

МАСС-ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР МОЛЕКУЛЫ АНТРАЦЕНА

В. С. Антонов и А. Н. Шибанов

В работах [1, 2] было предложено использовать селективную ступенчатую фотоионизацию молекул перестраиваемым лазерным излучением в масс-спектрометре для регистрации спектров поглощения с одновременной идентификацией поглощающих молекул по массам. Такой метод регистрации спектров молекулярного поглощения был затем продемонстрирован на примере молекулы NO_2 [3] при двухступенчатой фотоионизации через промежуточное электронно-возбужденное состояние и регистрации молекулярного иона NO_2^+ , а также в случае многофотонной ионизации бензола [4].

Ступенчатая фотоионизация через промежуточные молекулярные уровни представляет наибольший интерес, так как эффективность фотоионизации молекул в этом случае может достигать в интенсивных лазерных полях до 10÷100% [5, 6]. Это позволило в нашей работе [7] провести детектирование одиночных молекул нафталина при использовании лазерного излучения с фиксированной длиной волны $\lambda = 249$ нм и плотностью энергии излучения в импульсе 0.2 Дж/см². В таких условиях молекула может поглощать большое число фотонов, что приводит к образованию осколочных ионов [8]. Это, с одной стороны, повышает точность идентификации структуры

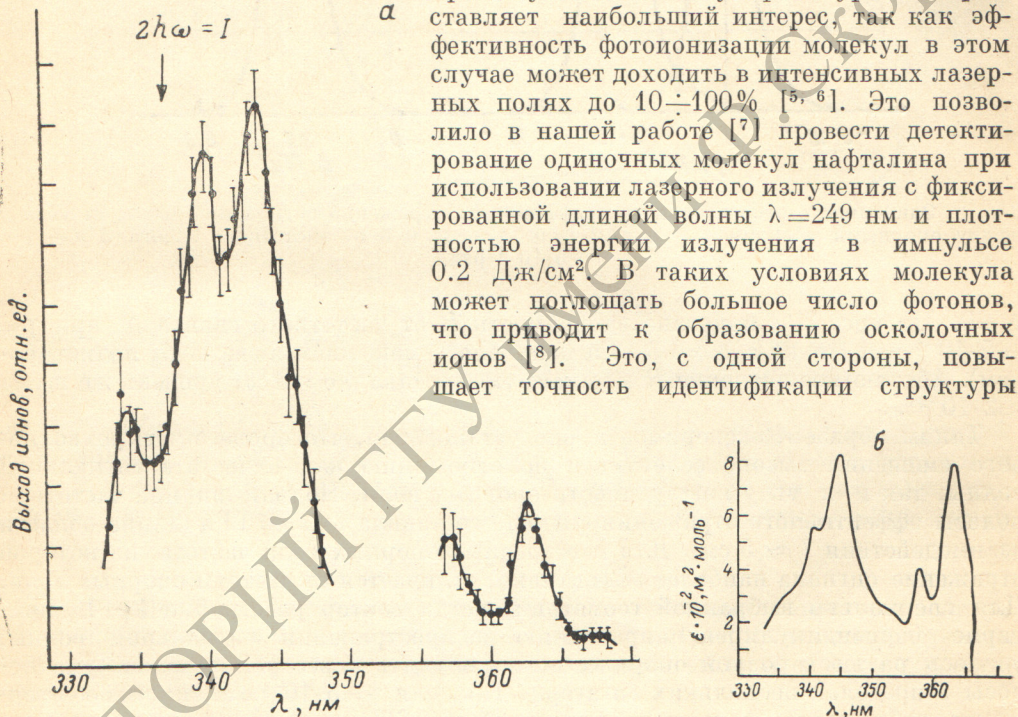


Рис. 1.

а — зависимость выхода молекулярных ионов антрацена в области двух- и трехступенчатой фотоионизации от длины волны лазерного излучения. Стрелкой показан порог двухступенчатой фотоионизации, б — спектр электронного поглощения паров антрацена [11], для сравнения.

