

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.538.4+537.196

**ЛАЗЕРНАЯ РЕЗОНАНСНАЯ ФОТОИОНИЗАЦИОННАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ****В. С. Антонов, В. С. Летохов, А. Н. Шибанов**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	177
2. Резонансная ступенчатая фотоионизация молекул	180
а) Экспериментальная техника (181). б) Спектры двухступенчатой фотоионизации молекул (182). в) Кинетика возбужденных состояний многоатомных молекул (184). г) Фрагментация молекул при ступенчатой фотоионизации (188). д) Статистическая модель фрагментации молекул (192). е) Роль нейтральных фрагментов (194).	
3. Многофотонная ионизация молекул	194
а) Спектры многофотонных резонансов (195). б) Фрагментация при многофотонной ионизации (196). в) «Энтропийная» модель фрагментации (198).	
4. Резонансная фотоионизация молекул при облучении поверхности	199
а) Получение молекулярных ионов при облучении поверхности (200). б) Экспериментальная техника (201). в) Образование ионов собственных молекул кристаллов (201). г) Образование ионов молекул, адсорбированных на поверхности (203). д) Неравновесные процессы при пикосекундном облучении большой молекулы на поверхности (205).	
5. Применение резонансной лазерной фотоионизации для детектирования многоатомных молекул	206
а) Детектирование одиночных молекул (207). б) Двумерная масс-оптическая регистрация молекул (210). в) Сравнение различных схем селективной лазерной фотоионизации молекул (210).	
Цитированная литература	215

1. ВВЕДЕНИЕ

Лазерным излучением с перестраиваемой частотой можно избирательно возбудить любые квантовые состояния атомов и молекул заданного сорта. Путем многоступенчатого возбуждения можно избирательно вводить в атом или молекулы определенного типа значительную энергию, вызывая их избирательную фотоионизацию, фотодиссоциацию и другие фотопревращения. Это направление применения лазеров иногда называют селективной лазерной фотофизикой и фотохимией. Интерес к этой области обусловлен не только совершенно новой возможностью систематического изучения ранее недоступных квантовых состояний атомов и молекул, но и важными применениями в науке и технике. Достаточно упомянуть такие решенные проблемы, как лазерное разделение изотопов, лазерное детектирование единичных атомов и молекул, лазерная ИК фотохимия и др. Этой интересной области применения лазеров посвящены специальные обзоры и монографии¹⁻³.

Лазерное детектирование единичных атомов и молекул на основе метода резонансной многоступенчатой фотоионизации лазерными импульсами с перестраиваемой частотой было предложено около десяти лет назад⁴⁻⁷. Открывающиеся на этом пути новые возможности лазерной спектроскопии с предельной чувствительностью обсуждались в 1974—1976 гг.⁸⁻¹⁰. Вскоре в 1977 г.

было экспериментально продемонстрировано фотоионизационное детектирование одиночных атомов в буферном газе¹¹ и вакууме¹². Это направление лазерной спектроскопии быстро развивается, и ему посвящены уже специальные обзоры¹³⁻¹⁵. Вполне естественным представляется распространение этого метода для детектирования молекул *). В частности, в работах^{4,8} была рассмотрена возможность создания лазерного селективного детектора молекул на основе комбинации селективной фотоионизации молекул лазерным излучением и масс-спектрометрической регистрации получаемых фотоионов. Ситуация с молекулами, однако, более сложная. Несмотря на то, что селек-

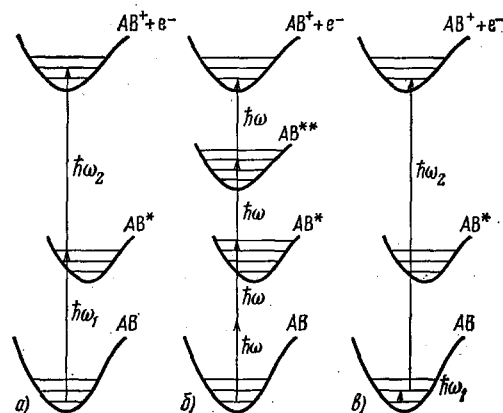


Рис. 1. Схема резонансной лазерной фотоионизации молекул.

а) Через промежуточное электронно-возбужденное состояние; б) через промежуточный двухфотонный резонанс; в) через колебательно-возбужденное состояние.

тивная лазерная фотоионизация атомов получила достаточно большое развитие, непосредственный перенос методов лазерной фотоионизационной спектроскопии атомов на молекулы невозможен по ряду причин.

1) Возбужденные состояния многоатомных молекул имеют более сложную природу, спектры молекулярного поглощения часто являются слабо структурными. Это существенно затрудняет осуществление фотоионизации многоатомных молекул с высокой селективностью.

2) В противоположность атомам, молекулы в промежуточных возбужденных состояниях могут испытывать различные фотофизические и фотохимические превра-

щения, такие, как, например, фотодиссоциация, которые могут конкурировать с процессами фотопоглощения и фотоионизации.

3) Продукты фотоионизации многоатомных молекул, особенно при использовании мощного лазерного излучения, могут быть весьма разнообразными, и это принципиально требует использования масс-спектрометрической техники анализа и регистрации фотоионов.

4) Сечения фотопоглощения молекул, как правило, на несколько порядков меньше, чем атомов, что обуславливает необходимость использования более мощных источников излучения. В то же время спектры поглощения и фотоионизации молекул лежат обычно в УФ и ВУФ областях, относительно мало доступных для лазерных источников излучения.

Тем не менее в последние годы был достигнут значительный прогресс в развитии фотоионизационной лазерной спектроскопии молекул¹⁷. Это объясняется во-первых, успехами в развитии лазерной техники, особенно лазеров

насыщения ($G \gg 1$). Происходит сильная фрагментация молекул вплоть до их атомизации.

Лазерная фотоионизация молекул является в настоящее время быстро развивающейся областью исследований. Если в 1978 г. здесь имелись единичные работы, то за последние 2 — 3 года их число превысило 100 (см., например, краткий обзор¹⁷). В настоящем обзоре основной акцент сделан на главных направлениях и методах исследований, а также на наиболее важных результатах с точки зрения развития новых экспериментальных возможностей детектирования многоатомных молекул. В нем последовательно рассматриваются лазерная фотоионизация свободных многоатомных молекул через про-

ческих ионов. С другой стороны, исследование механизмов взаимодействия многоатомных молекул с мощным лазерным излучением представляет самостоятельный интерес и позволяет получать новую информацию о возбужденных состояниях молекулы, ее нейтральных и ионизованных фрагментах.

