

пучка [9], позволяет разделить вклады соответствующих процессов. Кривая 1 рис. 2 отвечает случаю параллельных поляризаций волн возбуждения и флуоресценции RB, 3 — скрещенных, 2 — случаю, когда угол между векторами поляризации равен $\arctg \sqrt{2}$.

Не останавливаясь подробно на анализе экспериментальных зависимостей, аналогичных полученным методом пробного пучка и детально рассмотренных в работе [10], приведем лишь результаты измерений. Для красителя RB время распада электронного возбуждения составило $T_{эл} = 1,8 \pm 0,2$ нс, а время разворота дипольного момента $T_{ор} = 320 \pm 30$ пс (концентрация этанольного раствора $C = 2 \cdot 10^{-5}$ м/л). Измеренные времена $T_{эл}$, $T_{ор}$ для RB находятся в хорошем соответствии с результатами, опубликованными в работе [11]. Для раствора нильского синего в этаноле $T_{эл} = 2,9 \pm 0,3$ нс и $T_{ор} = 1,0 \pm 0,1$ нс ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ м/л).

Таким образом, высокая точность метода и возможность работы в любом спектральном диапазоне могут сделать его одним из самых перспективных в пикосекундной спектроскопии конденсированных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ахманов С. А., Хохлов Р. В. Проблемы нелинейной оптики. М.: Изд-во ВИНТИ, 1964. [2] Воронин Э. С., Стрижевский В. Л. УФН, 1979, 127, с. 99. [3] Крюков П. Г., Матвеев Ю. А., Николосян Д. Н. Квант. электроника, 1975, 2, с. 2269. [4] Aikock A. J., Walker A. C. Appl. Phys. Lett., 1974, 25, p. 299. [5] Beddard G. S., Doust T., Porter G. Chem. Phys., 1981, 61, p. 17. [6] Mahr H., Hirsch M. D. Opt. Comm., 1975, 13, N 2, p. 96. [7] Daly T., Mahr H. Solid State Comm., 1978, 25, N 5, p. 323. [8] Сверхкороткие световые импульсы. Под ред. С. Шапиро. М.: Мир, 1981. [9] Lessing H. E., Jena A. von. Chem. Phys. Lett., 1976, 42, p. 213. [10] Васильева М. А. и др. Кр. сообщ. по физике ФИАН, 1981, № 10, с. 63. [11] Berndt K., Durr H., Palme D. Opt. Comm., 1982, 42, N 6, p. 419.

Поступила в редакцию
12.07.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 2

УДК 535.33:536.48:621

СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКИХ ОБЕРТОНОВ КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ СН-КОЛЕБАНИЙ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ: УЧЕТ ВКЛАДА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

О. Штенцель (ГДР), Н. И. Коротеев

(кафедра общей физики и волновых процессов)

1. **Введение.** Высоковозбужденные колебательные состояния валентных связей СН в многоатомных молекулах представляют особый интерес по двум причинам. Во-первых, благодаря высокой частоте нормальных СН-колебаний ($\omega_0 \approx 3000$ см⁻¹) их обертоны расположены в области квазиконтинуума уровней энергии остальных колебательных мод. Избирательно возбужденное колебание связи СН может быстро отдать свою энергию близлежащим состояниям квазиконтинуума, что уменьшает время жизни СН-колебания и тем самым вызывает однородное уширение спектральной линии перехода. Таким образом, информация об однородном уширении таких переходов дает возможность оценить скорость «стохастизации» колебательной энергии в области квазиконтинуума. Во-вторых, из-за большого отличия частоты

СН-колебания от частот остальных нормальных мод энергия этого колебания практически локализована в СН-связи, что позволяет говорить о локальности СН-моды. Эта локальность и делает ее интересной с точки зрения селективной лазерной колебательной фотохимии [1]. Ниже приведены схемы и результаты расчета спектра ИК поглощения для молекулы $(CF_3)_3CH$ в области второго обертона СН-колебания и для молекулы $CHCl_2F$ в области пятого обертона СН-колебания. Основная идея предпринятого расчета состоит в точном учете неоднородного колебательно-вращательного уширения регистрируемых на эксперименте спектров.

Мы представили эти спектры как результат наложения всех разрешенных по правилам отбора колебательно-вращательных переходов в молекулярном ансамбле, причем форма каждой отдельной однородно уширенной колебательно-вращательной компоненты принималась лоренцевой. Полуширина Γ , полагавшаяся одинаковой для всех вращательных переходов, и служила подгоночным параметром. В работе [2] были проделаны аналогичные расчеты применительно к основному тону и первому обертому СН-колебания в молекуле $(CF_3)_3CH$. Структура молекулы $(CF_3)_3CH$ исследована в [3], ее главные моменты инерции приведены в [4]. Экспериментальный спектр поглощения этой молекулы в области второго обертона СН-колебания получен в нашей лаборатории (см. [5]). Экспериментальный спектр оптического поглощения в области пятого обертона СН-колебания в $CHCl_2F$ приведен в работе [6].