молекулы по ее фотоионизационному масс-спектру, но, с другой стороны, значительно затрудняет анализ многокомпонентной смеси. Эта трудность может быть преодолена при регистрации зависимости выхода различных фотоионов от длины волны лазерного излучения («двумерного масс-оптического спектра» молекул [2]), что может существенно повысить селективность детектирования молекулы.

В настоящей работе проведена регистрация такого масс-оптического спектра для молекулы антрацена при перестройке длины волны излучения лазера на красителе в области первого электронного перехода $S_1 \leftarrow S_0$. Фотоионизация возбужденных молекул происходила при поглощении дополнительных квантов того же излучения. Регистрация фотоионов осуществлялась с помощью время-пролетного масс-спектрометра, специально разработанного для лазерно-фотоионизационных измерений [9].

Условия эксперимента

Экспериментальная установка описана в наших предыдущих работах [5, 9]. Излучение лазера на красителях РВД или РТР (Lambda Physik) с накачкой от эксимерного ХеСІ лазера фокусировалось в источник ионов масс-спектрометра с помощью кварцевой линзы с $F=0.5$ м. Размер фотоионизационного объема равнялся $0.3 \times 0.4 \times 4$ мм³. Плотность энергии импульсов излучения могла изменяться в пределах $10^{-3} \div 10^{-1}$ Дж/см². Давление паров антрацена в источнике ионов составляло $10^{-6} \div 10^{-7}$ тор. при комнатной температуре.

Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1, а показана измеренная зависимость выхода молекулярных ионов антрацена $C_{14}H_{10}^+$ от длины волны лазерного излучения. Фотоионизационный спектр регистрировался как в области двух-, так и трехступенчатой фотоионизации (потенциал ионизации антрацена $I=7.38$ эВ [10]). На том же рисунке для сравнения показан спектр электронного поглощения паров антрацена при температуре 423 К [11]. Видно хорошее соответствие между пиками в фотоионизационном спектре и колебательной структурой электронного перехода.

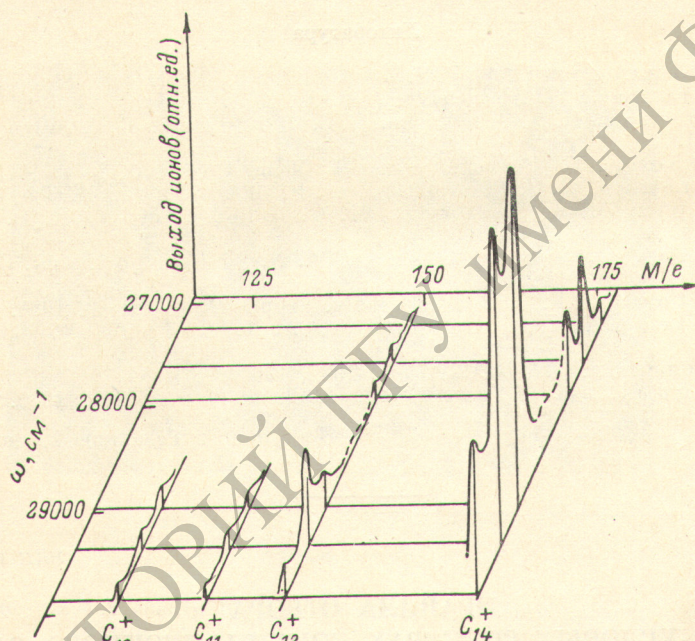


Рис. 2. Двумерный масс-оптический спектр антрацена при плотности энергии импульсов лазерного излучения $6 \cdot 10^{-2}$ Дж/см².

Лучшее разрешение колебательных пиков в фотоионизационном спектре связано с использованием в эксперименте паров антрацена при более низкой температуре.

Измерение зависимости выхода молекулярных ионов антрацена от плотности энергии импульсов излучения в области трехступенчатой фотоионизации ($\lambda = 363$ нм) показало, что уже при плотности энергии $5 \cdot 10^{-3}$ Дж/см² происходит отклонение от кубической зависимости. Это объясняется тем, что одна из промежуточных ступеней имеет весьма большое сечение оптического перехода, по оценке $\sigma \approx 10^{-16}$ см².