а) Экспериментальная техника

Во всех экспериментах по резонансной фотоионизации молекул существенным является использование мощного лазерного излучения, позволяющего достичь достаточно высокую эффективность ионизации в многоступенчатом или многофотонном процессе. Например, в случае двухступенчатой фотоионизации через промежуточное электронно-возбужденное состояние для насыщения оптического перехода на первой ступени плотность энергии первого импульса излучения $\Phi_1(\omega_1)$ должна удовлетворять условию

$$\Phi_1(\omega_1) \geq \Phi_{\text{нас}}^{(1)} = \frac{\hbar\omega_1}{2\sigma_{\text{возб}}}, \quad (2.1)$$

где $\sigma_{\text{возб}}$ — сечение резонансного возбуждения. Это соотношение справедливо в оптимальном случае, когда длительность возбуждающего импульса короче времени релаксации возбужденного состояния. Заметное опустошение возбужденного электронного состояния за счет стимулированных переходов в ионизационное состояние достигается при плотности энергии Φ_2 лазерного импульса с частотой ω_2 :

$$\Phi(\omega_2) \geq \Phi_{\text{нас}}^{(2)} = \frac{\hbar\omega_2}{\sigma_{\text{и}}}, \quad (2.2)$$

где $\sigma_{\text{и}}$ — сечение перехода из возбужденного состояния в ионизационный континуум. Для характерных сечений возбуждения и ионизации молекул $10^{-17} - 10^{-18} \text{ см}^2$ и времени жизни промежуточных возбужденных состояний $\tau_{\text{возб}} \approx 10^{-8} - 10^{-9} \text{ с}$ плотности энергий и интенсивности насыщения оптических переходов составляют соответственно $0,1 - 1 \text{ Дж/см}^2$ и $10^7 - 10^9 \text{ Вт/см}^2$. В случае многофотонной ионизации характерные сечения двух- и трехфотонных переходов составляют соответственно $10^{-30} - 10^{-36} \text{ см}^4/\text{Вт}^1$ и $10^{-43} - 10^{-49} \text{ см}^6/\text{Вт}^2$, поэтому для достижения приемлемой эффективности ионизации необходимо использовать интенсивность излучения $I > 10^{10} - 10^{11} \text{ Вт/см}^2$.

Другие важные требования, предъявляемые к лазерным источникам излучения в экспериментах по многоступенчатой фотоионизации, связаны со спектральными особенностями молекул. Полосы электронного поглощения для большинства молекул расположены в ультрафиолетовой области спектра, и для возбуждения электронных синглетных состояний требуются энергии фотонов $\hbar\omega \gtrsim 3 - 5 \text{ эВ}$. Потенциалы ионизации многоатомных молекул обычно лежат в области $8 - 12 \text{ эВ}$, поэтому для эффективной фотоионизации молекул из электронно-возбужденных состояний в одну ступень необходимы фотоны с энергией $\hbar\omega = 4 \div 8 \text{ эВ}$.

Значительный прогресс квантовой электроники в создании лазеров УФ и ВУФ диапазона спектра привел к тому, что в настоящее время в распоряжении экспериментаторов, кроме гармоник твердотельных рубинового и неодимового лазеров, имеется ряд мощных лазерных источников излучения на эксимерных молекулах XeCl ($\hbar\omega = 4 \text{ эВ}$), KrF ($\hbar\omega = 5 \text{ эВ}$) и ArF ($\hbar\omega = 6,4 \text{ эВ}$)²⁸, а также ВУФ-лазер на молекуле F_2 ($\hbar\omega = 8 \text{ эВ}$)²⁹. В экспериментах с перестраиваемым излучением используются первые и вторые гармоники лазеров на красителе ($\lambda = 260 - 460 \text{ нм}$) с накачкой от азотного или Nd:ИАГ-лазеров.

Синхронизация импульсов излучения газоразрядных лазеров обычно осуществляется с помощью водородных тиратронов, служащих для коммутации разрядных цепей лазеров³⁰ с наносекундной точностью срабатывания³¹.

Для регистрации фотоионов без разделения по массам используется простая ионизационная камера в виде цилиндрического или плоского конденса-

тора ^{32,33}. Для анализа фотоионов по массам при наличии фрагментации может быть использован масс-спектрометр любого типа с регистрацией ионов с помощью вторичного электронного умножителя, который обеспечивает эффективность регистрации 30—100%. Однако наиболее подходящим является время-пролетный масс-спектрометр, позволяющий регистрировать весь масс-спектр фотоионов за один лазерный импульс ⁵⁶. Определенные меры должны быть приняты для устранения возможной неселективной фотоионизации молекул в источнике ионов фотоэлектронами и десорбции ионов с поверхностей электродов под действием рассеянного света. Присутствие следов масла и смазки в вакуумной системе может привести к большому фону из-за ионизации примесей интенсивным УФ излучением. Давление паров образца в источнике ионов масс-спектрометра обычно не превышает 10^{-5} Торр, что обеспечивает бесстолкновительный характер процессов фотофрагментации молекул.

б) С п е к т р ы д в у х с т у п е н ч а т о й ф о т о и о н и з а ц и и м о л е к у л

Метод ступенчатой лазерной фотоионизации позволяет регистрировать спектры поглощения молекул при очень малых концентрациях, так как акт поглощения молекулой фотона регистрируется по появлению иона с предельной чувствительностью. Отметим, что, в отличие от флуоресцентного метода ³⁵, в данном случае не требуется, чтобы возбужденное состояние излучало.

Спектр ступенчатой фотоионизации молекул через промежуточные электронно-возбужденные состояния определяется зависимостью выхода фотоионизации от частоты лазерного излучения на каждой ступени. Вдали от насыщения выход ионов двухступенчатой фотоионизации в отсутствие релаксации промежуточного состояния определяется простым выражением:

$$N_{\text{и}} = N_{\text{возб}} \sigma_{\text{ион}}(\omega_2) \Phi_2 = N_0 q \sigma_{\text{возб}}(\omega_1) \Phi_1 \sigma_{\text{ион}}(\omega_2) \Phi_2, \quad (2.3)$$

где $N_{\text{и}}$ — число образующихся за один импульс ионов, $N_{\text{возб}}$ — число возбужденных молекул, N_0 — число молекул в объеме облучения, $\sigma_{\text{возб}}$ — сечение возбуждения молекул, q — доля молекул, взаимодействующих с возбуждающим излучением на частоте ω_1 , $\sigma_{\text{ион}}$ — сечение фотоионизации молекул из возбужденного состояния, Φ_1 , Φ_2 — плотности энергии импульсов излучения на первой и второй ступенях в фотон/см². Зависимость $\sigma_{\text{возб}}(\omega_1)$ определяет спектр возбуждения молекул. Сечение ионизации возбужденных молекул $\sigma_{\text{ион}}(\omega_2)$ зависит как от конкретного возбужденного электронно-колебательного уровня, так и от превышения энергии двух фотонов $\hbar(\omega_1 + \omega_2)$ над границей ионизации молекулы.

