

**О ВЫХОДЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ИОДА
ПРИ МНОГОФОТОННОЙ ДИССОЦИАЦИИ CF_3I И $(CF_3)_3SI$**

*И.А.Бориев, А.М.Величко, Е.Б.Гордон, А.А.Надейкин,
А.И.Никитин, В.Л.Тальрозе*

Впервые прямо измерен выход атомов иода в состояниях $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ при многофотонной диссоциации CF_3I и $(CF_3)_3SI$ излучением CO_2 -лазера. Найдено, что при сравнимых степенях диссоциации выход возбужденного иода $I^*(^2P_{1/2})$ для обеих молекул почти одинаков.

Среди многих проблем, связанных с исследованием бесстолкновительной многофотонной диссоциации (МФД) многоатомных молекул в поле мощных ИК лазеров, нам представляется принципиально важным вопрос о возможности образования при этом электронно-воз-

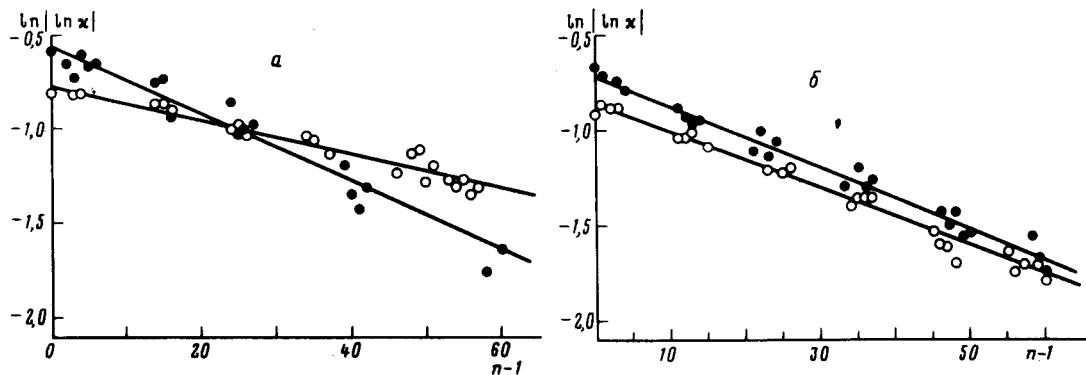
бужденных молекул 1,2 и их осколков. Недавно 3 при исследовании МФД $(CF_3)_3CI$ на основании наблюдения люминесценции в спектральном диапазоне $\sim 1,3$ мкм (т. е. вблизи перехода $I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$) был сделан вывод об образовании непосредственно в процессе МФД возбужденных атомов $I^*(^2P_{1/2})$. Оценка по интенсивности люминесценции дала при плотности энергии CO_2 -лазера $\Phi = 5$ Дж/см 2 выход $I^*(^2P_{1/2})$, $\gamma > 0,1$. При МФД CF_3I люминесценция не наблюдалась вплоть до $\Phi = 8$ Дж/см 2 .

В работе 4 было показано, что при измерении выхода $I^*(^2P_{1/2})$ при УФ-фотолизе $(CF_3)_3CI$ свечение в области $\lambda = 1,3$ мкм в основном обязано люминесценции электронно-возбужденных молекул, образующихся в реакции $(CF_3)_3C + I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow (CF_3)_3CI^*$, из состояния 3Q_0 5 , которое имеет неглубокий минимум при больших межъядерных расстояниях C – I. Не исключено, что это состояние может заселяться и при многофотонном возбуждении молекул $(CF_3)_3CI$. Поскольку вероятность перехода из состояния 3Q_0 в основное существенно больше вероятности магнитно-дипольного перехода $I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$, метод наблюдения люминесценции в принципе не позволяет отделять атомное возбуждение от молекулярного.

Для однозначного ответа на вопрос, образуются ли возбужденные $I^*(^2P_{1/2})$ при МФД CF_3I и $(CF_3)_3CI$ излучением CO_2 -лазера, мы провели прямые измерения концентраций атомов $I(^2P_{3/2})$ и $I^*(^2P_{1/2})$ с помощью резонансного метода, чувствительного лишь к атомам иода $^6, 7$. Измеряя ослабление интенсивности κ зондирующего импульса иодного лазера (работающего на переходе $I(^2P_{1/2}, F = 3) \rightarrow I(^2P_{3/2}, F = 4)$) при прохождении через кювету с $RI(CF_3I$ или $(CF_3)_3CI)$ через время $\tau \ll \tau_R$ (τ_R – характерное время протекания вторичных химических реакций) после импульса CO_2 -лазера, можно найти истинный выход МФД 3Q_0 и выход возбужденных атомов $I^*(^2P_{1/2})$, γ 7 :

$$\beta_0 = - \frac{24 \ln \kappa_1^{O_2}}{9 \sigma_{4-3} L [RI]_0} ; \quad \gamma = \frac{1}{3} (1 - \ln \kappa_1^{N_2} / \ln \kappa_1^{O_2}), \quad (1)$$

где $\kappa_1^{O_2}$, $\kappa_1^{N_2}$ – относительные ослабления интенсивности в присутствии в смеси сильного тушителя $I^*(^2P_{1/2}) - O_2$ и при замене его на N_2 , σ_{4-3} – сечение поглощения излучения иодного лазера атомом иода, L – длина кюветы, $[RI]_0$ – начальная концентрация RI .



