

ФОТОДЕСОРБЦИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ МОЛЕКУЛ ЙОДА С ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТОГО КВАРЦА ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

*Ю.А.Быковский, Д.В.Клочков, Г.Е.Котковский, А.А.Чистяков,
Е.Н.Лопухина**

*Московский государственный инженерно-физический институт
115409 Москва, Россия*

** Научно-исследовательский институт "Полус"
117342 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 июня 1995 г.

После переработки 21 июля 1995 г.

Обнаружена фотодесорбция молекул йода с нанопористого кварца при их резонансном электронном лазерном возбуждении. Энергия поступательного движения молекулярного йода составила 1.7эВ при энергии кванта 2.3эВ. Одновременно наблюдалась термодесорбция J_2 со значительно меньшими кинетическими энергиями и фотодиссоциация йода на поверхности нанопористого кварца.

В настоящее время известны и интенсивно изучаются фотофизические и нелинейно-оптические явления в наноструктурированных материалах, протекающие на развитой поверхности с малыми характерными размерами [1,2]. Большинство работ по фотопроцессам в нанопористых материалах касалось изучения диффузии и сорбции молекул под действием лазерного излучения [3]. Между тем малые размеры пор (10–100Å), разветвленная поверхность и другие присущие наноматериалам свойства могут проявиться при резонансном лазерном воздействии в элементарных фотофизических процессах на поверхности, приводящих к десорбции и фотодиссоциации молекул на поверхности.

В настоящей работе мы сообщаем о наблюдении и исследовании фотодесорбции молекул йода с большими кинетическими энергиями при резонансном лазерном воздействии на субмонослои J_2 , сорбированные в нанопористом кварце.

В экспериментах использовалось излучение $\lambda = 532$ нм второй гармоники лазера на Nd^{3+} :ИАГ, работающего в одномодовом режиме с энергией в импульсе 60мДж и длительностью 8нс. Плотность мощности излучения на образце составила $5-15 \cdot 10^6$ Вт/см². Образцы кварца (α -кварц) имели размеры пор 20–100Å. Насыщение йодом происходило в атмосфере его паров и контролировалось по коэффициенту поглощения образцов (10см⁻¹). Степень заполнения молекулами йода поверхности нанопористого кварца составила менее 0.5 монослоя.

В качестве экспериментальной методики использовалась времяпролетная динамическая масс-спектрометрия. Образец – насыщенный йодом нанопористый кварц – находился в вакуумной камере на охлаждаемом жидким азотом столике. Регистрировались масс-спектры воздействия с различными задержками относительно лазерного импульса. Наличие времяпролетной базы (31 см) от образца до ионного источника позволяло получать также времяпролетные спектры, то есть зависимости амплитуды массового пика от времени прямого пролета продуктов до ионного источника масс-спектрометра. Чистота поверхности

контролировалась методом лазерной термодесорбции. Результаты обрабатывались с помощью ЭВМ. Рабочий вакуум составлял 10^{-8} Торр, предельный – $4 \cdot 10^{-9}$ Торр. Все эксперименты проведены в условиях бесстолкновительного разлета продуктов.

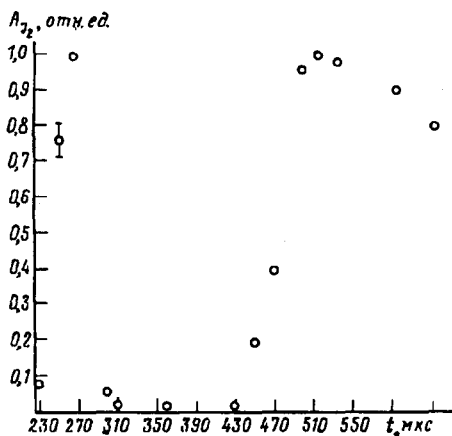


Рис.1. Времяпролетный спектр молекул йода, десорбированных с поверхности нанопористого кварца. Воздействие $\lambda = 532$ нм, $q = 1.5 \cdot 10^7$ Вт/см²

