

КАСКАДНАЯ ПРЕДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ  $\text{Cs}_2^*$  И  $\text{Rb}_2^*$ 

Н.Н.Костин, С.Г.Пржибельский

Экспериментально установлен безызлучательный и бесстолкновительный распад молекул  $\text{Cs}_2^*$  и  $\text{Rb}_2^*$  оптически возбужденных в состоянии с энергией меньшей энергии диссоциации. Распад объяснен последовательностью неадиабатических внутримолекулярных переходов.

Ранее [1] сообщалось о наблюдении изменения оптической плотности в полосах поглощения молекул  $\text{Rb}_2$  под действием излучения рубинового лазера. В дальнейшем [2,3] было показано, что при возбуждении паров щелочных металлов в области полос молекулярного поглощения происходит эффективный фотораспад молекул  $\text{Me}_2$ . В настоящей работе исследован механизм процесса фотораспада.

В эксперименте насыщенные двухкомпонентные пары ( $\text{Me} + \text{Me}_2$ ) щелочных металлов возбуждались моноимпульсом излучения лазера в области полосы поглощения  ${}^1\Sigma_g^- - {}^1\Pi_u$  (см. рис.1). Процент распавшихся молекул измерялся по относительному изменению оптической плотности  $\Delta\kappa/\kappa_0$  в  ${}^1\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_u^+$  полосе. Ширина спектра излучения лазера составляла  $1 + 0,1 \text{ см}^{-1}$ , а длительность моноимпульса  $2 \cdot 10^{-8}$  сек была близка к величине длительности флуоресцентного распада  ${}^1\Pi_u$  состояния.

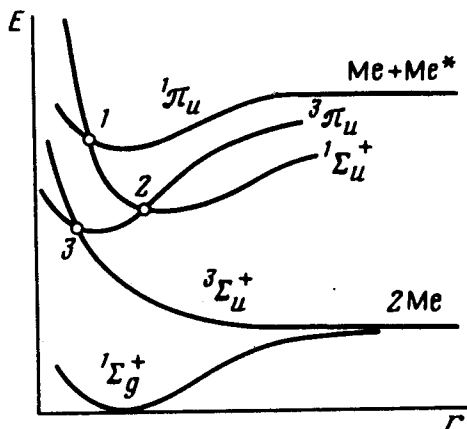


Рис.1. Схема диабатических термов молекул тяжелых щелочных металлов. Сведения о пересечении термов: 1)  ${}^1\Sigma_u^+$  с  ${}^1\Pi_u$  из [4], 2)  ${}^1\Sigma_u^+$  с  ${}^3\Pi_u$  из [5], 3)  ${}^3\Pi_u$  с  ${}^3\Sigma_u^+$  из [6]

Основные результаты экспериментов сводятся к следующему.

1) Действие моноимпульса вызывало однородное (одновременное) просветление во всей  ${}^1\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_u^+$  полосе за время, не превышающее  $10^{-7}$  сек — времени разрешения регистрирующей аппаратуры в условиях, когда частота газокинетических соударений составляла  $\lesssim 3 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ . Независимость  $\Delta\kappa/\kappa_0$  от давления паров  $\text{Cs}_2$  установлена в диапазоне изменения концентрации атомов в 7, а молекул в 25 раз ( $T = 270 + 370^\circ \text{C}$ ).

2) Сигнал просветления  $\Delta\kappa/\kappa_0$  сублинейно зависел от интенсивности возбуждения  $I$ . Насыщение в зависимости при  $I = 10^7 \text{ Вт/см}^2$  отвечало значительному ( $\approx 50\%$ ) распаду молекул (рис.2).