2. Методика и результаты расчета применительно к молекуле $(CF_3)_3CH$. Рассматривая молекулу как симметричный волчок, нетрудно в пренебрежении зависимостью вращательных постоянных от колебательного состояния рассчитать форму спектра.

Используя стандартное выражение для уровней энергии симметричного волчка [7]

$$E(J, K) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_A} + \left(\frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_A} \right) \hbar^2 K^2 \quad (1)$$

и известное выражение для интенсивностей ИК-поглощения в случае параллельной полосы [7]

$$P(J, K) = A(J, K) \cdot g(K) \cdot (2J+1) \exp \left[-\frac{E(J, K)}{kT} \right], \quad (2)$$

где

$$g(K) = \begin{cases} 2, & K \neq 0, \\ 1, & K = 0, \end{cases}$$

k — постоянная Больцмана, $A(J, K)$ — квадрат матричного момента перехода, спектр поглощения получим в результате суммирования по всем квантовым числам J и K :

$$P(\omega) \sim \sum_J \sum_{K=0}^J P(J, K) \{[\omega_0(J) - \omega]^2 + \Gamma^2\}^{-1} \quad (3)$$

с учетом правил отбора

$$\Delta K = 0, \Delta J = 0 \pm 1 \text{ при } K \neq 0, \Delta J = \pm 1 \text{ при } K = 0. \quad (4)$$

Главные моменты инерции молекулы $(CF_3)_3CH$ были определены в [4]: $I_A = I_B = 933,5 \cdot 10^{-40}$ г·см², $I_C = 1438 \cdot 10^{-40}$ г·см².

На рис. 1. показаны экспериментальный спектр, полученный в [5], и теоретический, рассчитанный по формулам (1)—(4). Ширина экспериментального спектра на уровне 0,5 по интенсивности составляет

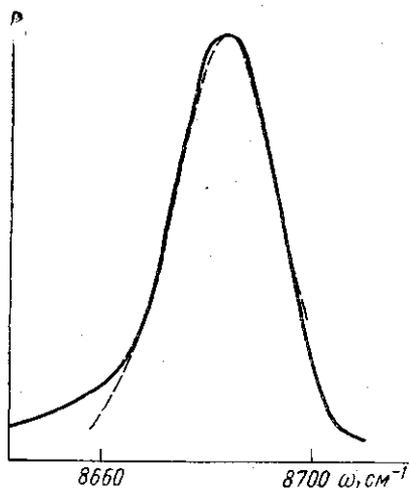


Рис. 1. Экспериментальный (сплошной) и рассчитанный (пунктир) спектры второго обертона СН-колебания в молекуле $(CF_3)_3CH$

25 cm^{-1} . Именно такая ширина расчетного спектра получается в том случае, когда однородная ширина переходов принимается равной 20 cm^{-1} , т. е. при $\Gamma = 10 cm^{-1}$. В соответствии со сказанным выше однородная ширина каждой колебательно-вращательной компоненты обусловлена уходом энергии из рассматриваемой моды.

3. Методика и результаты расчета применительно к молекуле $CHCl_2F$. Экспериментальный спектр поглощения в области пятого обертона СН-колебания $CHCl_2F$, полученный в [6], приведен на рис. 2, а. Считая частоту основного тона СН-колебания равной 2992 $^{-1}$ и ангармонизм равным 100 cm^{-1} (эти значения отвечают рассмотренной ранее молекуле $(CF_3)_3CH$, соответствующие данные по молекуле $CHCl_2F$ отсутствуют), мы можем оценить частоту пятого обертона: $\omega_5 \approx 16450 cm^{-1}$. В экспериментальном спектре наиболее близкий к этой частоте пик, однако, является слишком узким

($\Delta\omega \approx 26 cm^{-1}$; такая ширина в данной молекуле обусловлена фактически одним вращением), так что следует предположить, что пятому обертому отвечает второй по интенсивности пик в экспериментальном спектре поглощения с шириной $\Delta\omega \approx 44 cm^{-1}$, который расположен около частоты $\omega = 16350 cm^{-1}$.