При обычной однофотонной ионизации в случае прямой ионизации молекула из основного состояния переходит в основное состояние иона, и зависимость сечения фотоионизации от длины волны излучения аппроксимируется ступенчатой функцией, которая отражает факторы Франка — Кондона для перехода на колебательные уровни иона ³⁶. Вследствие переналожения переходов из разных колебательных подуровней основного электронного состояния многоатомной молекулы в обычных условиях ступенчатый характер зависимости сглаживается, и эффективность ионизации плавно достигает максимума в области вертикальных франк-кондоновских переходов ³⁶. Сказанное сохраняет силу и для двухступенчатой фотоионизации, однако в этом случае переход молекулы в состояние иона происходит из возбужденных электронно-колебательных уровней, и поэтому должны приниматься во внимание факторы Франка — Кондона между этими состояниями.

Первые экспериментальные исследования спектров двухступенчатой фотоионизации молекул были выполнены с молекулой двуокиси азота ¹⁹. Молекула NO_2 является удобным объектом для таких экспериментов, так как она поглощает в видимом диапазоне спектра. Спектр двухступенчатой

фотоионизации этой молекулы исследовался в области длин волн лазера на красителе 447—457 нм. Потенциал ионизации молекул $I = 9,78$ эВ³⁷, поэтому при использовании на второй ступени излучения водородного лазера³⁸ с энергией фотона $\hbar\omega_2 = 7,7$ эВ превышение энергии двух фотонов потенциала ионизации составляло $I - \hbar(\omega_1 + \omega_2) = 0,8$ эВ. На рис. 2 показана зависимость выхода двухступенчатой фотоионизации двуокиси азота от длины волны излучения λ_1 на первой ступени. Максимальная величина фотосигнала

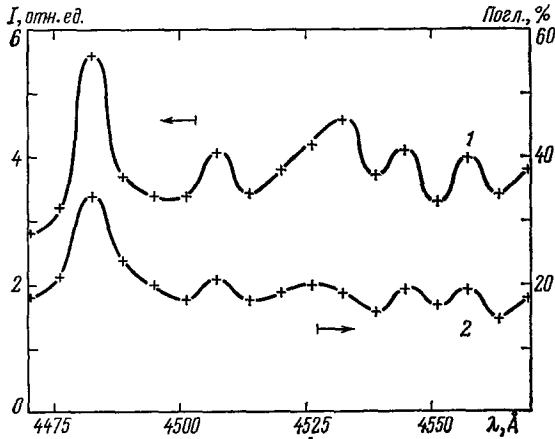


Рис. 2. Спектры двухступенчатой фотоионизации¹⁹ (кривая 1) и электронного поглощения (кривая 2) молекул двуокиси азота.

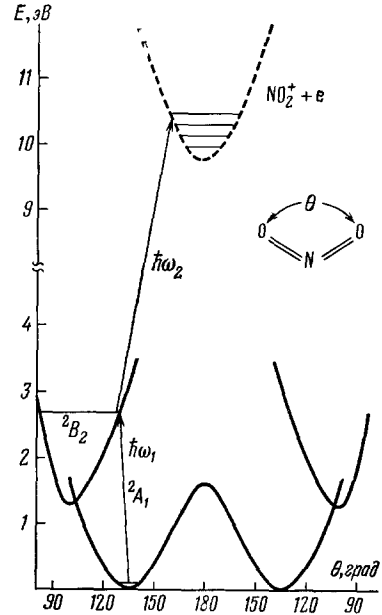


Рис. 3. Кривые потенциальной энергии основного и электронно-возбужденных состояний молекулы и иона NO_2^+ ⁴¹.

соответствует образованию $3 \cdot 10^4$ ион/имп. На том же рисунке приведен измеренный обычный спектр электронного поглощения молекулы. Из рис. 2 следует, что спектр двухступенчатой фотоионизации с точностью до ошибки измерения повторяет спектр поглощения молекулы. Это свидетельствует о том, что переходы в ионизационный континуум вдали от границы ионизации из различных электронно-колебательных состояний имеют гораздо более слабую спектральную зависимость. Данная закономерность была подтверждена в ряде экспериментов с другими молекулами^{39,40}.

Особенностью двухступенчатой фотоионизации двуокиси азота в указанных условиях явилась неожиданно низкая величина сечения фотоионизации из возбужденного состояния $\sigma_{\text{ион}} = 10^{-21} - 10^{-22}$ см²⁴¹. В то же время для ряда молекул измеренное сечение фотоионизации из возбужденных электронных состояний находится в области $10^{-17} - 10^{-19}$ см²⁴². Это может объясняться значительным изменением конфигурации молекулы при переходе в ионизационное состояние⁴¹. Действительно (рис. 3), в основном состоянии молекула изогнута с углом $\theta_A = 134^\circ$, а конфигурация иона линейная. Это приводит к тому, что при однофотонной ионизации вблизи порога выход фотоионов довольно низкий из-за малых факторов Франка — Кондона⁴³. Для двухступенчатой фотоионизации ситуация еще менее благоприятна. Поглощение молекулы на первой ступени в области длин волн излучения 440—460 нм обусловлено в основном переходом в электронно-возбужденное состояние 2B_2 ⁴⁴, в котором молекула еще более изогнута, чем в основном состоянии, $\theta_B = 111^\circ$ (см. рис. 3). Поэтому факторы Франка — Кондона для перехода из B_2 -состояния в основное состояние иона должны быть очень малы.

Более сложная картина двухступенчатой фотоионизации может наблюдаться в том случае, когда энергия двух фотонов находится вблизи границы ионизации молекулы. Как и при однофотонной ионизации, в двухступенчатом процессе могут возбуждаться дискретные состояния нейтральной молекулы над границей ионизации. Эти состояния могут затем в безызлучательных процессах распадаться в ионизационный континуум (автоионизоваться). Для многих молекул однофотонные ионизационные состояния хорошо известны,

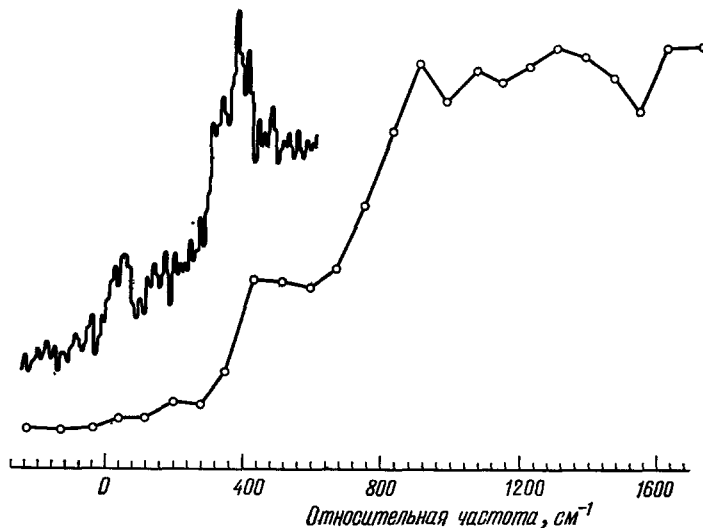


Рис. 4. Фотоионизационный спектр бензола вблизи порога ионизации. Частота излучения лазера на первой ступени настроена на колебание σ^1 в S_1 -состоянии (38608 см^{-1})⁴⁶. Верхняя кривая снята при большем разрешении.