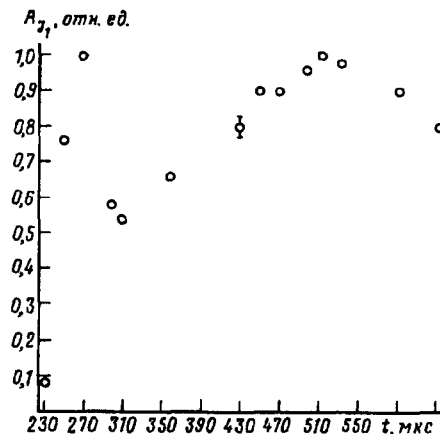


Рис.2. Времяпролетный спектр атомарного йода. Воздействие $\lambda = 532$ нм, $q = 1.5 \cdot 10^7$ Вт/см²

В результате воздействия наблюдался выход атомарного йода ($m/e = 127$) и молекулярного йода ($m/e = 254$). Появление масс остаточного спектра или примесей не зарегистрировано. На рис.1 представлена динамика поступления молекул йода в ионный источник масс-спектрометра в результате их прямого пробега, то есть времяпролетный спектр. Динамика принципиально отличается от случая термодесорбции I_2 и состоит из двух импульсов с максимумами на 270 и 510 мкс при полном отсутствии йода в диапазоне времен 310–430 мкс.

Обращают на себя внимание большие энергии поступательного движения десорбированных молекул йода. Для пакета высокоэнергетичных молекул наиболее вероятная энергия оказалась ~ 1.7 эВ при величине кванта возбуждающего излучения 2.3 эВ, а для пакета низкоэнергетичных молекул – 0,5 эВ.

На рис.2 представлен времяпролетный спектр атомарного йода. В спектре имеются два максимума. Зависимость не отражает реального поступления в ионный источник атомов йода, образовавшихся в результате воздействия, поскольку не учитывает фрагментацию молекулярного йода. Анализ фрагментационных соотношений позволил установить, что часть распределения $A_{127}(t)$ с максимумом на 270 мкс полностью обусловлена фрагментацией высокоэнергетичных десорбированных молекул йода. Анализ, кроме того, позволил выделить времяпролетный спектр атомарного йода, образовавшегося в результате фотодиссоциации молекул I_2 . Эта зависимость представлена на рис.3.

Таким образом, результатом резонансного лазерного воздействия на субмонослой молекулярного йода, адсорбированные в нанопористом кварце, является наличие в продуктах воздействия молекул йода с большой (~ 1.7 эВ) кинетической энергией, менее энергетичных молекул йода, а также атомарного йода.

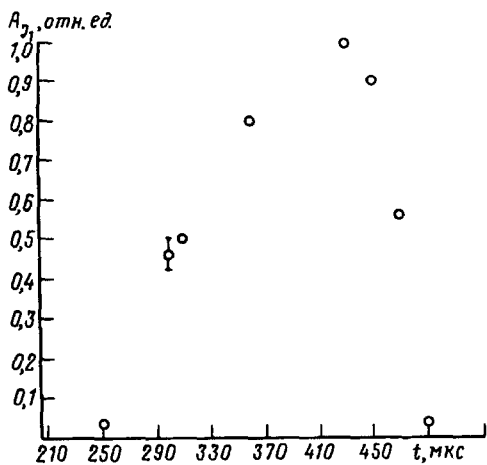


Рис.3. Времяпролетный спектр атомарного йода, образовавшегося в результате фотодиссоциации молекул J_2 . Воздействие $\lambda = 532$ нм, $q = 1.5 \cdot 10^7$ Вт/см²

Большие энергии поступательного движения J_2 , характерные для пакета быстрых частиц, не позволяют объяснить их появление десорбцией молекул по тепловому механизму. Действительно, проведенные нами эксперименты по лазерной ($\lambda = 1064$ нм) термодесорбции молекул йода с поверхности металла показали, что в условиях значительно большей, чем в экспериментах с нанопористым кварцем, температуры поверхности энергии поступательного движения молекул йода не превышали 0.2 эВ. Мы интерпретируем поэтому высокоэнергетичный максимум времяпролетного распределения молекул йода (рис.1) как результат неравновесного процесса – фотодесорбции. Важно, что резонансное лазерное возбуждение молекул йода, сорбированных на поверхности объемных конденсированных сред – металлов, диэлектриков (в том числе и на поверхности плавленого кварца), не приводило к десорбции с такими высокими энергиями.