Мы оценили главные моменты инерции этой молекулы, яв-

ляющиеся главными моментами инерции этой молекулы, яв-

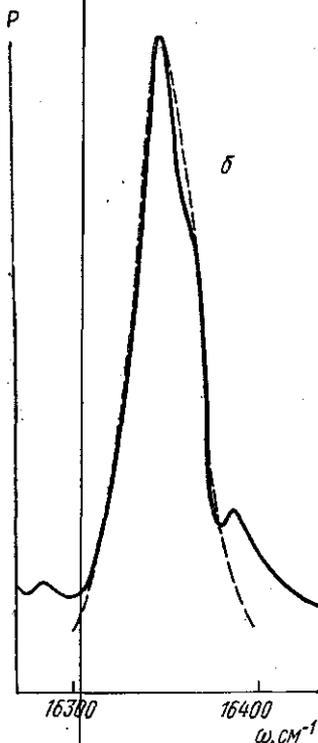
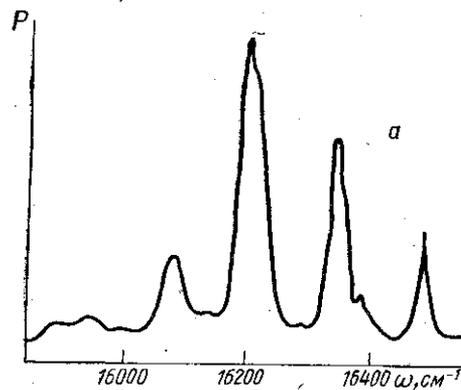


Рис. 2. Экспериментальный спектр в области 5-го обертона СН-колебания в молекуле $CHCl_2F$ (а) и сравнение с рассчитанным (б). Рассчитанный спектр изображен пунктиром

ляющейся в отличие от $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ асимметричным волчком: $I_A = 141 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, $I_B = 93 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, $I_C = 217 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$.

Пренебрегая расщеплением состояния с определенным J на $2J+1$ подуровней и используя вместо этого среднюю энергию для данного J , в качестве первого приближения можно воспользоваться выражением для интенсивности поглощения симметричного волчка, просуммированным по всем K . Тогда задача вычисления спектра поглощения сводится к предыдущей, рассмотренной в разделе 2 настоящей работы. В данном случае мы дополнительно учли зависимость моментов инерции от колебательного состояния. С этой целью мы воспользовались потенциалом Морзе, аппроксимирующим потенциал СН-колебания:

$$V(r-r_e) = D_e \{1 - \exp[-\beta(r-r_e)]\}^2.$$

Для оценки мы положили D_e равным 45000 см^{-1} , а $r_e = 1,3 \text{ \AA}$, β получается равным $1,7 \text{ \AA}^{-1}$.

Результат расчета приведен на рис. 2, б. Как видно, экспериментальная кривая хорошо воспроизводится в том случае, когда $\Gamma = 10 \text{ см}^{-1}$, т. е. однородная ширина составляет 20 см^{-1} .

Чисто вращательный вклад, таким образом, для CHCl_2F получается равным 24 см^{-1} .

4. Заключение. Объединяя полученное нами значение ширины однородной составляющей колебательно-вращательного перехода во втором обортоне колебания СН в молекуле $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ с рассчитанными в [2] значениями этого параметра для основного тона и первого обертона в этой молекуле, мы можем составить следующую таблицу для $\Delta\omega = 2\Gamma$. Основной тон: $\Delta\omega = 3 \text{ см}^{-1}$ ($v=0 \rightarrow v=1$), первый обертон: $\Delta\omega = 12 \text{ см}^{-1}$ ($v=0 \rightarrow v=2$), второй обертон: $\Delta\omega = 20 \text{ см}^{-1}$ ($v=0 \rightarrow v=3$). В случае молекулы CHCl_2F мы получили для ширины однородной составляющей пятого обертона величину 20 см^{-1} .

Авторы признательны А. А. Макарову за внимание к работе и помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Zewail A. Phys. Today, 1980, N 11, p. 27. [2] Dubal H. R., Quack M. Chem. Phys. Lett., 1980, 72, N 2, p. 342. [3] Stolevik R., Thom E. Acta Chem. Scand., 1971, 25, N 9, p. 3205. [4] Bürger H., Pawelke G. Spectrochim. Acta, 1979, 35 A, N 6, p. 559. [5] Говорков С. В. Дипломная работа. Физфак МГУ, 1984. [6] Wong J. S., Moore C. B. In.: Lasers and Applications. Ed. W. O. N. Guimaraes, C.-T. Lin, A. Mooradian. N. Y.: Springer-Verlag, 1981, p. 157—162. [7] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949, с. 443—453.

Поступила в редакцию
24.09.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 2

АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 534.211.4

О ДВИЖЕНИИ ЧАСТИЦ СРЕДЫ В АКУСТИЧЕСКИХ ПОЛЯХ СЛОЖНОЙ СТРУКТУРЫ

А. Н. Жуков, А. Н. Иванников, Б. Н. Нюнин, О. С. Тонаканов

(кафедра акустики)

При решении многих практических задач акустики часто необходима полная информация о волновых процессах, происходящих в сре-