

УФ МНОГОФОТОННАЯ ИОНИЗАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

*В.М.Акулин, В.Д.Вурдов, Г.Г.Есадзе, Н.В.Карлов,
А.М.Прохоров, Э.М.Хохлов*

Экспериментально обнаружено влияние колебательного возбуждения многоатомных молекул на процессы их УФ многофотонной трансформации с образованием молекулярных ионов и заряженных фрагментов. Наблюдались эффекты включения и переключения каналов трансформации, а также изменения степени фотонности соответствующих им процессов при изменении колебательного состояния молекулы.

Колебательное возбуждение молекул изменяет положение их электронных полос поглощения ¹ и, тем самым, значительно расширяет возможности классической УФ фотохимии. Известны примеры ² переключения УФ фотохимической реакции под действием ИК поля, возбуждающего колебания молекулы CF_2Cl_2 определенного модового состава. Механизм такого эффекта на уровне элементарного акта не исследован.

Мы сообщаем о наблюдении элементарного акта процесса многофотонной ионизации молекул CF_3I и CF_2Cl_2 излучением КгF-лазера и исследовании влияния на нее ИК колебательного возбуждения. Эксперименты проводились на время-пролетном масс-спектрометре, в рабочую камеру ионного источника которого, содержащую молекулы исследуемого газа при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ торр, вводилось ИК излучение импульсного ТЕА – CO_2 -лазера ³, а иони-

зация осуществлялась сфокусированным излучением эксимерного КгF-лазера (длина волны 248 нм) импульсом длительностью 30 нс с плотностью энергии 4 Дж/см².

Зависимости амплитуд пиков тока ионных фрагментов молекулы CF₂Cl₂ от энергии, поглощенной модой ν₁, соответствующей валентным колебаниям по C—F связям, изображены на рис. 1. При возбуждении моды ν₈, соответствующей колебанию по C—Cl связи, распада молекулы на заряженные фрагменты (с точностью до чувствительности регистратора ионов, составляющей 10⁻⁷ от числа облучаемых молекул), не наблюдалось. Это говорит в пользу того, что при достигнутых уровнях возбуждения стохастизация не происходит. Об этом же свидетельствуют и эксперименты по фрагментации молекулы электронным ударом, проведенные по методике, описанной нами ранее⁴. Обращает на себя внимание сохранение пропорциональности амплитуд ионных пиков как при изменении поглощенной энергии, так и при изменении частоты возбуждения в пределах полосы ν₁. Это, по-видимому, есть следствие возбуждения только одного из термов молекулярного иона, чему соответствует диссоциация с фиксированными пропорциями продуктов распада.