Большинство работ рассматривает фотодесорбцию как франк-кондоновский переход или в разлетное состояние комплекса адсорбат–адсорбент [4], или в связывающее состояние комплекса ион адсорбата–поверхность [5]. В нашем случае важным является то, что для возбужденных состояний двухатомных молекул в нанопористых стеклах происходит углубление адсорбционного потенциала, не связанное с образованием иона адсорбата, а имеющее поляризационную природу [6].

С учетом изложенного, можно предположить, что наблюдаемая фотодесорбция протекает через образование устойчивого состояния комплекса адсорбат – поверхность, соответствующего возбужденной молекуле адсорбата.

С термодесорбцией J_2 мы связываем второй (поздний) импульс с максимумом на 510 мкс времяпролетного распределения (рис.1). Анализ данных приводит к выводу о локальном характере прогрева поверхности при воздействии, что, возможно, обусловлено проявлением размерных эффектов ограничения фононной релаксации в наноструктурах.

Времяпролетное распределение, представленное на рис.3, обусловлено атомами йода – продуктами фотолиза молекул J_2 . Известно, что воздействие лазерного излучения $\lambda = 532$ нм на молекулы йода в нанопористом кварце возбуждает молекулы в вышележащее связывающее электронное состояние $^3\Pi_{0+u}$ вблизи границы его диссоциации с последующим фотолизом из этого состояния.

Диссоциация может протекать и через преддиссоциацию с переходом в разлетное состояние $^1\Pi_u$. В газовой фазе фотолиз может происходить только через преддиссоциацию и будет сопровождаться, в условиях нашего эксперимента, выделением кинетической энергии 0.5эВ на два атома. Тогда соответствующий атомарный йод должен наблюдаться на временах менее 100 мкс, чего, однако, не происходит. Отсюда следует, что времяпролетное распределение (рис.3) обусловлено атомами йода – продуктами фотолиза молекул йода на поверхности.

Таким образом, при резонансном лазерном воздействии на молекулы йода, адсорбированные в субмонослойных покрытиях на поверхности нанопористого кварца, обнаружена фотодесорбция молекул йода с большими кинетическими энергиями, а также термодесорбция и поверхностный фотолиз J_2 . Характер процессов и энергетические характеристики продуктов в случае использования как подложки нанопористого кварца существенно отличаются от случая сорбции молекул йода на поверхности объемных конденсированных сред. Это позволяет сделать вывод об определяющем влиянии специфических свойств нанопористых сред на протекание поверхностных фотопроцессов.

Авторы приносят свою благодарность Международному научному фонду и Правительству России за поддержку этой работы (гранты 30000 и 30300).

-
1. А.Белогорохов, В.Караванский, А.Образцов и др., Письма в ЖЭТФ **60**, 262 (1994).
 2. В.Днепровский, В.Караванский, В.Климов и др., Письма в ЖЭТФ **57**, 394 (1993).
 3. В.Кравченко, А.Орлов, Ю.Петров и др., Труды ИОФАН **11**, 5 (1988).
 4. D.Menzel and R.Gomer J. Chem. Phys. **41**, 3311 (1964); P.Readhead, Can. J. Phys. **42**, 886 (1964).
 5. P.Antoniewicz, Phys. Rev. **B21**, 3811 (1980).
 6. В.Кравченко, А.Орлов, Ю.Петров и др., Труды ИОФАН **11**, 8 (1988).