однако при двухступенчатой фотоионизации могут возбуждаться другие состояния. Исследование соотношения процессов прямой ионизации и автоионизации в двухступенчатой фотоионизации многоатомных молекул было проведено в⁴⁵. В экспериментах фиксировалась длина волны излучения на первой ступени и регистрировался спектр фототока при перестройке длины волны ионизирующего излучения. Использование сверхзвуковых охлажденных молекулярных пучков позволило убрать в оптических переходах молекул горячие колебательные полосы и доплеровское уширение. В случае молекулы нафталина наблюдалась ступенчатая зависимость выхода ионов от длины волны ионизирующего излучения, что указывает на механизм прямой ионизации для этой молекулы. Спектральная зависимость выхода фотоионов бензола вблизи порога ионизации обнаруживала сложную структуру (рис. 4), которая объясняется суперпозицией прямой ионизации и автоионизации ридберговских состояний. Характерная ширина пиков (около 100 см^{-1}) дает полную скорость распада состояний по отношению ко всем процессам — диссоциации, автоионизации, равную $2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Наблюдение этих пиков в ионизации говорит о том, что доля распада в ионизационный континуум довольно велика.

в) Кинетика возбужденных состояний многоатомных молекул

Метод ступенчатой лазерной фотоионизации молекул очень удобен для изучения возбужденных молекулярных состояний, которые трудно или невозможно наблюдать обычными методами. Например, для газовой фазной абсорбционной спектроскопии требуется большая концентрация возбужденных молекул или длина поглощающей среды, что значительно затрудняет распро-

странение этого метода на случай не взаимодействующих молекул («изолированных молекул») при низком давлении. Метод индуцируемой лазерным излучением люминесценции обладает высокой чувствительностью и может быть использован для таких исследований. Однако область его применимости ограничена теми случаями, когда возбужденные молекулярные состояния имеют достаточную скорость излучения и, следовательно, приемлемый квантовый выход люминесценции.

В методе двухступенчатой фотоионизации полностью отсутствуют ограничения, связанные с излучательной способностью возбужденного состояния, а потенциально высокая чувствительность определяется тем, что поглощение фотона возбужденной молекулой приводит к образованию иона, который может затем быть зарегистрирован с вероятностью близкой к единице.

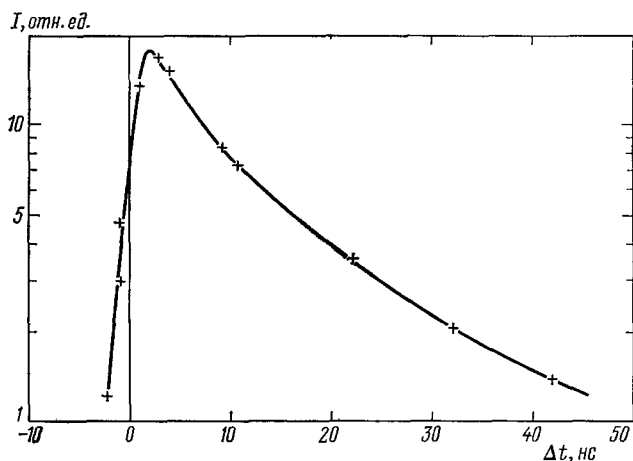


Рис. 5. Зависимость выхода ионов при двухступенчатой фотоионизации формальдегида от времени задержки между возбуждающим и ионизирующим лазерными импульсами²⁰.

Используя переменную задержку ионизирующего лазерного импульса по отношению к возбуждающему, можно исследовать кинетику электронно-возбужденных состояний по изменению выхода фотоионов. Эффективность данной методики была подтверждена в²⁰ на примере молекулы формальдегида. Позже таким методом исследовалась эволюция триплетного состояния T_1 молекулы толуола.

В молекуле формальдегида большой интерес для изучения безызлучательных внутримолекулярных переходов представляет исследование кинетики распада возбужденного S_1 -состояния⁴⁶. Характерная величина молярной экстинкции для перехода $S_1 \leftarrow S_0$ довольно мала ($\epsilon = 10$), так как чисто электронный дипольный переход запрещен по симметрии и может быть разрешен только в колебаниях. Это приводит к тому, что радиационное время жизни молекулы в S_1 -состоянии составляет по оценке 5 мкс⁴⁶, в то время как длительность флуоресценции молекулы в данном состоянии лежит в наносекундном диапазоне и обусловлена процессами безызлучательной дезактивации возбужденного состояния. Поэтому квантовый выход флуоресценции довольно мал, что затрудняет точное измерение времени жизни этого состояния по флуоресценции^{47,48}. Исследование распада S_1 -состояния формальдегида методом двухступенчатой фотоионизации проводилось²⁰ с использованием синхронизованных импульсов излучения азотного и водородного лазеров ($\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = 3,7 \text{ эВ} + 7,7 \text{ эВ} = 11,4 \text{ эВ}$).

На рис. 5 представлена измеренная зависимость выхода двухступенчатой фотоионизации формальдегида от задержки между возбуждающим и ионизирующим лазерными импульсами. Нарастание сигнала вблизи нулевых задержек обусловлено конечной длительностью лазерных импульсов. Кара-

ктерно, что спад сигнала при увеличении задержки происходит не экспоненциально. При изменении порядка следования лазерных импульсов, т. е. когда импульс азотного лазера следовал за импульсом водородного, сигнал двухступенчатой фотоионизации не наблюдался.

Известно, что при возбуждении в S_1 -электронное состояние молекула формальдегида диссоциирует с квантовым выходом, близким к единице, причем продуктами диссоциации при поглощении молекулой излучения в области 337 нм являются молекулы CO и H_2 ⁴⁶. Потенциалы ионизации молекул H_2 (15,4 эВ) и CO (14 эВ) выше, чем энергия двух лазерных квантов, поэтому единственным источником ионов может быть ионизация молекул из возбужденного состояния. При этом спад выхода сигнала двухступенчатой фотоионизации при увеличении задержки Δt между лазерными импульсами (см. рис. 5) целиком связан с распадом возбужденного состояния молекулы. Сравнение среднего времени распада, полученного из этой зависимости ($\tau_{cp} = 14$ нс), с результатами измерений в работах ^{47,48}, равных соответственно 27 нс и 18 нс, показывает, что последняя величина близка к полученному в эксперименте времени жизни молекулы.

