

ОБ ОТКЛОНЕНИИ ОТ ПРИНЦИПА ФРАНКА – КОНДОНА ПРИ ЗАСЕЛЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ СОСТОЯНИЯ $A^2 \pi$ ИОНОВ CO^+ , ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ CO

Г.Н.Полякова, В.Ф.Ерхо, А.В.Зац, Я.М.Фогель

В последние годы были опубликованы работы [1,2], в которых наблюдалось отклонение от принципа Франка – Кондона при заселении колебательных уровней возбужденного $A^2 \pi$ состояния иона CO^+ , образованного при столкновениях медленных ионов с молекулами CO . На данной стадии изучения явления заселения колебательных уровней двухатомных молекул могут оказаться более полезными эксперименты с образованием исследуемых частиц в более простых процессах, например, в процессе столкновения электронов с двухатомными молекулами. С этой целью нами было произведено исследование заселенностей колебательных уровней состояния $A^2 \pi$ иона CO^+ , возникавшего при соударении электронов с молекулами CO .

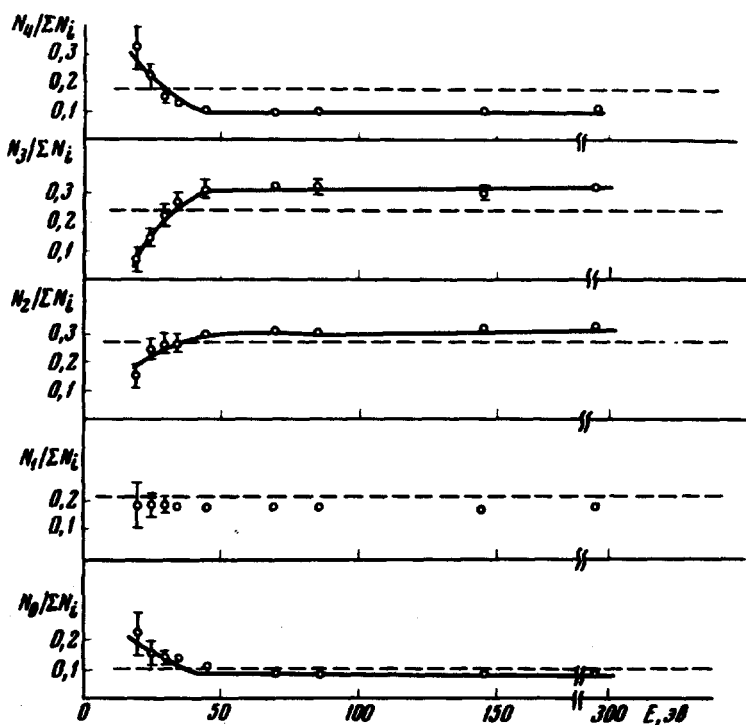
Определение относительной заселенности уровней $v' = 0, 1, 2, 3, 4$ состояния $A^2 \pi$ иона CO^+ производилось путем измерения относительной интенсивности полос системы хвостов комет иона CO^+ (переход $A^2 \pi \rightarrow x^2 \Sigma$). Относительные заселенности колебательных уровней вычислялись по относительным интенсивностям полос и вероятностям перехода между состояниями $A^2 \pi$ и $x^2 \Sigma$ иона CO^+ , приведенными в работе [3].

Излучение ионов CO^+ возникало при прохождении электронов с энергией 20–300 эв через камеру столкновений, заполненную окисью углерода. Это излучение разлагалось в спектр с помощью спектрографа ИСП-51 и интенсивность исследуемых полос измерялась фотоэлектрическим методом.

Величины давления CO и силы тока электронного пучка выбраны так, чтобы выполнялось условие однократности столкновений электронов с молекулами CO . Были измерены относительные интенсивности полос колебательными переходами (0,1), (1,0), (2,0), (3,0) и (4,2), что дало возможность определить заселенности уровней с $v' = 0, 1, 2, 3, 4$. Область спектра вблизи указанных полос была тщательно исследована и было установлено отсутствие наложения полос нейтральной молекулы CO и линий углерода и кислорода на исследуемые полосы.

На рис.1 приведены зависимости относительных заселенностей уровней с $v' = 0, 1, 2, 3, 4$ состояния $A^2 \pi$ иона CO^+ от энергии электронов; пунктирные линии, проведенные на этом рисунке, соответствуют значениям относительных заселенностей исследованных уровней, рассчитанным на основании принципа Франка – Кондона [4]. Как видно из рис.1 в интервале энергий электронов 50–300 эв относительные заселенности колебательных уровней иона CO^+ ($A^2 \pi$) не зависят от энергии электронов. Это означает, что заселение этих уровней в процессе образования ионов CO^+ ($A^2 \pi$) при соударениях электронов указанных энер-

гий с молекулами CO происходит соответственно принципу Франка – Кондона. Соударения с молекулами CO электронов, имеющих энергию меньше 50 эв, приводит к появлению ионов CO^+ ($A^2 \pi$) с заселенностью колебательных уровней с $v' = 0, 2, 3, 4$, отличающейся от того, что следовало ожидать на основании принципа Франка – Кондона. Отклонение от Франка – кондоновских значений заселенностей монотонно увеличивается с уменьшением энергии электронов.



