см. После криостата пучок поворачивался зеркалом и линзой фокусировался на входную щель монохро-

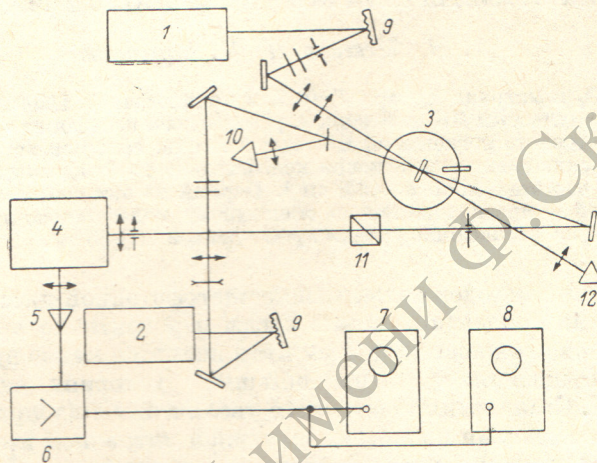


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — импульсный лазер на CO_2 , 2 — непрерывный лазер на CO_2 ЛГ-22, 3 — оптический криостат, 4 — монохроматор ИКМ-1, 5 — фотосопровождение, 6 — усилитель УЗ-29, 7 — осциллограф С8-2, 8 — осциллограф С1-16, 9 — эшелетты, 10 — термоэлемент, 11 — поляризатор МЛР-1, 12 — калориметр.

матора. Прощедшее через выходную щель излучение регистрировалось фотосопровождением «Азот». Сигнал усиливался усилителем УЗ-29 и поступал далее на входы осциллографов С8-2, регистрировавшего сигнал двойного резонанса, и С1-16, контролировавшего амплитуду зондирующего излучения. Плотность энергии возбуждающего излучения, падающего на матрицу, в опытах по двойному резонансу была равна $0.15 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, плотность мощности зондирующего излучения составляла $0.2 \div 0.4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Эти значения измерялись и контролировались калориметрами ТПИ и ИМО-2 и термоэлементами.

Основным источником помех при регистрации сигнала ИК-ИК резонанса является возбуждающее излучение, попадающее на приемник из-за рассеяния на элементах установки и в поликристаллической матрице. Для снижения его влияния принимался ряд мер: 1) возбуждающий и зондирующий пучки разводились на угол ~ 0.05 рад и пересекались лишь в области матрицы, 2) расстояние от криостата до монохроматора было увеличено до 4 м, 3) на пути от криостата до монохроматора зондирующий пучок проходил через две диафрагмы, 4) использовались скрещенные плоскости поляризации двух пучков в сочетании с ИК поляризатором, выделявшим плоскость поляризации зондирующего пучка, 5) зеркало в монохроматоре ИКМ-1 заменялось эшелеттом с периодом 10 мкм. При этом на частотах, не совпадающих с частотой возбуждения, связанный с рассеянием фоновый сигнал не превышал собственных шумов системы регистрации.

Для приготовления изолированных в матрицах молекул использовался гелиевый оптический криостат с нерегулируемой температурой. Заранее приготовленная в металлическом баллоне смесь газов OsO_4 и Хе напылялась серией из $5 \div 8$ импульсов на охлаждаемую подложку из CsJ. Температура подложки, измеренная термпарой золото-хромель, была равна $9 \pm 1 \text{ К}$. Применялись в ос-

новном две смеси OsO_4/Xe с объемным соотношением 1/400 и 1/800. ИК спектр молекулы регистрировался спектрофотометром ИКС-24. Центр полосы ν_3 лежал на частоте $956,3 \text{ см}^{-1}$, полуширина контура была равна $2,0 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$.