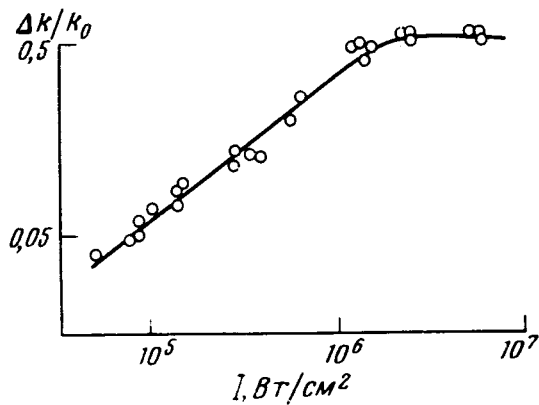


Рис. 2

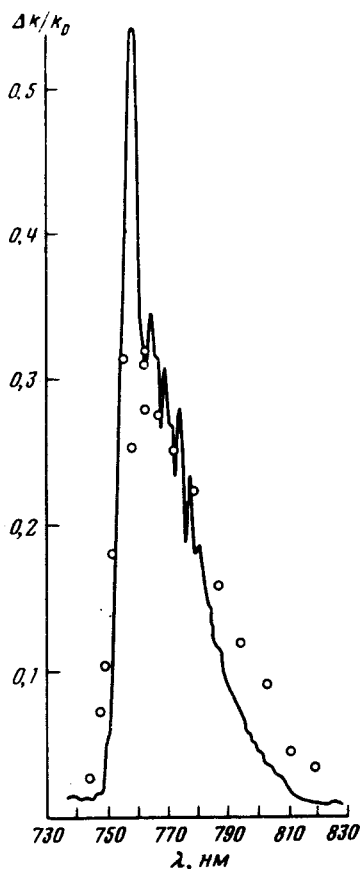


Рис. 3

3) Зависимость изменения оптической плотности  $\Delta\kappa/\kappa_0$  молекул  $\text{Cs}_2$  от длины волны  $\lambda$  возбуждающего излучения, полученная при  $I = 4 \cdot 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^2$  приведена на рис. 3 (точки). Там же сплошной линией изображен спектр поглощения в  ${}^1\Sigma_g^- - {}^1\Pi_u$  полосе  $\text{Cs}_2$ . Очевидно подобие этих спектров.

Изложенные факты свидетельствуют о бесстолкновительном механизме распада молекул  $\text{Me}_2^*$ , возбужденных в состоянии  ${}^1\Pi_u$ . На безызлучательный характер фотораспада указывает наблюдавшееся смещение термодинамического равновесия в системе  $\text{Me} + \text{Me}_2$ : после действия импуль-

са излучения лазера начальная (равновесная) оптическая плотность восстанавливалась за время  $10^{-2} - 10^{-3}$  сек, в зависимости от давления паров, что соответствует времени отвода тепла из объема возбуждения. Оценка показывает, что разогрев подсистемы атомов в результате безызлучательного распада молекул обеспечивает наблюдаемое изменение константы равновесия в парах.

Наблюдавшийся распад молекул может быть объяснен преддиссоциацией из  $^1\Pi_u$  состояния. Эффективным каналом распада может служить последовательная цепочка переходов  $^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_u \rightarrow ^3\Pi_u \rightarrow ^3\Sigma_u$  (каскадная преддиссоциация). Выбор этого канала и его эффективность обусловлены наличием точек пересечения у указанных термов (см. рис. 1). Возмущениями, вызывающими указанную последовательность переходов, являются кориолисово, спин-орбитальное и кориолисово соответственно. Частоту распада  $\Gamma$  молекул указанным путем можно определить методом квазиклассической теории преддиссоциации [10], однако ввиду того, что кориолисова связь между термами является слабой, а спин-орбитальная — связью промежуточной силы, достаточную оценку  $\Gamma$  дает теория возмущений:

$$\Gamma = \nu_{\Pi} p_1 p_2 p_3, \quad (1)$$

где  $\nu_{\Pi}$  — частота классических осцилляций в яме  $^1\Pi_u$  состояния, а

$$p_i = 4\pi a_i^2 / v_i \hbar \Delta F_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2)$$

ландоу-зинеровская вероятность неадиабатических переходов с традиционными [7] обозначениями. Индекс  $i$  отмечает соответствующие точкам пересечения 1, 2, 3 рис.1 величины. Вкладом быстро осциллирующих слагаемых интерференционной природы в выражениях (1) и (2) пренебрежено. Для численной оценки  $\Gamma$  были взяты следующие правдоподобные величины:  $\nu_{\Pi} = 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ ,  $\Delta F_i = 5 \cdot 10^{-5} \text{ дин}$ ,  $v_i = 5 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$ ,  $a_{1,3} / \hbar \approx \hbar l / \mu R_{1,3}^2 = 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ , так как характерные орбитальные числа  $l \approx \sqrt{\kappa_B T / B \hbar} \approx 100$ , а  $R_{1,3} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  и масса  $\mu = 10^{-22} \text{ г}$ . Вращательная константа  $B = 10^9 \text{ сек}^{-1}$ . Величину  $p_2$  следует полагать порядка единицы, так как матричный элемент  $a_2$  близок по величине [7] к атомной спин-орбитальной константе, которая в данном случае велика (дублетное расщепление для Rb —  $238 \text{ см}^{-1}$ , для Cs —  $554 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом в рамках принятой модели  $\Gamma \approx 10^8 \text{ сек}^{-1}$ , что близко по величине к частоте радиационной релаксации возбужденной молекулы и обратной длительности импульса возбуждения. Оценка указывает на возможность безызлучательного распада молекул  $\text{Me}_2^*$  из возбужденного  $^1\Pi_u$  состояния за радиационное время жизни путем каскадной преддиссоциации и не противоречит данным о длительности флуоресцентного распада  $^1\Pi_u$  состояния [8].

