

НАБЛЮДЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТРЫВА ПРОТОНА И ЭЛЕКТРОНА ОТ МОЛЕКУЛЫ АНТРАЦЕНА ПРИ ЕЕ СИЛЬНОМ ИК МНОГОФОТОННОМ ПЕРЕВОЗБУЖДЕНИИ

*В.Н.Баграташвили, М.В.Кузьмин, В.С.Летохов,
А.Н.Шибанов*

Сообщается о первом наблюдении процессов отрыва протона и электрона от большой многоатомной молекулы (на примере антрацена) при ее сильном ИК многофотонном перевозбуждении выше границы диссоциации в основном электронном состоянии.

1. Многофотонное (МФ) возбуждение многоатомных молекул под действием мощного импульсного ИК лазерного излучения является эффективным способом приготовления молекул с большим запасом колебательной энергии $E_{\text{кол}}$. Максимально возможная колебательная энергия $E_{\text{кол}}^{\text{max}}$ обычно лимитируется энергией диссоциации молекулы D_0 . Однако при достаточно высокой скорости МФ возбуждения w (очень сильное ИК поле) и ограниченной скорости мономолекулярного распада (молекулы с большим числом атомов) возможно достаточно сильное перевозбуждение многоатомной молекулы над границей диссоциации $E_{\text{кол}}^{\text{max}} - D_0 > D_0$. Количественно это описывается статистической теорией мономолекулярного распада $RRKM$ ¹. В полуклассическом приближении этой теории ($E_{\text{кол}}^{\text{max}} \gg E_0$, где E_0 – энергия нулевых колебаний молекулы) можно получить следующую оценку для величин:

$$\frac{E_{\text{кол}}^{\text{max}} - D_0}{D_0} = \left(\left(1 - \frac{w}{\mathcal{K}} \right)^{1/(s-1)} - \frac{E_0}{D_0} \right)^{-1} - 1, \quad (1)$$

где s – число колебательных степеней свободы, \mathcal{K} – частотный фактор, фигурирующий в выражении для скорости мономолекулярного распада в полуклассическом приближении, равный по порядку величины 10^{15} с^{-1} . При ИК МФ возбуждении легко обеспечить скорость $w \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$ ². Тогда согласно (1) для молекулы с $s \gg \ln(\mathcal{K}/w)$ возможно сильное колебательное перевозбуждение молекулы.

В этой работе нами предпринята попытка осуществить сильное ИК МФ перевозбуждение молекулы антрацена ($C_{14}H_{10}$, $s = 66$, $D_0 = 4,8$ эВ) для которой оценка (1) дает величину $(E_{\text{кол}}^{\text{max}} - D_0)/D_0 \approx 3$. При столь значительных величинах $E_{\text{кол}}^{\text{max}} \approx 19$ эВ, вследствие неадиабатической связи электронного и колебательного движений можно рассчитывать на возбуждение высоколежащих электронных состояний, ведущих, в частности, к ионизации молекулы ($I = 7,4$ эВ). Таким образом, наблюдение заряженных частиц при ИК лазерном облучении антрацена будет прямо свидетельствовать о ее сильном колебательном перевозбуждении.

2. Для наблюдения заряженных частиц, образующихся при ИК МФ возбуждении молекул использовался времяпролетный масс-спектрометр. Порошок антрацена помещался в камеру масс-спектрометра и весь масс-спектрометр прогревался до $30 \div 40^\circ\text{C}$ при непрерывной откачке безмасляным насосом. При этой температуре давление насыщенных паров антрацена составляет $P_{\text{нас}} \approx 4 \cdot 10^{-6}$ Тор; остаточное давление воздуха не превышало 10^{-7} Тор. Более детально устройство нашего масс-спектрометра описано в ³.