Излучение импульсного лазера на CO_2 возбуждало переход $\nu_3=0 \rightarrow \nu_3=1$ изолированных в матрице молекул OsO_4 . Для оценки степени возбуждения измерялась энергия излучения, поглощенная этими молекулами. В этих измерениях поглощение определялось сравнением энергии на входе и выходе криостата с матрицей после нормировки на пропускание «пустого» криостата, находящегося в тех же условиях. Измерения проводились на трех частотах: $954,5$, $956,2$ и $957,8 \text{ см}^{-1}$ [линии $P(8)$, $P(6)$ и $P(4)$], попадающих в контур полосы ν_3 . Необходимая для оценок поверхностная плотность молекул OsO_4 определялась по интегральной интенсивности полосы ν_3 в предположении, что сечение поглощения определяется формулой

$$\sigma = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \sigma_0,$$

где σ_0 — сечение поглощения в газе. В качестве σ_0 была взята величина $\sigma_0 = 3,0 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, полученная усреднением двух значений: $\sigma_0 = 2,4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ из интенсивности полосы в газе и $\sigma_0 = 3,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ по известному дипольному моменту полосы [7]. При $n=1,49$ [10] $\sigma = 2,7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, что дает плотность молекул в опытах по измерению поглощения $\rho = 4,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Оценка сверху по полному числу молекул, использованных при напылении матрицы, $\rho \leq 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Предполагалось, что в поглощении участвуют все молекулы OsO_4 , т. е. поглощенная энергия на молекулу определялась выражением

$$\langle n \rangle = \frac{E_{\text{погл}}}{\hbar \omega_0 \rho S},$$

где $E_{\text{погл}}$ в $\text{Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, S — площадь пятна в см^2 .

Зондирование возбужденных молекул проводилось в основном на линиях, лежащих в области частот перехода $\nu_3=1 \rightarrow \nu_3=2$. Исследовались спектр нестационарного сигнала ИК-ИК резонанса и спектр возбуждения этого сигнала. Время релаксации уровня $\nu_3=1$ измерялось по затуханию сигнала.

Результаты

На рис. 2 приведены зависимости поглощенной на одну молекулу энергии от падающей на матрицу плотности энергии излучения. Отношение OsO_4/Xe равно 1/800. Как следует из вида зависимостей, на линиях $P(4)$ и $P(8)$, совпадающих с крыльями полосы ν_3 , уже при плотностях энергии $30-40 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ поглощение выходит на насыщение на уровне соответственно 1,8 и 3,6 кванта на молекулу (без учета рассеяния). В то же время на линии $P(6)$, близкой к центру контура, поглощение отклоняется от линейной зависимости лишь при $80 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ и вплоть до $150 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ не выходит на насыщение. Величина поглощенной энергии достигает 18 квантов на молекулу. Расход OsO_4 , который имел бы место при диссоциации молекул, при этом не наблюдался.

Эти зависимости получены при обычном импульсе лазера на CO_2 . Использование «короткого» импульса привело к их резкому изменению. В этом случае поглощение не было зарегистрировано с точностью до ошибки измерений на любой из линий $P(4) - P(8)$. Средняя по 6 сериям измерений ошибка составила в относительных единицах 0,06 (2σ). При максимальной плотности энергии «короткого» импульса на линии $P(6)$ $50 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ это дало верхний предел поглощенной энергии, равный 0,4 кванта на молекулу.

Зависимость сигнала двойного резонанса от частоты зондирующего лазера дает спектр поглощения возбужденных молекул. Примеры таких спектров, усредненных по 4 сериям измерений, показаны на рис. 3, а. По оси ординат отложена оптическая плотность слоя возбужденных молекул. Ее максимальное значение достигало 0,043 при средней оптической плотности невозбужденных молекул, равной 0,7 (в максимуме полосы ν_3). Из рисунка следует, что поглощение возбужденных молекул OsO_4 в ксеноновой матрице наблюдается на ряде линий лазера и имеет два максимума на линиях $P(18)$ ($946,0 \text{ см}^{-1}$) и $P(14)$ ($949,5 \text{ см}^{-1}$). Первый из них более интенсивен. Вид спектра одинаков при воз-