Значительный процент распада молекул при больших интенсивностях возбуждения может быть объяснен на основе представлений о молекулярной полосе как о неоднородно уширенном ансамбле двухуровневых систем [8]. В рамках модели равномерного распределения частот пе-

переходов заселенность  $n$  состояния  ${}^1\Pi_u$  при действии квазирезонансного переходом излучения определяется выражением

$$n = (\Delta\omega)^2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} (\Delta\omega / \sqrt{(\Delta\omega)^2 + \gamma_2^2}) / 2 \Delta\Pi \sqrt{(\Delta\omega)^2 + \gamma_2^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta\omega$  — спектральная ширина провала в неоднородно уширенной полосе, вызванного насыщением [9] переходов  ${}^1\Sigma_g^- - {}^1\Pi_u$  (в условиях насыщения  $\Delta\omega \sim \sqrt{I}$ ),  $\gamma_2$  — частота фазовой релаксации этих переходов,  $\Delta\Pi$  — максимальная нерезонансность оптического возбуждения в неоднородно уширенной полосе (половина частоты колебательного кванта  ${}^1\Pi_u$  состояния,  $\Delta\Pi = 6 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ ). По данным работы [9]  $\Delta\omega = 4,5 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1} \gg \gamma_2$  при  $I = 10^6 \text{ Вт/см}^2$ . Таким образом, согласно (3) при  $I = 10^7 \text{ Вт/см}^2$  следует ожидать  $\approx 20\%$ -й распад за время действия моноимпульса излучения лазера. Это меньше зарегистрированного. Возможно, что расхождение оценки и измерений вызвано принятой аппроксимацией: допущением равномерного распределения плотности частот переходов в неоднородно уширенной полосе.

Явление каскадной преддиссоциации представляет интерес с нескольких точек зрения (спектроскопической, физико-химической и др.) и должно иметь достаточно общий характер, так как пересечение адиабатических термов возбужденных молекул реализуется часто, особенно в многоатомных системах. В дополнение к традиционному фотолиз молекул при больших интенсивностях возбуждения позволяет обнаруживать преддиссоционный канал в тех случаях, когда частота распада этим каналом мала по сравнению с радиационной. При этом зависимость выхода фотореакции может становиться нелинейной функцией интенсивности и определяться характером, в частности шириной, спектра возбуждения.

Авторы благодарны А.М.Бонч-Бруевичу за поддержку в работе и В.В.Хромову за полезные обсуждения и замечания. Один из авторов (Н.Н.К.) приносит благодарность И.И.Собельману и участникам руководимого им семинара за обсуждение ряда вопросов, связанных с работой.

Государственный  
оптический институт  
им. С.И.Вавилова

Поступила в редакцию  
29 августа 1978 г.

### Литература

- [1] Н.Н.Костин, В.А.Ходовой, В.В.Хромов, Н.А.Чигирь. Письма в ЖЭТФ, **14**, 589, 1971.
- [2] Н.Н.Костин, В.А.Ходовой. Изв. АН СССР, сер. физ., **37**, 2094, 1973.
- [3] Н.Н.Костин, В.А.Ходовой. Изв. АН СССР, сер. физ., **37**, 2084, 1973.
- [4] J.M.Brom, H.P.Broida. J. Chem. Phys., **61**, 982, 1974.
- [5] A.C.Roach. J.Mol. Spectr., **42**, 27, 1972.
- [6] Е.Е.Никитин, А.И.Шушин. ОпС, **43**, 339, 1977.
- [7] Е.Е.Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., изд. "Химия", 1970.
- [8] Н.Н.Костин, М.П.Соколова, В.А.Ходовой, В.В.Хромов. ЖЭТФ, **62**, 476, 1972.

[ 9 ] Н.Н.Костин, В.А.Ходовой, В.В.Хромов. Изв. АН СССР, сер. физ.,  
37, 2090, 1973.

[ 10 ] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика, М., изд. Наука,  
1974, § 90.

---