Излучение импульсного CO_2 -лазера атмосферного давления фокусировалось в область ионизации масс-спектрометра линзой из NaCl с фокусным расстоянием 14 см. Частота лазерного излучения $\nu = 949,48 \text{ см}^{-1}$ располагалась в области одной из наиболее сильных линий в ИК спектре поглощения молекулы антрацена ⁴. Эксперименты проводились с ИК лазерными импульсами двух различных длительностей $\tau_{\text{ИК}}$: "коротким" — $\tau_{\text{ИК}} = 70$ нс, и "длинным" — $\tau_{\text{ИК}} = 1$ мкс. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась по молекулярному иону $C_{14}H_{10}^+$, образуемому при двухфотонной ионизации паров антрацена излучением эксимерного Kr F -лазера ($\lambda = 249 \text{ нм}$, $\tau_{\text{УФ}} = 20$ нс) ³ (см. рис. 1).

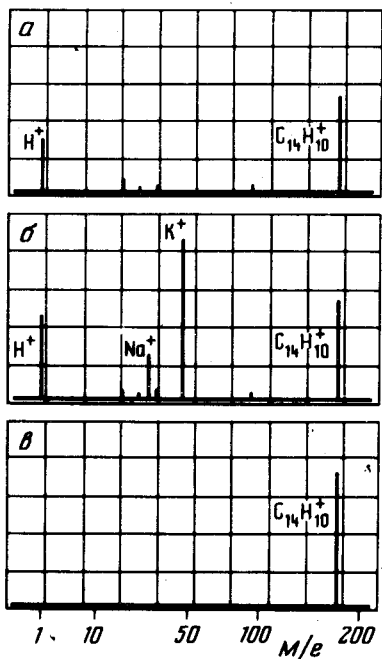


Рис. 1

Рис. 1. Масс-спектры положительных ионов, образующихся: а — при облучении молекул антрацена "коротким" импульсом CO_2 -лазера, $\Phi = 55 \text{ Дж/см}^2$; б — при колебании отражательного ИК импульса на поверхность электрода масс-спектрометра; в — при двухфотонной УФ-ионизации молекул антрацена

3. На рис. 1, а приведен характерный масс-спектр положительных заряженных частиц, образующихся при облучении молекул антрацена "коротким" импульсом излучения CO_2 -лазера при потоке энергии излучения $\Phi = 55 \text{ Дж/см}^2$. Самым тяжелым наблюдаемым в этом

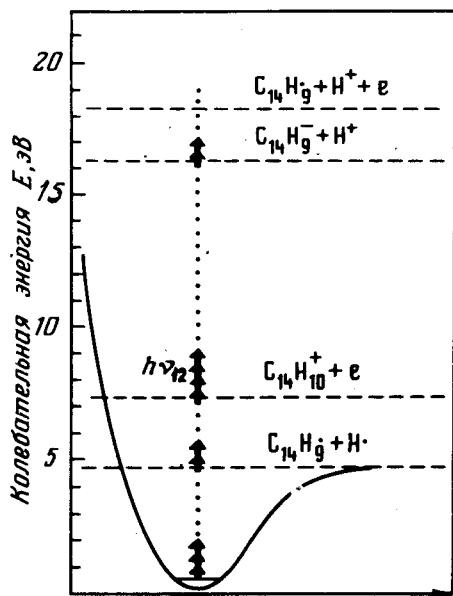


Рис. 2

Рис. 2. Энергетическая диаграмма для некоторых возможных процессов диссоциации и образования заряженных частиц для сильно возбужденной молекулы антрацена

масс-спектре ионом является $C_{14}H_{10}^+$, самым легким — ион водорода H^+ . Порог образования ионов при облучении "коротким" ИК импульсом соответствует величине $\Phi_{\text{пор}} \approx 35 \text{ Дж/см}^2$.

При облучении паров антрацена "длинным" импульсом вплоть до $\Phi = 80 \text{ Дж/см}^2$ зарегистрировать ионы не удалось.

