

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА МЕТОДОМ ИК-ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД

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

Исследован процесс мономолекулярной фрагментации колебательно возбужденных молекул CF_3I , CF_3Br , CF_2Cl_2 под действием электронного удара. Обнаружена возможность эффективного управления парциальным составом продуктов фрагментации. Предложен возможный механизм эффекта управления.

Исследование воздействия мощного ИК лазерного излучения на колебательные степени свободы молекул продемонстрировало возможность их селективного возбуждения и селективной диссоциации по каналам равновесного термического распада^{1, 2}. Возможность не-термического распада молекул под действием ИК лазерного излучения до сих пор не показана, хотя такой процесс, по-видимому, и может быть реализован в узком классе молекул со специфической структурой валентных связей.

Для изменения характера фрагментации молекул, то есть состава первичных продуктов их распада, необходимо, в общем случае, привлечение электронных степеней свободы. Для воздействия на них может быть использован электронный удар, который приводит к распаду молекулы по различным каналам, в том числе с образованием заряженных фрагментов. Это позволяет визуализировать продукты, получающиеся в результате элементарного акта столкновения колебательно-возбужденной молекулы и электрона, методами традиционной масс-спектрометрии³. Представляет интерес такой выбор диапазона энергии налетающего электрона, который обеспечивает электронный переход в молекуле в соответствии с принципом Франка – Кондона. Высокая чувствительность масс-спектрометрического способа регистрации обеспечивает получение информации о первичных продуктах распада в диапазоне давлений, заведомо исключающих влияние столкновений.

Процесс фрагментации колебательно возбужденной молекулы под действием электронного удара исследовался нами на установке, выполненной на базе время-пролетного масс-спектрометра МСХ-4, модифицированного под ввод лазерного излучения, снабженного блоком регистрации ионов на основе микроканальных пластин (\varnothing 46 мм, $K_{yc} = 10^8$) и импульсной электронной пушкой (длительность импульса 1 мксек, энергия электронов порядка 80 эВ). Колебательное возбуждение молекул в рабочем объеме масс-спектрометра осуществлялось с помощью импульсного ТЕА- CO_2 -лазера атмосферного давления, дискретно перестраиваемого по линиям излучения CO_2 с помощью дифракционной решетки 100 штр/мм. Длительность импульса лазера контролировалась фотон-драг-детектором и составляла 100 нсек по уровню 0,1. Энергия импульса измерялась с помощью пирозлектрического калориметра и варьировалась в ходе эксперимента с помощью калиброванного аттенюатора из CaF_2 . Ввод лазерного пучка в рабочий объем масс-спектрометра осуществлялся через окошки из BaF_2 цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 20 см из $NaCl$, которая формировала каустик с поперечным сечением $15 \times 2,5$ мм². Изменение сечения на длине, равной диаметру отверстия выталкивающих электродов, не превышало 10%. Внутри облучаемой области в плоскости лазерного пучка проходил плоский пучок импульсной электронной пушки. Вдоль оси, нормальной к этой плоскости, в рабочий объем масс-спектрометра поступал эффузионный пучок исследуемого газа с температурой 300К. Давление в рабочем объеме составляло $7 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Амплитуды пиков масс-спектров регистрировались с помощью осциллографа С8-2. Среднее значение каждого из пиков и относительная ошибка измерений определялась при десятикратном повторении масс-спектра для каждой из фиксированных плотностей энергии лазера.