буждении сигнала линиями $P(6)$ и $P(8)$, хотя при использовании линии $P(8)$ его амплитуда несколько меньше. Иная картина наблюдалась при возбуждении линией $P(4)$, попадающей в высокочастотный край полосы перехода $0 \rightarrow 1$. В противоположность данным по поглощению в этом случае амплитуды сигналов ИК-ИК резонанса на всех линиях, кроме $P(24)$, увеличиваются. При этом быстрее растет максимум на частоте 946.0 см^{-1} , что приводит к деформации спектра. Отношение амплитуд максимумов изменяется почти вдвое с 1.7 до 3.1.

Приведенные спектры получены при обычном импульсе возбуждающего лазера и плотности его энергии $150 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$. При «коротком» импульсе амплитуда сигнала двойного резонанса отличалась крайней неустойчивостью и случайным образом изменялась от нуля до максимальной. Поэтому соответствующие

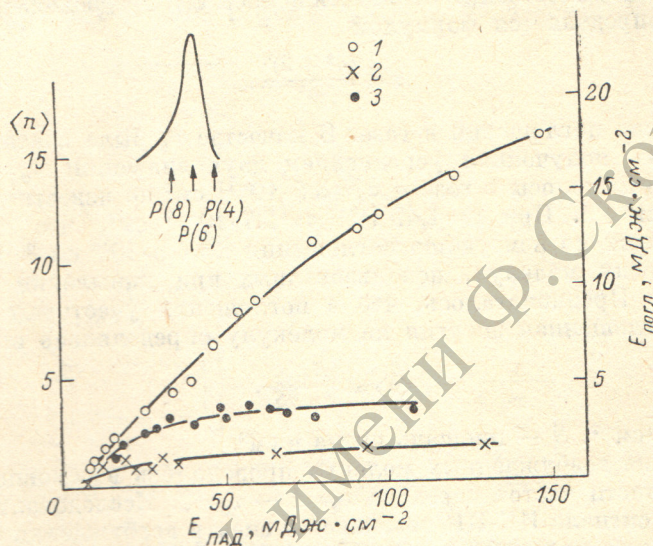


Рис. 2. Зависимость поглощенной энергии от плотности падающей энергии при отношении $\text{OsO}_4/\text{Xe}=1/800$.

1 — линия $P(6)$, 2 — линия $P(4)$, 3 — линия $P(8)$. На вставке показан спектр линейного поглощения OsO_4 в матрице Xe с положением частот линий.

спектры не приводятся, хотя максимальные амплитуды сигналов в этом случае также наблюдались на линиях $P(14)$ и $P(18)$. Форма сигнала оставалась постоянной.

Зависимость амплитуды сигнала от частоты возбуждения при постоянной частоте зондирования дает спектр возбуждения. Эти спектры приведены на рис. 3, 6. Зондирование проводилось на частотах двух максимумов спектра поглощения возбужденных молекул. Можно видеть, что спектры возбуждения сигнала значительно шире линейного спектра поглощения. Другой особенностью является отличие приведенных спектров по форме. При зондировании на линии $P(14)$ спектр возбуждения симметричен и центр его совпадает с центром полосы ν_3 . В то же время при зондировании на линии $P(18)$ спектр возбуждения асимметричен за счет подъема высокочастотной части контура. В этом случае больше и амплитуда сигнала на всех линиях возбуждения, кроме $P(12)$.

При возбуждении линией $P(18)$ и зондировании на линии $P(14)$ изучалась зависимость амплитуды сигнала от плотности энергии возбуждения. В пределах точности измерений амплитуда оставалась постоянной при изменении плотности энергии от 30 до $150 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$. Этот факт согласуется с постоянством поглощенной энергии в том же диапазоне (рис. 2). Зависимость амплитуды сигнала от плотности мощности зондирующего излучения была линейной.