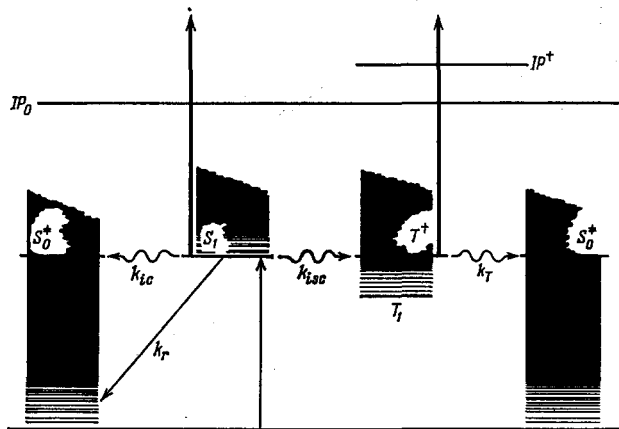


Рис. 6. Схема двухступенчатой фотоионизации молекул толуола ⁴⁹.

$S_0^{\#}$ — высоколежащие колебательные уровни основного электронного состояния S_0 ; S_1 — первое возбужденное синглетное состояние; T^+ — возбужденные колебательные уровни триплетного электронного состояния T ; IP и IP^+ — вертикальные потенциалы ионизации из синглетного и триплетного состояний.

Более сложная ситуация имеет место в случае возбуждения молекулы толуола в первое синглетное состояние S_1 ⁴⁹. Известно, что возбужденная молекула может затем испытывать различные процессы излучательной и безизлучательной релаксации. Это: а) радиационный переход $S_1 \rightarrow S_0$, б) безизлучательная конверсия в основное электронное состояние $S_1 \rightarrow S_0$, в) конверсия в триплетное состояние $S_1 \rightarrow T_1$, г) конверсия $T_1 \rightarrow S_0$. Что касается релаксации возбужденных синглетных состояний ароматических молекул, то здесь накоплено большое количество данных, полученных из флуоресцентных измерений. Данных же о времени жизни неизлучающих триплетных состояний в случае «изолированных молекул» практически не имеется из-за отсутствия адекватных методов измерения ⁴⁹. Применение метода ступенчатой фотоионизации для таких исследований представляет поэтому большой интерес.

Схема уровней и переходов в молекуле толуола на рис. 6 иллюстрирует идею эксперимента. Молекулы толуола возбуждаются в S_1 -состояние импульсом лазерного излучения и затем зондируются ионизирующим лазерным импульсом в разные моменты времени. Молекулы, первоначально возбужденные в S_1 -состояние, могут либо распадаться в основное электронное состояние, либо переходить на изоэнергетические уровни T_1^{\dagger} триплетного состояния T_1 . Молекулы в S_1 -состоянии ионизируются при поглощении второго фотона. T_1^{\dagger} -

состояния также могут эффективно ионизироваться, так как энергия второго фотона превышает вертикальный потенциал ионизации из триплетного состояния IP^* (см. рис. 6).

На рис. 7 показана типичная зависимость фотоионизационного сигнала от времени задержки между возбуждающими и ионизирующими лазерными импульсами. Двухэкспоненциальный распад является следствием последовательного распада S_1 - и T_1^* -состояний:

$$\frac{d(S_1)}{dt} = -(k_T + k_{ic} + k_{isc})(S_1) = -k_S(S_1), \quad (2.4)$$

$$\frac{d(T_1^*)}{dt} = k_{isc}(S_1) - k_T(T_1^*), \quad (2.5)$$

где k_T , k_{ic} , k_{isc} и k_S — константы скоростей распада по радиационному каналу, конверсии в S_0 , конверсии в T_1^* и константа скорости распада T_1^* в S_0 .

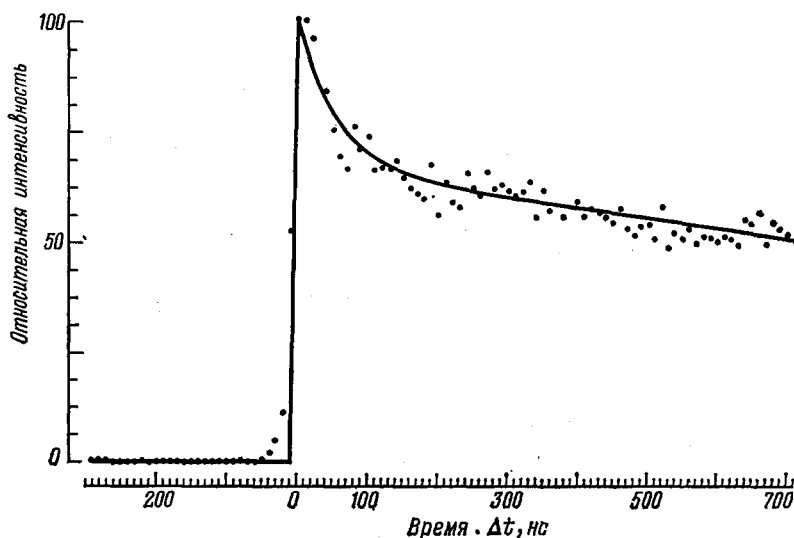


Рис. 7. Фотоионизационный сигнал в толуоле в зависимости от времени задержки между лазерными импульсами.

Быстрая компонента соответствует распаду S_1 -состояния, медленная — распаду T_1^* .

Существенный вопрос, который не может быть решен, исходя из кинетических данных, — это соотношение сечений фотоионизации из S_1 - и T_1^* -состояний. Знание этой величины позволяет сразу вычислить по экспериментальной зависимости скорости всех релаксационных процессов. В обсуждаемой работе⁴⁹ для фотоионизации из возбужденных состояний было специально выбрано излучение коротковолнового ArF-лазера с энергией фотона 6,4 эВ. При фотоионизации из S_1 - и T_1^* -состояний превышения вертикальных потенциалов ионизации составляли довольно большие величины, соответственно 2,3 эВ и 1,1 эВ (см. рис. 6). Учитывая слабую зависимость эффективности фотоионизации многоатомных молекул вдали от границы ионизации, это дает основание считать, что в условиях экспериментов сечения фотоионизации S_1 и T_1^* примерно одинаковы. Тогда экспериментальная зависимость (см. рис. 7) описывается выражением

$$(S_1 + T_1^*) = \frac{S_1(t=0)}{k_S - k_T} [(k_S - k_{isc} - k_T) e^{-k_S t} + k_{isc} e^{-k_T t}] \quad (2.6)$$

с константами $k_S = 1,38 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, $k_{isc} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $k_T = 3,45 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Скорость распада триплетного состояния k_T оказалась неожиданно высокой, более чем на два порядка превышающей оценку, сделанную в⁵⁰.

г) Фрагментация молекул
при ступенчатой фотоионизации

Образование осколочных ионов при однофотонной ионизации из основного электронного состояния с тепловым возбуждением для многих молекул хорошо изучено⁵¹. Первичным процессом обычно является отрыв электрона, затем при наличии достаточного колебательного или электронного возбуждения иона происходит его каскадная фрагментация. Существующая теория образования масс-спектров многоатомных молекул основана на предположении равного распределения колебательной энергии возбужденного иона по степеням свободы (статистическое приближение)⁵². В рамках этой модели безразлично, по какому пути происходило образование молекулярного иона с данным запасом колебательной энергии.