Для выяснения возможной роли образования ионов на поверхности элементов масс-спектрометра при попадании на них ИК излучения был проделан контрольный эксперимент, в котором прошедшее через масс-спектрометр излучение отражалось на поверхность электрода ($\text{см} \cdot ^3$), расположенного непосредственно под областью ионизации. При этом в масс-спектре появляются дополнительные пики, соответствующие ионам Na^+ и K^+ (рис. 1, б), которые десорбируются с поверхности медного электрода в результате ее разогрева импульсом ИК излучения. При проведении аналогичного контрольного эксперимента с "длинным" ИК импульсом в масс-спектре обнаруживаются лишь ионы Na^+ и K^+ .

4. Итак, выполненные эксперименты однозначно показывают, что при бесстолкновительном ИК МФ возбуждении молекул антрацена наблюдается их ионизация и отрыв протона. Необходимым условием существования этих процессов является превышение внутренней энергии молекулы над энергией соответствующих каналов реакций. На рис. 2 приведена энергетическая диаграмма, на которой видны порogi некоторых возможных реакций распада молекулы антрацена⁵. Порог ионизации составляет 7,4 эВ; пороги образования протона в реакциях, приведенных на рис. 2, составляют 16,3 эВ и 18,4 эВ. Таким образом, наблюдение эффектов отрыва протона и электрона при облучении молекулы антрацена ИК излучением прямо свидетельствует о ее сильном колебательном перевозбуждении выше границы диссоциации в основном электронном состоянии. Наблюдаемые уровни перевозбуждения молекулы, а также определяющая роль интенсивности излучения (а следовательно и скорости возбуждения ω) подтверждает реалистичность проведенных выше оценок (1) возможного перевозбуждения больших молекул.

Отметим, что для молекул со сравнительно небольшим числом атомов, например, SF_6 , BCl_3 и др. при типичных длительностях импульса $\tau_{\text{ИК}} = 10^{-7} \div 10^{-6} \text{ с}$ согласно предсказаниям теории *RRKM* и результатам прямых наблюдений⁶ максимально возможное колебательное перевозбуждение над границей диссоциации невелико ($(E_{\text{кол}}^{\text{max}} - D_0)/D_0 \ll 1$). Следовательно, ИК МФ ионизация малоатомных молекул в основном электронном состоянии — маловероятна.

Образование заряженных частиц при колебательном возбуждении нейтральных молекул является одним из проявлений неадиабатической связи электронного и колебательного движений в сильновозбужденных молекулах наряду с ранее наблюдавшимися процессами обратной электронной релаксации⁷, отрыва электрона от отрицательного иона⁸ и электронной преддиссоциации⁹. Отметим, что сильное ИК МФ перевозбуждение молекул дает новую возможность эффективного приготовления высоковозбужденных состояний молекул. Это может позволить наблюдать процессы (например отрыв протона), не наблюдаемые при их возбуждении УФ излучением.

Авторы благодарят В.С.Антонова, Ю.А.Горохова, В.Н.Лохмана за помощь в подготовке эксперимента.

Литература

1. *Robinson P.I., Holbrook K.A.* "Unimolecular Reactions", Welley, London, 1972.
2. Баграташвили В.Н., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А., "Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле". Москва, 1981 г.
3. *Antonov V.S., Letokhov V.S., Shibanov A.N.* Appl. Phys., 1981, 25, 71.
4. *Califano S. J.* Chem. Phys., 1962, 36, 903.
5. "Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону" под ред. В.Н.Кондратьева. М.: Наука, 1974 г.
6. *Súdbo A., Schulz P.A., Grant E.R., Shen Y.R., Lee Y.T.* J. Chem. Phys., 1979, 70, 912.

7. Амбарцумян Р.В., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А. Письма в ЖЭТФ, 1978, 28, 696.
8. Rosenfeld R.N., Jasinski J.M., Brauman J.I. J. Chem. Phys. 1979, 71, 1030.
9. Баграташвили В.Н., Буримов В.Н., Деев Л.Е., Кузьмин М.В., Кудрявцев Ю.А., Летохов В.С., Свиридов А.П. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 155.

Научно-исследовательский центр
по технологическим лазерам
Академии наук СССР

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 декабря 1982 г.