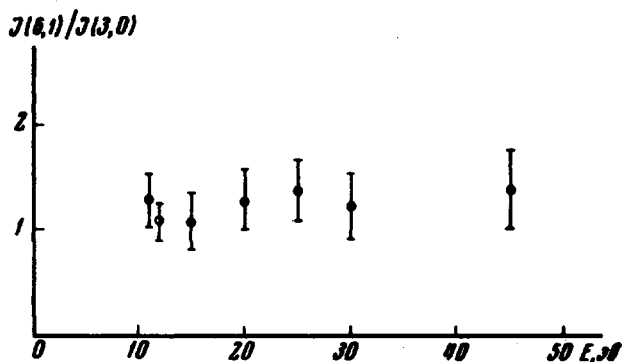
Фиг. 1. Зависимость относительных заселенностей $N_i / \Sigma N_i$ колебательных уровней состояния $A^2 \pi$ иона CO^+ с $v' = 0, 1, 2, 3, 4$ от энергии электронов

Представляло интерес выяснить, наблюдается ли отклонение от принципа Франка – Кондона при заселении колебательных уровней возбужденных состояний нейтральной молекулы CO. С этой целью были исследованы зависимость отношения интенсивностей полос триплетной системы молекулы CO (переход $d^3 \pi \rightarrow \sigma^3 \pi$) с колебательными переходами (6,1), (5,1) и (3,0) от энергии электронов. Точки зависимости отношения интенсивностей полос (6,1) и (3,0) приведены на рис.2. Зависимость отношения интенсивностей полос (5,1) и (3,0) от энергии электронов имела аналогичный вид.

Как видно из рис.2 отношение интенсивностей указанных выше полос не зависит от энергии электронов вплоть до энергии близкой к порогу возбуждения состояния $d^3 \pi$ молекулы CO. Из этого факта можно сделать вывод, что заселение колебательных уровней состояния $d^3 \pi$ мо-

лекулы CO, возбужденного ударом электронов с энергией близкой к порогу возбуждения, происходит в соответствии с принципом Франка – Кондона.

Отклонение от принципа Франка – Кондона наблюдалось также при ионизации молекулы N_2 электронным ударом [5] и при фотоионизации молекул O_2 , N_2 и CO [6]. Авторы указанных работ предложили объяснение отклонения от принципа Франка – Кондона основанное на предположении о том, что часть наблюдающихся в эксперименте молекулярных ионов возникает не в процессе прямого перехода из основного состояния молекулы в основное состояние молекулярного иона, а в результате двухстадийного процесса, промежуточными состояниями, в котором являются высоковозбужденные автоионизационные состояния нейтральной молекулы. Является разумным предположить, что возможной причиной отклонения от принципа Франка – Кондона при заселении колебательных уровней состояния $A^2 \pi$ иона CO^+ , наблюдавшегося в настоящей работе, может быть образование части этих ионов путем автоионизации высоковозбужденных ридберговских состояний молекулы CO. Такие состояния, сходящиеся к состоянию $A^2 \pi$ иона CO^+ , были спектроскопически наблюдаемы в работе [7].



Фиг. 2. Зависимость отношения интенсивностей полос триплетной системы молекул CO, соответствующих колебательным переходам (6,1) и (3,0) от энергии электронов

Следует указать на некоторое различие в характере автоионизационных состояний, участвующих в процессах заселения основных [5,6] и возбужденных (настоящая работа) состояний молекулярных ионов. В первом случае процесс автоионизации происходит при переходах в континуум из высоковозбужденных одноэлектронных ридберговских состояний молекулы с колебательно возбужденным остовом молекулярного иона. Именно такими переходами была объяснена структура функции ионизации молекулы N_2 вблизи порога [8]. Во втором случае, осуществленном в настоящей работе, переход в возбужденное состояние иона происходит путем автоионизации из двухэлектронных высоковозбужденных состояний нейтральной молекулы.

Рассмотренный механизм заселения колебательных уровней возбужденных состояний молекулярных ионов не имеет места в случае заселения колебательных уровней возбужденных нейтральных молекул, чем, возможно, объясняется отсутствие отклонения от принципа Франка – Кондона при заселении этих уровней (рис.2),

Выражаем искреннюю благодарность Ю.И.Оксюку за дискуссии по материалам настоящей работы.

Физико-технический институт
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
17 августа 1970 г.

Литература

- [1] M.Lipeles. J. Chem. Phys., 51, 1252, 1969.
 - [2] Г.Н.Полякова, В.Ф.Ерко, А.В.Зац, И.М.Фогель, Г.Д.Толстолуцкая. Письма в ЖЭТФ, 11, 562, 1970.
 - [3] R.W.Nichols. Can. J. Phys., 40, 1772, 1962.
 - [4] M.E.Wacks. J.Chem. Phys., 41, 930, 1964.
 - [5] I.M.Mc.Gowan, M.A.Fineman, E.M.Clarke, H.P.Hanson. Phys. Rev., 167, 52, 1968.
 - [6] P.Natalis, J.E.Collin. Chem. Phys. Lett., 2, 414, 1968.
 - [7] Y.Tanaka. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 39, 447, 1942.
 - [8] R.S.Berry. J. Chem. Phys., 45, 1228, 1966.
-