В отличие от однофотонной ионизации, метод двухступенчатой фотоионизации позволяет исследовать образование осколочных ионов при переходах из высоколежащих колебательных уровней промежуточного электронного состояния. Кроме этого, поглощение молекулой двух фотонов может приводить к возбуждению других состояний иона, что также может изменить картину фрагментации иона.

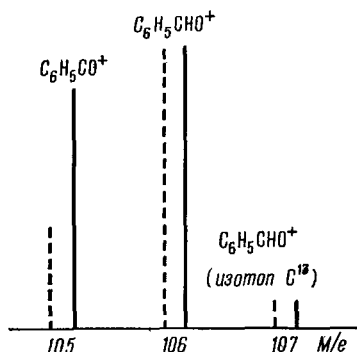


Рис. 8. Фотоионизационный масс-спектр молекулы бензальдегида при двухступенчатой (сплошные линии) и одноступенчатой (штриховые линии) ионизации с энергией фотонов 11,4 эВ⁵⁴.

В работах^{41,53,54} исследовалась фрагментация молекулы бензальдегида при двухступенчатой фотоионизации ($\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = 3,7 \text{ эВ} + 7,7 \text{ эВ} = 11,4 \text{ эВ}$). Энергия двух фотонов превышала не только потенциал ионизации молекулы $I = 9,5 \text{ эВ}$, но и потенциал появления осколочного иона с отрывом атома водорода⁵⁵, поэтому в масс-спектре фотоионов наблюдался пик осколочных ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ (рис. 8).

Интересной особенностью является значительно больший, по сравнению с однофотонной ионизацией при той же энергии, выход осколочных ионов (см. рис. 8). Прежде всего это может быть связано с тем, что форма распределения колебательной энергии ионов по различным модам может существенно отличаться для одно- и двухступенчатой фотоионизации⁴⁶. Поглощение молекулой бензальдегида фотона с энергией 3,7 эВ соответствует электронному переходу $n \rightarrow \pi^*$ -типа, т. е. переходу электрона с несвязывающей атомной орбитали кислорода на разрыхляющую молекулярную π^* -орбиталь. Перестройка электронной конфигурации происходит в основном в альдегидной группе СНО. Так как заполняется разрыхляющая орбиталь молекулы, то параметры связей в альдегидной группе, особенно С — О-связь, сильно меняются. Это приводит к тому, что при электронном переходе возбуждаются в основном колебания в области альдегидной группы. После поглощения света с $\hbar\omega_1 = 3,7 \text{ эВ}$ в колебательных степенях свободы молекулы после конверсии в триплетное состояние содержится энергия, равная 0,6 эВ. После поглощения второго фотона ионизация происходит из молекулярного состояния с большим запасом колебательной энергии, локализованной в альдегидной группе, что способствует повышению вероятности образования осколочного иона с отрывом альдегидного атома водорода.

Другим фактором, приводящим к большему выходу осколочного иона при двухступенчатой фотоионизации, является то, что в случае однофотонной ионизации ядерная конфигурация нейтральной молекулы и иона мало отличаются между собой вследствие того, что происходит удаление n -электрона кислорода, не участвующего в образовании молекулярной связи. Поэтому, несмотря на то, что энергия фотона 11,4 эВ превышает порог ионизации на довольно большую величину 1,9 эВ, по принципу Франка — Кондона с на-

ибольшей вероятностью будут образовываться ионы с небольшим колебательным возбуждением (рис. 9). Избыток энергии фотона над границей ионизации будет уносить электрон. При двухступенчатой фотоионизации промежуточное электронное состояние имеет существенно измененную ядерную конфигурацию в области хромофора, что может приводить к перемещению максимума функции распределения образующихся ионов по колебательной энергии (см. рис. 9) в область более высоких степеней возбуждения. Это также должно способствовать увеличению доли фрагментарных ионов.

Иная картина фрагментации наблюдается при фотоионизации многоатомных молекул в сильном лазерном поле, способном насыщать оптические переходы молекул. В этом случае молекула может набирать энергию, значительно превышающую потенциал ионизации, что вызывает ее сильную фрагментацию.

Рассмотрим кратко результаты для случая молекулы бензола, которая являлась очень удобным объектом для исследования процессов фотоионизации и фотофрагментации многоатомных молекул⁵⁸⁻⁶⁰, так как для нее известно наибольшее количество термохимических и спектроскопических данных. Энергия первого возбужденного электронного состояния S_1 бензола больше половины потенциала ионизации ($I = 9,25$ эВ), что позволяет фотоионизовать возбужденные молекулы вторым фотоном в одночастотном лазерном поле ($2\hbar\omega > I$).

На рис. 10 показаны масс-спектры фотоионов бензола, образующихся под действием излучения эксимерного КГФ-лазера $\hbar\omega = 5$ эВ. При низких потоках энергии излучения $\Phi \ll 10^{-4}$ Дж/см² в масс-спектре наблюдаются только молекулярные ионы, образующиеся при двухступенчатой фотоионизации (рис. 10, а). По мере увеличения энергии лазерных импульсов в масс-спектре появляются все более легкие осколочные ионы (рис. 10, б). При потоках энергии излучения $\Phi \gtrsim 5$ Дж/см² фрагментация становится очень сильной (рис. 10, в) и превышает фрагментацию при электронном ударе с энергией электронов 70 эВ (рис. 10, г). В этих условиях одним из самых сильных пиков в масс-спектре является ионная компонента C^+ (см. рис. 10, в). Потенциал появления атомарных ионов углерода составляет около 27 эВ²⁰, следовательно, для его образования молекула (или ее фрагменты) поглотила не менее шести фотонов. Полный выход ионов весьма велик и приближается к 10% при потоке энергии излучения около 10 Дж/см²⁶⁰. Кроме высокой эффективности, фотоионизация бензола излучением эксимерного лазера селективна: например, даже при максимальных интенсивностях излучения в масс-спектрах фотоионов практически полностью отсутствуют такие атмосферные компоненты, как N_2 , H_2O и др.

Время жизни молекулы бензола в промежуточном электронно-возбужденном состоянии больше, чем длительность лазерного импульса⁶⁰. Это приводит к высокой эффективности образования молекулярных ионов при поглощении двух УФ фотонов. Дальнейшее образование осколочных ионов будет проис-

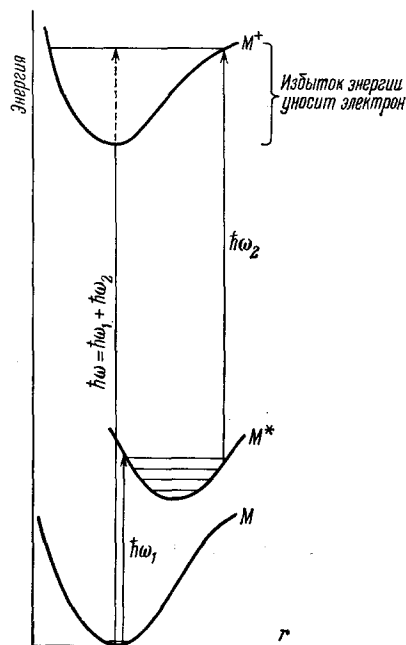


Рис. 9. Франк-кондоновские переходы при одно- и двухступенчатой фотоионизации⁴¹.