Зависимости $\ln|\ln x|$ для молекул CF_3I (а) и $(CF_3)_3CI$ (б) от числа импульсов CO_2 -лазера ($n - 1$) \circ – $RI : N_2 = 1 : 6$; \bullet – $RI : O_2 = 1 : 6$

Газ напускался в кювету с окнами из $NaCl$ длиной $L = 80$ см, диаметром 4 см, по ее оси пропускалось излучение CO_2 -лазера и иодного лазера. Использовались смеси $RI : O_2(N_2) =$

= 1 : 6 при полном давлении 2,1 мм рт. ст. В случае CF_3I средняя плотность энергии CO_2 -лазера $\Phi = 1,0 \text{ Дж/см}^2$ ($P(14), 1075,6 \text{ см}^{-1}$), в случае $(\text{CF}_3)_3\text{CI}$ пучок был сжат с помощью телескопа и $\Phi = 1,8 \text{ Дж/см}^2$ ($P(10), 952,9 \text{ см}^{-1}$). Время задержки зондирующего импульса относительно импульса CO_2 -лазера τ составляло 10 мкс. В работе измерялась также степень ослабления интенсивности κ_n сигнала иодного лазера после n -ого импульса CO_2 -лазера, которая при условии, что время между импульсами много больше τ_R , определяется выражением

$$\ln \kappa_n = \ln \kappa_1 (1 - \alpha \beta_R)^{n-1}, \quad (2)$$

где α — доля объема кюветы, засвечиваемого CO_2 -лазером, β_R — наблюдаемый по расходу RI выход МФД. Из (2) видно, что зависимость $\ln |\ln \kappa_n|$ от $n-1$ должна быть линейной.

На рис. а, б представлены экспериментальные зависимости $\ln |\ln \kappa_n^{O_2}|$ и $\ln |\ln \kappa_n^{N_2}|$ от $n-1$, обработанные статистически согласно линейной зависимости (2), для молекул CF_3I и $(\text{CF}_3)_3\text{CI}$, соответственно. Находя из этих кривых $\ln \kappa_1^{O_2}$ и $\ln \kappa_1^{N_2}$ и пользуясь формулами (1), находим

$$\gamma^{\text{CF}_3\text{I}} = (6,0 \pm 1,5)\% \quad \text{и} \quad \gamma^{(\text{CF}_3)_3\text{CI}} = (4,5 \pm 1,1)\%$$

$$\beta_0^{\text{CF}_3\text{I}} = (17,5 \pm 0,6)\% \quad \text{и} \quad \beta_0^{(\text{CF}_3)_3\text{CI}} = (16,6 \pm 0,3)\%$$

Близость величин γ при практически одинаковых β_0 для молекул со столь разным числом атомов представляется авторам неожиданной и требует специального теоретического рассмотрения. Что касается различия результатов настоящей работы и ³, то, по нашему мнению, оно объясняется упомянутой выше неоднозначностью люминесцентного метода для рассмотренных задач. Большая интенсивность свечения электронно-возбужденных молекул $(\text{CF}_3)_3\text{CI}$ по сравнению с молекулами CF_3I , по-видимому, объясняется большей вероятностью оптического перехода или большей концентрацией спектра люминесценции вблизи 1,3 мкм.

Литература

1. Амбарцумян Р.В., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А. Письма в ЖЭТФ, 1978, 28, 696.
2. Должиков В.С., Лохман В.Н., Чекалин Н.В., Шибанов А.Н. Квантовая электроника, 1978, 5, 648.
3. Багратшвили В.Н., Бугримов В.Н., Деев Л.Е., Кудрявцев Ю.А., Кузьмин Н.В., Летохов В.С., Свиридов А.П. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 155.
4. Козлов А.С., Правилон А.М. Химия высоких энергий, 1981, 15, 514.
5. Mulliken R.S. Phys. Rev., 1935, 47, 413.
6. Бориев И.А., Величко А.М., Гордон Е.Б., Надейкин А.А., Никитин А.И., Тальрозе В.Л. Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по лазерной химии, 1982, Звенигород, стр. 38.
7. Бобышев А.А., Бориев И.А., Надхин А.И., Сотниченко С.А., Гордон Е.Б. Оптика и спектроскопия, 1981, 41, 882.