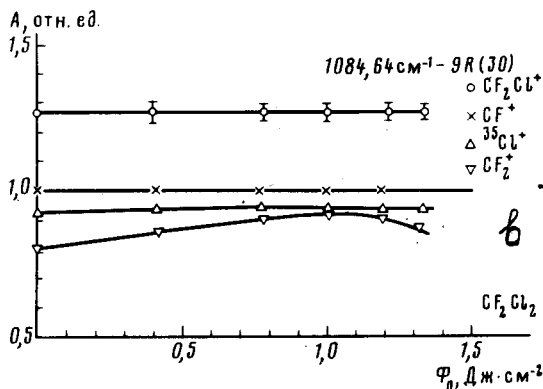
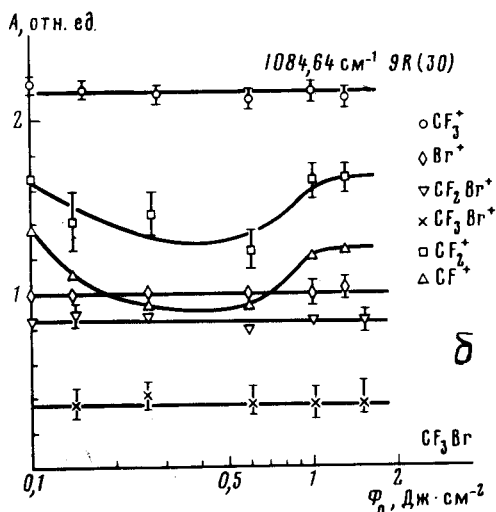
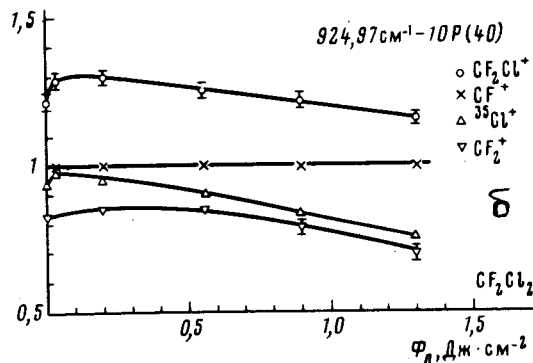
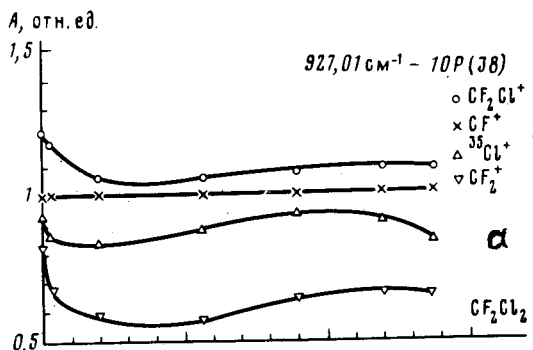
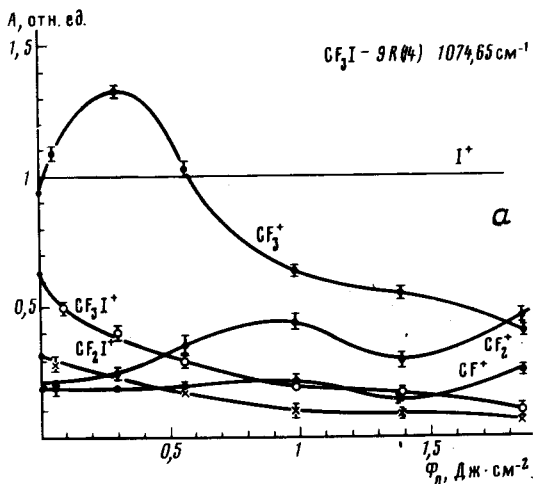


Рис. 1

Рис. 2

Зависимость характера фрагментации молекул от степени их колебательного возбуждения исследовалась на примере газов CF_3I , CF_3Br и CF_2Cl_2 . Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и рис. 2.