Избыток энергии над потенциалом ионизации молекулы при однофотонной ионизации уносится электроном, при двухступенчатой фотоионизации — переходит в колебательную энергию иона.

ходить в течение лазерного импульса в процессах последовательной фотодиссоциации ионов, начиная с молекулярных. Появление осколочных ионов при интенсивности $10^7 - 10^9$ Вт/см² (см. рис. 10) не может объясняться

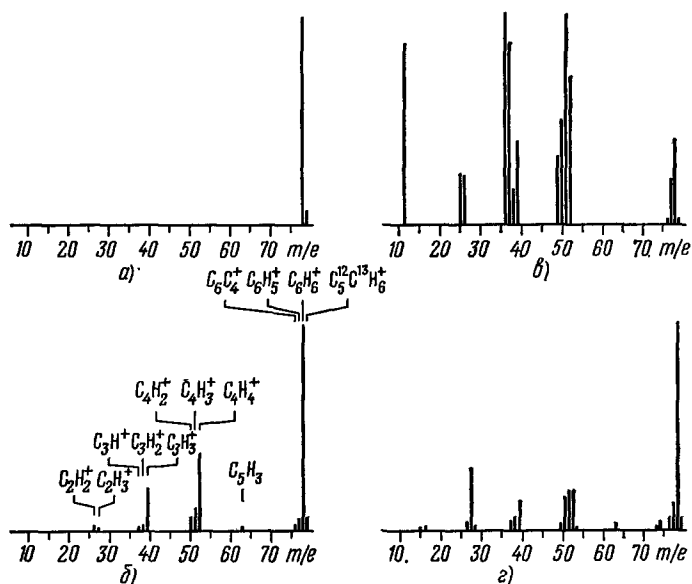


Рис. 10. Масс-спектры молекулы бензола.

а) Фотоионизационный масс-спектр при интенсивности излучения $I = 10^8$ Вт/см² ($\lambda = 249$ нм, $\tau = 20$ нс); б) при $I = 2 \cdot 10^8$ Вт/см² ⁶⁰; в) при $I = 3 \cdot 10^8$ Вт/см² ⁶⁰; г) масс-спектр при электронном ударе, $E_{эл} = 70$ эВ для сравнения.

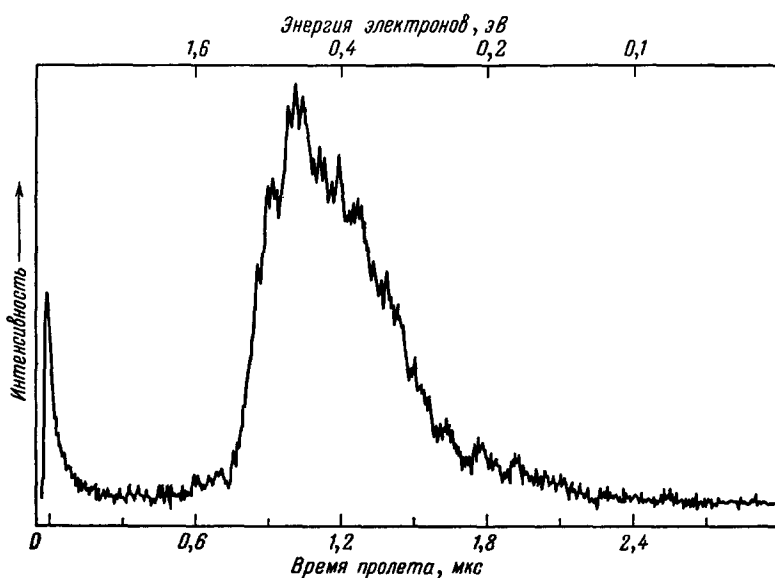


Рис. 11. Распределение фотоэлектронов по энергиям при фотоионизации бензола излучением КгF-лазера ⁶².

поглощением фотонов нейтральной молекулой с переходом в высоковозбужденные автоионизационные состояния ²⁷, ⁶¹, так как скорость распада автоионизационных состояний, как правило, более $10^{12} - 10^{13}$ с⁻¹, т. е. намного превышает скорость индуцированных лазерным излучением переходов над границей ионизации.

Прямое подтверждение механизма ионной фотодиссоциации получено при измерении кинетической энергии фотоэлектронов ⁶². Такие измерения позволяют оценить запас энергии в молекуле в момент отрыва электрона. На рис. 11 показано распределение фотоэлектронов по энергии при ступенчатой фотоионизации молекул бензола излучением K₂F-лазера. Максимальные энергии фотоэлектронов (см. рис. 11) не превышают разности энергий двух фотонов (10 эВ) и потенциала ионизации молекулы (9,25 эВ). Это свидетельствует о том, что нейтральная молекула не успевает набрать большую энергию, поглотив три или более лазерных фотонов до ее ионизации.

Для понимания процессов набора энергии и фрагментации в ионной подсистеме большой интерес представляет исследование спектральной зависимости выхода различных осколочных ионов.

На рис. 12 представлена зависимость выхода молекулярного и осколочных ионов антрацена от частоты лазерного излучения («двумерный» масс-оптический спектр) при плотности энергии $6 \cdot 10^{-1}$ Дж/см². Несмотря на то, что все изотопные и осколочные ионы реально разрешались в масс-спектре, на рисунке ради простоты для каждой группы ионов с постоянным числом атомов

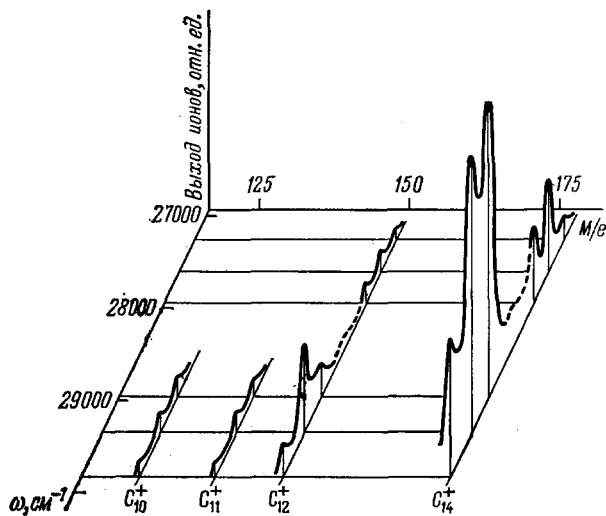


Рис. 12. Масс-оптический спектр молекулы антрацена при плотности энергии импульсов излучения $6 \cdot 10^{-2}$ Дж/см² ⁴⁰.