На рис. 2 представлена зависимость выхода молекулярного и осколочного ионов антрацена от частоты лазерного излучения. Несмотря на то что все изотопные и осколочные ионы реально разрешались в масс-спектре, на рис. 2 ради простоты для каждой группы ионов с постоянным числом атомов углерода C_n отложена суммарная величина всех типов с разным числом атомов водорода. Среди осколочных ионов наибольший выход имеют ионы типа C_{12} (рис. 2).

Спектр выхода этих ионов в целом похож на спектр молекулярных ионов C_{14} . Однако относительная величина сигнала осколочных ионов C_{12} быстрее растет с увеличением энергии фотоионов. Кроме этого, наблюдается заметное повышение выхода этих ионов при частоте лазерного излучения $\omega = 29.4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Для более легких осколочных ионов C_{10} и C_{11} зависимости выхода от частоты излучения еще сильнее (рис. 2). Достаточный для надежной регистрации сигнал на этих массах наблюдался лишь в самой коротковолновой области спектра. Увеличение выхода осколочных ионов при уменьшении длины волны лазерного излучения является, по-видимому, следствием повышения энергии возбуждения ионов при постоянном числе поглощенных фотонов.

Таким образом, данные эксперимента показывают, что метод селективной ступенчатой фотоионизации позволяет получать весьма характерные двумерные «карты» молекул. На основе таких высокоинформативных двумерных масс-оптических спектров может быть в принципе достигнута необходимая селективность в детектировании различных многоатомных молекул, близких по строению и молекулярному весу.]

В заключение авторы выражают благодарность В. С. Летохову за стимулирование работы и полезные обсуждения.

Литература

- [1] R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov. Appl. Opt., 11, 354, 1972.
- [2] В. С. Летохов. Усп. физ. наук, 118, 197, 1976.
- [3] В. С. Антонов, И. Н. Князев, В. С. Летохов, В. Г. Мовшев. ЖЭТФ, 73, 1325, 1977.
- [4] L. Zandee, R. V. Bernstein. J. Chem. Phys., 70, 2574, 1979.
- [5] В. С. Антонов, В. С. Летохов, А. Н. Шибанов. ЖЭТФ, 78, 2222, 1980.
- [6] T. G. Dietz, M. A. Duncan, M. G. Lieberman, R. E. Smalley. Chem. Phys. Lett., 70, 246, 1980.
- [7] V. S. Antonov, V. S. Letokhov, A. N. Shibano. Opt. Comm., 38, 182, 1981.
- [8] V. S. Antonov, V. S. Letokhov. Appl. Phys., 24, 89, 1981.
- [9] V. S. Antonov, V. S. Letokhov, A. N. Shibano. Appl. Phys., 22, 293, 1980.
- [10] Ф. И. Вилесов. ДАН СССР, 132, 1332, 1960.
- [11] R. S. Dugdala, K. Stefanski. J. Chem. Phys., 53, 51, 1980.

Поступило в Редакцию 20 октября 1981 г.

УДК 535.375+539.194

ПРАВИЛА ОТБОРА В ЧАСТОТНО-УГЛОВЫХ СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ]

В. С. Горелик, Л. Г. Резник и Б. С. Умаров

В ряде работ [1-3] было обнаружено резкое уменьшение интенсивности в частотно-угловых зависимостях КР кристалла ниобата лития. Такие аномалии обнаруживаются на поляритонных кривых и объясняются проявлением эффектов поляритонного Ферми-резонанса или резким уменьшением сечения параметрического рассеяния на определенных частотах.

В настоящей работе сообщается об аномалиях интенсивности в частотно-угловых спектрах КР ниобата лития, обусловленных правилами отбора, вытекающими из анализа вида тензора КР и поляризационной геометрии рассеяния.

Частотно-угловые спектры регистрировались фотографическим способом на спектрографе СТЭ-1. Оптическая схема для получения частотно-угловой развертки спектра была аналогична телескопической схеме, описанной в работе [4]. Источником возбуждения служила линия 514.5 нм аргонового лазера. В качестве фильтра, подавляющего лазерное излучение, использовался кристалл CdS.