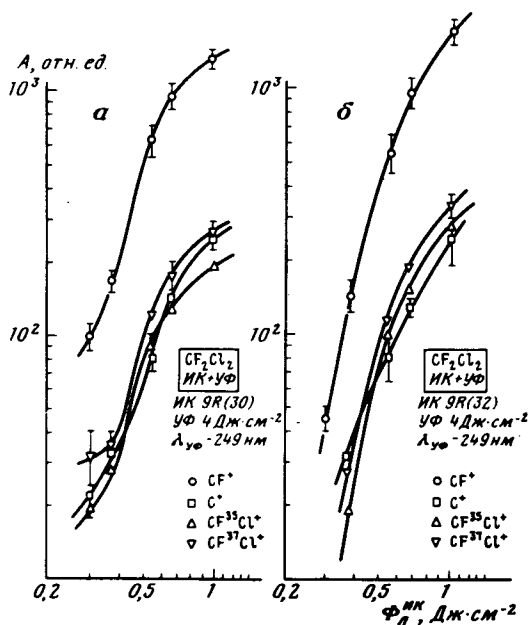


Рис. 1

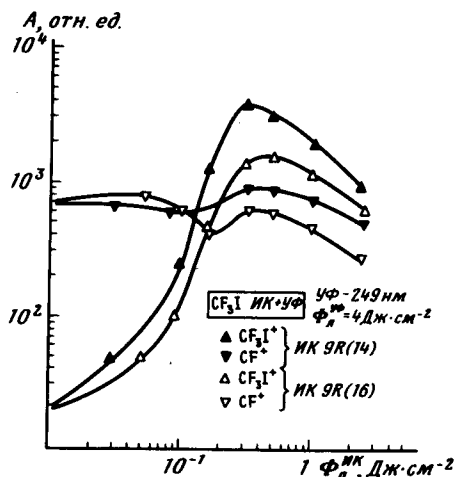


Рис. 2

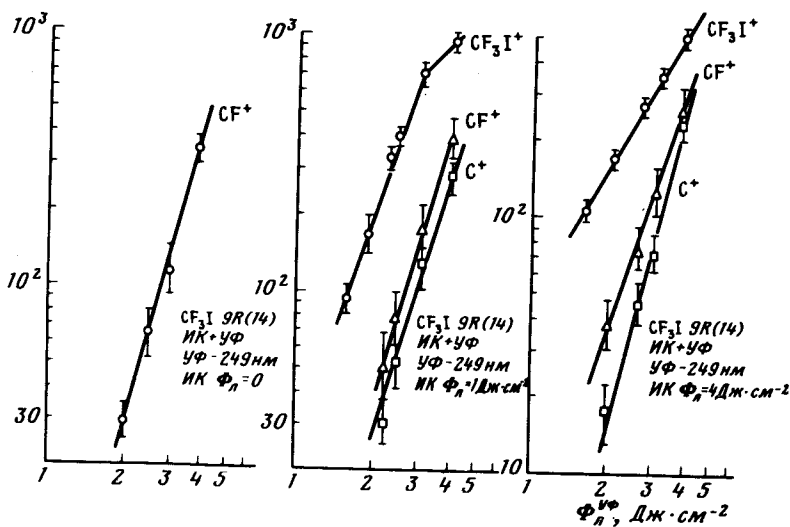


Рис. 3

Качественно иные зависимости амплитуд ионных пиков заряженных фрагментов наблюдаются для молекулы CF_3I (рис. 2). Колебательное движение этой молекулы стохастизуется уже начиная с 3 ÷ 4-го уровня моды ν_1^{-4} , поэтому частотная зависимость характера фрагментации в поле УФ излучения для нее не наблюдается. Однако для нее имеет место изменение соотношений между амплитудами ионных пиков для фрагмента CF^+ с одной стороны и амплитуды ионного пика фрагмента CF_3I^+ с другой. Последний ион появляется под действием лазерного излучения только после предварительного колебательного возбуждения молекулы. Изменение пропорций фрагментации свидетельствует о том, что УФ излучение осуществляет ионизацию переводом на несколько (как минимум два) термов молекулярного иона CF_3I^+ , один из которых соответствует связанному, а другой – разлетному состояниям. На это же указывает наблюдение зависимости вероятности образования фрагментов от интенсивности УФ поля (рис. 3). Степень фотонности процесса с образованием иона CF^+ равна четырем и не зависит от уровня колебательного возбуждения, – изменяется лишь сечение этого процесса. Степень фотонности перехода с образованием иона CF_3I^+ изменяется как с ростом запаса колебательной энергии так и с ростом интенсивности УФ излучения.

Качественные объяснения наблюдаемых закономерностей УФ многофотонного процесса фотоионизации колебательно-возбужденных молекул состоит, на наш взгляд, в следующем. Ионизация молекулы УФ излучением происходит через промежуточные состояния, соответствующие колебательным уровням возбужденных электронных термов. При изменении колебательного состояния основного электронного терма, стартового для УФ процесса, за счет ИК возбуждения изменяются частоты франк-кондоновских переходов на промежуточные термы и, тем самым, осуществляется перестройка промежуточных резонансов, изменяющая сечение многофотонного перехода. Этим можно объяснить наблюдающиеся закономерности для молекулы CF_2Cl_2 . Для объяснения эффектов, происходящих в молекуле CF_3I следует принять во внимание возможность существования различных каналов УФ возбуждения, соответствующих процессам различной степени фотонности. Изменение стартового уровня различным образом подстраивает промежуточные уровни различных каналов и изменяет тем самым соотношения вероятностей образования различных ионных фрагментов. Отметим также, что в многоатомных молекулах, колебательное движение которых существенно многомерно, число промежуточных состояний по которым осуществляется франк-кондоновский переход, велико, а их плотность высока. По этой причине многофотонные переходы происходят не через одиночные промежуточные уровни, а через зоны уровней, образованные колебательной подструктурой электронных термов. Следовательно в интенсивных полях, когда оказывается выполненным условие существования квазиконтинуума (штарковское уширение уровней больше характерного расстояния между соседними состояниями) следует ожидать изменения степенной зависимости вероятности образования ионов от интенсивности УФ излучения, что, по-видимому, и наблюдается в процессе образования иона CF_3I^+ при колебательном возбуждении молекулы CF_3I до уровня $3 \nu_1 \approx 3000 \text{ см}^{-1}$.

Литература

1. Карлов Н.В., Конев Ю.Б., Прохоров А.М. Письма в ЖЭТФ, 1971, 14, 178.
2. Коляшенко А.В., Ораевский А.Н., Стародубцев Н.Ф. Химия высоких энергий, 1984, 18, 72.
3. Акулин В.М., Вурдов В.Д., Есадзе Г.Г., Карлов Н.В., Прохоров А.М., Сусанин А.А., Хохлов Э.М. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 53.
4. Акулин В.М., Вурдов В.Д., Есадзе Г.Г., Карлов Н.В., Прохоров А.М., Сусанин А.А., Хохлов Э.М. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 432.