Для определения времени релаксации уровня $\nu_3=1$ измерялась длительность заднего фронта сигнала ИК-ИК резонанса при возбуждении молекул «коротким» импульсом. Задний фронт такого импульса имеет время спада $\sim 1 \text{ нс}$ или меньше, что эквивалентно резкому выключению возбуждения. Поэтому время спада сигнала в таких условиях τ'_s включает в себя лишь время распада насе-

ленности уровня $\nu_3=1$ τ_v и собственное время регистрирующей системы τ_0 . Измерения, проведенные для двух отношений OsO_4/Xe , равных 1/400 и 1/800, дали среднее значение $\tau'_v=140 \pm 25$ нс. Собственное время τ_0 также определя-

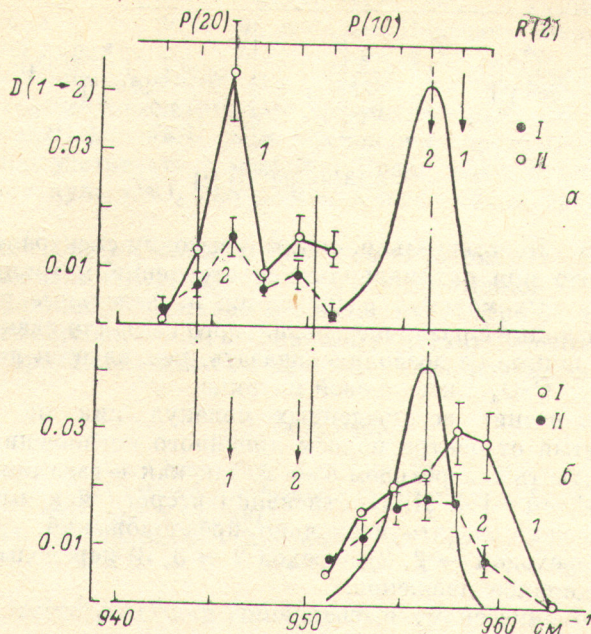


Рис. 3.

а — спектры поглощения с возбужденных колебательных уровней молекул OsO_4 в матрице. I — возбужденные линией P (6), II — линией P (4). б — спектры возбуждения сигнала двойного резонанса при зондировании на линиях P (18) (I) и P (14) (II). Тонкой сплошной линией показан спектр линейного поглощения OsO_4 .

лось по отклику системы регистрации на задний фронт «короткого» импульса и составило 110 ± 20 нс. Время релаксации уровня $\nu_3=1$ вычислялось по формуле

$$\tau_v = \sqrt{(\tau'_v)^2 - \tau_0^2}.$$

Полученное значение равно $\tau_v=90 \pm 35$ нс.

Обсуждение

Отличие поглощенной энергии в случаях «короткого» и обычного импульса лазера на CO_2 указывает на большую роль релаксации в поглощении. Действительно, для времени релаксации τ_v и длительностей «короткого» и обычного импульсов t_n и T_n выполняется соотношение: $t_n=50$ нс $<$ $\tau_v=90$ нс $<$ $T_n=1$ мкс. Поэтому при обычном импульсе возбуждения поглощенная энергия растет за счет быстрой релаксации. Величина $\langle n \rangle$ в этом случае не соответствует энергии, запасенной в колебательных степенях свободы молекулы.

Измерения $\langle n \rangle$ с «коротким» импульсом показывают, что эта энергия не превышает 0.4 кванта на молекулу при плотности падающей энергии 50 мДж·см⁻². Спектр поглощенной энергии не обнаруживает какого-либо поглощения на частотах более высоких переходов между колебательными уровнями. Одновременно нет смещения этого спектра в длинноволновую сторону, характерного для многофотонного поглощения в газовой фазе. Эти данные говорят о том, что многофотонное поглощение ИК излучения в описанных условиях не наблюдается.