Молекулы CF_3I и CF_3Br обладают одинаковой пространственной структурой, относятся к типу симметрии C_{3v} и имеют близкие значения частот нормальных колебаний. При возбуждении этих молекул на частотах, соответствующих Q -ветвям основных полос моды ν_1 (1074 см^{-1} и 1084 см^{-1} , соответственно) степени их колебательного возбуждения под действием одинаковых лазерных импульсов по порядку величины совпадают. Как видно из рис. 1, а, колебательное возбуждение существенным образом изменяет характер фрагментации молекул. Кроме того, зависимости характеров фрагментации молекул CF_3I и CF_3Br от плотности энергии лазерного импульса качественно различны. Это отличие наиболее ярко проявляется при сопоставлении вероятностей образования ионов CF_3^+ и I^+ из молекулы CF_3I с вероятностями образования CF_3^+ и Br^+ для молекулы CF_3Br . Следует отметить, что наблюдаемый эффект максимален при плотностях энергии излучения значительно меньших, чем порог диссоциации в одночастотном режиме облучения. Таким образом, при возбуждении моды ν_1 молекул CF_3I и CF_3Br , которая отвечает

за валентные колебания связей С — F, несмотря на одинаковую симметрию и близкие пространственную структуру и структуру спектров колебательных полос, влияние возбуждения на характер фрагментации под действием электронного удара оказывается для этих молекул различным.

Для выяснения вопроса о влиянии распределения колебательной энергии между модами на характер фрагментации была использована молекула CF_2Cl_2 . На рис. 2, а и 2, б представлены зависимости выхода различных ионных фрагментов при возбуждении этой молекулы на частотах ν_1 и ν_8 , соответствующих раскачке колебаний связей С—F и С—Cl. Из сравнения рисунков видно, что кривые, соответствующие возбуждению молекул в различных колебательных полосах, качественно различны. Иными словами, характер фрагментации молекулы чувствителен к модовому составу колебательного возбуждения. Из сравнения рис. 2, а и 2, б видно, что наблюдаются и более тонкие зависимости, отражающие изменения характера фрагментации при перестройке частоты излучения в пределах одной колебательной полосы.

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что характер фрагментации молекулы под действием электронного удара существенным образом зависит от ее колебательного состояния. Объяснение этих экспериментальных данных, на наш взгляд, заключается в следующем. Можно показать, что в соответствии с принципом Франка — Кондона, максимальный вклад в вероятность перехода между молекулярными термами под действием электронного удара вносят те точки траектории, в которых совпадают координатные, импульсные и силовые параметры ее колебательного движения. При изменении колебательного состояния молекулы под действием лазерного импульса изменяется амплитуда вероятности ее нахождения в этих точках, чем и обусловлено изменение вероятности фрагментации молекулы по соответствующему данной паре термов каналу. Очевидно также, что изменением вида колебательной волновой функции в таких точках путем лазерного воздействия, можно управлять величинами и направлениями импульсов ядер, что также приводит к изменению характера фрагментации молекул⁴.

Полученные результаты позволяют сделать два практически важных вывода. Во-первых, комбинированное воздействие ИК излучения и электронного удара на молекулу открывает возможность управления процессом целенаправленного получения ионов и радикалов и оптимизации этого процесса, а также управления парциальным составом ионных пучков. Во-вторых, дальнейшее развитие метода дает возможность определять изотопическую селективность элементарного акта фотодиссоциации в заведомо бесстолкновительных условиях. В-третьих, результаты проведенного рассмотрения дают надежду на то, что предложенный метод может быть использован как надежный способ определения характера и степени стохастичности колебательного движения многоатомных молекул.

Авторы признательны Е.К.Карловой за помощь в работе.

Литература

1. Карлов Н.В., Прохоров А.М. УФН, 1976, 118, 583.
2. Артамонова Н.Д., Платоненко В.Т., Хохлов Р.В. ЖЭТФ, 1970, 58, 2195.
3. Brunner F., Cotter T., Komra K.L., Proch D. J. Chem. Phys., 1977, 67, 1547.
4. Акулин В.М., Алимпиев С.С., Карлов Н.В., Прохоров А.М. ДАН СССР сер. физ. 1982, 263, 1336.