Можно ли обнаружить это поглощение в других условиях? Первая возможность состоит в увеличении $\langle n \rangle$ при росте падающей плотности энергии. Однако эта возможность ограничена оптической прочностью матрицы. В наших условиях ориентировочный порог разрушения матрицы «коротким» импульсом составлял $1.5 \div 2$ Дж·см⁻². Вторая возможность может реализоваться, если в поглощении участвуют не все молекулы, т. е. излучение захватывает только

Параметр	Номер моды			
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
Тип симметрии	A_1	E	F_2	F_2
$\nu_i, \text{см}^{-1}$ (газ)	965.2 [6]	332.9 [6]	960.7 [7] ($^{192}\text{OsO}_4$)	329 [6]
$\nu_i, \text{см}^{-1}$ (матрица Ar)	963 [8]	332 [8]	956 [8]	327 [8]
$\nu_{3i}, \text{см}^{-1}$	-2 ± 2 [6]	0 ± 2 [6]	-2.98 ± 0.04 [7]	-0.7 ± 0.2 [6]
$\langle \mu_i \rangle, D$	—	—	0.17 ± 0.02 [7]	—

$$B, \text{см}^{-1} 0.1349 \pm 0.0003 [7]$$

часть контура полосы. Действительно, опыты с высоким спектральным разрешением показывают, что при оптимальном приготовлении матрицы полосы поглощения изолированных молекул распадаются на отдельные пики шириной 0.1 см^{-1} и менее, связанные с различием локального поля для разных положений молекул [9]. Наши данные не позволяют сказать, реализуется ли такая ситуация в случае молекул OsO_4 в ксеноновой матрице.

В спектрах поглощения возбужденных молекул пик на линии P (14) (949.5 см^{-1}), сдвинутый от центра полосы линейного поглощения на 6.7 см^{-1} , естественно отождествить с переходом $1 \rightarrow 2$, так как в газе ангармонический сдвиг $2x_{33}$ равен $\sim 6 \text{ см}^{-1}$ [7]. Для объяснения второго максимума на линии P (18) (946.0 см^{-1}) можно сделать несколько предположений: 1) ангармоническое расщепление перехода $1 \rightarrow 2$, 2) переход $2 \rightarrow 3$, 3) переходы на составных частотах, 4) либрационное движение.

Данные по ангармоническому расщеплению для OsO_4 отсутствуют, однако трудно предположить, чтобы отношение амплитуд компонент расщепления для молекулы в матрице могло изменяться при смене линии возбуждения (рис. 3, б). Второй вариант маловероятен из-за явного отличия расстояния между максимумами (3.5 см^{-1}) и величиной $2x_{33}$ (6 см^{-1}). Частоты составных мод $\nu_i + \nu_3 - \nu_i$ ($i=1, 2, 4$), поглощение на которых возможно при передаче энергии из моды ν_3 в другие моды, были рассчитаны по известным значениям частот и постоянных ангармонизма (таблица) и оказались достаточно далекими от частоты 946.0 см^{-1} .

Либрационное движение молекул в матрицах хорошо известно [4, 5]. В спектрах поглощения OsO_4 в матрице Хе при большой оптической плотности виден слабый низкочастотный пик, зачастую вырождающийся в плечо и отстоящий от центра полосы на $3.2 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$. Относительная интенсивность пика не менялась при концентрации OsO_4 в пределах от $1/200$ до $1/1000$. Этот пик мы интерпретируем как либрационный спутник с частотой либрации $\nu_{\text{libr}} = 3.2 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$. Величина ν_{libr} хорошо согласуется с расстоянием между максимумами спектров на рис. 3, а, равным 3.5 см^{-1} . Поэтому пик на частоте 946.0 см^{-1} естественно связать с либрационным движением молекул OsO_4 на переходе $1 \rightarrow 2$, считая, что ν_{libr} слабо меняется в возбужденном колебательном состоянии. В таком случае большая амплитуда этого пика по сравнению с пиком чисто колебательного перехода на частоте 949.5 см^{-1} объясняется более высокой вероятностью возбуждения смешанного колебательно-либрационного состояния за счет перехода части энергии кванта $\hbar\omega_0$ в либрацию. Эта вероятность увеличивается при возбуждении высокочастотного края полосы, так как при этом условие $\nu_0 = \nu_3 + \nu_{\text{libr}}$ выполняется для частот, близких к центру полосы. Это приводит к общему подъему уровня сигнала и увеличению отношения колебательно-либрационного пика к чисто колебательному. Такая картина совпадает с экспериментом (рис. 3, а). По той же причине спектр возбуждения чисто колебательного состояния $\nu_3=2$ имеет максимум на частоте перехода $0 \rightarrow 1$, а спектр возбуждения колебательно-либрационного состояния смещен в высокочастотную сторону (рис. 3, б).

Сравнительно малое время колебательной релаксации $\tau_v = 120 \pm 35 \text{ нс}$ прежде всего объясняется высокой концентрацией молекул OsO_4 в матрице. Известно, что в таких условиях время τ_v существенно уменьшается по сравнению с большим разбавлением за счет резонансного $V - V$ -обмена [2, 3]. Второй причиной может служить внутримолекулярная передача энергии в низкочастотные моды, обла-

дающие быстрой релаксацией. Молекула OsO_4 имеет две таких моды: $\nu_2 = 332 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 327 \text{ см}^{-1}$ (таблица). Вторые обертоны этих мод лежат всего на $25 \div 35 \text{ см}^{-1}$ выше частоты ν_3 . Поэтому возможна квазирезонансная передача энергии из колебания ν_3 в колебания ν_2 и ν_4 с компенсацией дефекта энергии фононом, лежащим в области собственных частот решетки матрицы. Передача энергии на первые обертоны тех же мод характеризуется расстройкой $\Delta\nu \sim 300 \text{ см}^{-1}$, однако она идет с рождением фононов и поэтому может быть существенной в начальный момент времени, когда разогрев матричного окружения молекул еще не произошел. Третья возможная причина — передача энергии на примесные молекулы, которые могли присутствовать в матрице. Вращательный механизм релаксации для тяжелой молекулы OsO_4 маловероятен из-за малой вращательной постоянной B .

В заключение следует сказать, что наш эксперимент не обнаружил многофотонного поглощения ИК излучения и многофотонной диссоциации молекул OsO_4 , изолированных в ксеноновой низкотемпературной матрице. Для целей фотохимии более перспективны, по-видимому, двухступенчатая ИК-УФ диссоциация или индуцированная лазером реакция изолированных молекул с матрицей.

Литература

- [1] A. Seilmeier et al. Chem. Phys. Lett., 58, 225, 1978.
- [2] F. Legay. In: Chemical and Biochemical Applications of Lasers, vol. 2, C. V. Moore, ed. Academic Press, New York, 1977.
- [3] H. Dubost. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 112, 1978.
- [4] L. Abouaf-Marguin, B. Gauthier-Roy, F. Legay. Chem. Phys., 23, 443, 1977.
- [5] B. Gauthier-Roy, L. Abouaf-Marguin, F. Legay. Chem. Phys., 46, 31, 1980.
- [6] R. C. McDowell, M. Goldblatt. Inorg. Chem., 10, 625, 1971.
- [7] R. C. McDowell et al. J. Chem. Phys., 69, 1513, 1978.
- [8] I. R. Beattie et al. J. Raman Spectroscopy, 4, 313, 1976.
- [9] L. H. Jones, B. I. Swanson, S. E. Ekberg. Chem. Phys. Lett., 68, 499, 1979.
- [10] Криохимия. Ред. М. Москович, Г. Озин. «Мир», М., 1979.

Поступило в Редакцию 10 ноября 1980 г.