углерода C_n отложена суммарная величина всех пиков с разным числом атомов водорода. Для молекулярных ионов C_{14}^+ пики в фотоионизационном спектре в точности соответствуют колебательной структуре электронного перехода на первой ступени ⁴⁰. Среди осколочных ионов наибольший выход имеют ионы типа C_{12}^+ (см. рис. 12). 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 фотонов. Кроме того, наблюдается заметное повышение выхода ионов C_{12}^+ при частоте лазерного излучения $29,4 \cdot 10^3$ см⁻¹. Для более легких осколочных ионов C_{10}^+ и C_{11}^+ зависимость их выхода от частоты излучения еще сильнее. Достаточный для надежной регистрации выход этих ионов наблюдался лишь в самой коротковолновой области спектра. Увеличение выхода осколочных ионов при уменьшении длины волны лазерного излучения качественно объясняется тем, что при постоянном числе поглощенных квантов повышается степень возбуждения образовавшихся фотоионов. Так, в пределах спектрального интервала, в котором измерялся масс-оптический спектр антрацена, энергия одного фотона изменялась на 0,37 эВ. При трехступенчатой фотоионизации поглощенная молекулой энергия при уменьшении длины волны увеличивается уже на $3 \cdot 0,37$ эВ = 1,1 эВ, что способствует более эффективной фрагментации молекулы.

Таким образом, в целом спектральная зависимость выхода осколочных ионов аналогична зависимости для молекулярных ионов, а увеличение доли осколочных ионов при уменьшении длины волны излучения связано с увеличением поглощенной энергии.

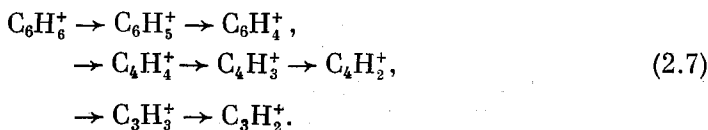
д) Статистическая модель
фрагментации молекул

Сравнение картины фрагментации при лазерной фотоионизации в сильном резонансном поле и электронном ударе (см. рис. 10) показывает, что в обоих случаях качественный состав фотопродуктов практически одинаков, однако степень фрагментации в первом случае может быть значительно больше. При ионизации электронным ударом молекуле сразу сообщается энергия около 20 эВ, превышающая потенциал ионизации, после чего происходит ионизация молекулы с последующим каскадным распадом перевозбужденного иона на фрагменты. Несмотря на то, что энергия ионизирующих электронов довольно велика (обычно 70—100 эВ), в силу принципа Франка — Кондона при вертикальном переходе иону передается лишь небольшая доля этой энергии в виде колебательного и электронного возбуждения. При многократном поглощении фотонов под действием достаточно мощного УФ излучения это ограничение отсутствует и поглощенная энергия в расчете на молекулу может значительно превышать 30 эВ. Этому благоприятствует тот факт, что образующиеся ионы имеют, как правило, электронное строение типа радикалов и поэтому резонансно поглощают излучение в видимой и УФ области спектра.

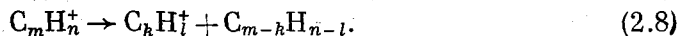
Относительный выход различных ионных фрагментов при лазерной фотоионизации качественно соответствует их потенциалам появления: большую интенсивность в масс-спектре имеют пики осколочных ионов с меньшими потенциалами появления⁶⁵.

Все это указывает на то, что, по крайней мере для бензола, направление фрагментации молекулы определяется в основном энергетикой молекулярных связей при любом способе ионизации, а отличие картины фрагментации при ионизации мощным лазерным излучением связано лишь с большой величиной поглощенной энергии.

В этой связи в работах^{63,64} была предпринята попытка расчета фрагментации молекулярных ионов бензола в поле мощного УФ лазерного излучения на основе статистической теории мономолекулярных реакций. Для случая бензола известно, что основными каналами фрагментации исходных ионов $C_6H_6^+$ при энергиях возбуждения 5—10 эВ являются реакции⁶³



Порог образования первичных фрагментов $C_6H_5^+$, $C_4H_4^+$ и $C_3H_3^+$ лежит вблизи 4 эВ. Принимая (2.7) за первую ступень фрагментации, в рассмотрение также включены все распады типа



При этом считается, что молекулярные ионы бензола, образующиеся при поглощении молекулой двух УФ фотонов, продолжают дальше поглощать излучение, причем предполагается, что вся поглощенная энергия посредством быстрой безызлучательной релаксации электронных состояний равномерно распределяется по колебательным степеням иона. Затем, рассматривая вероятность распада и содержание энергии во всех фрагментах статистически (по теории RRKM⁶⁵), может быть рассчитана полная картина фрагментации.

На рис. 13, а представлены результаты такого расчета фрагментации бензола излучением КгF-лазера. Сечение поглощения излучения ионами $C_6H_6^+$, определяющее величину поглощенной энергии в лазерном поле, было выбрано равным $2 \cdot 10^{-18}$ см². Сравнение с результатами измерений (рис. 13, б) показывает удовлетворительное качественное согласие модельного расчета с экспериментом.

Дальнейшее уточнение теоретической модели фрагментации молекул в поле мощного УФ лазерного излучения должно включать в себя более реалистичное рассмотрение процесса поглощения энергии излучения в ионной системе. Фактически уже при энергии возбуждения молекулярных ионов бензола

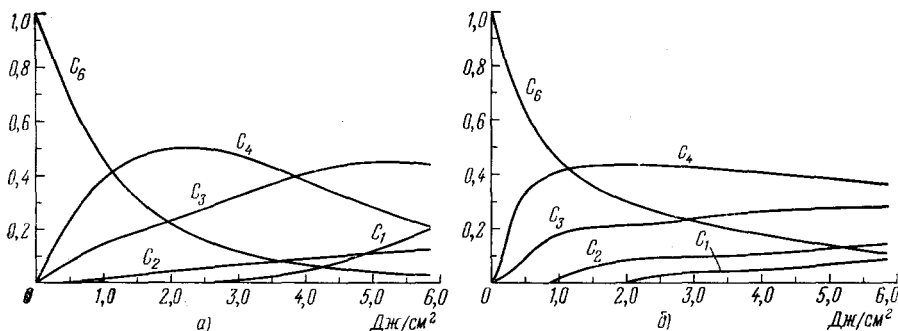


Рис. 13. Зависимость относительных интенсивностей различных ионных групп C_n^+ в случае бензола от плотности потока энергии лазерного излучения.
а) Теоретический расчет ⁶⁵; б) эксперимент ⁶⁶.

7—8 эВ скорость их диссоциации, рассчитанная по RRKM, составляет около 10^{10} с^{-1} ⁶⁶. Поэтому в течение наносекундного импульса происходит образование различных фрагментов, которые в свою очередь также могут поглощать

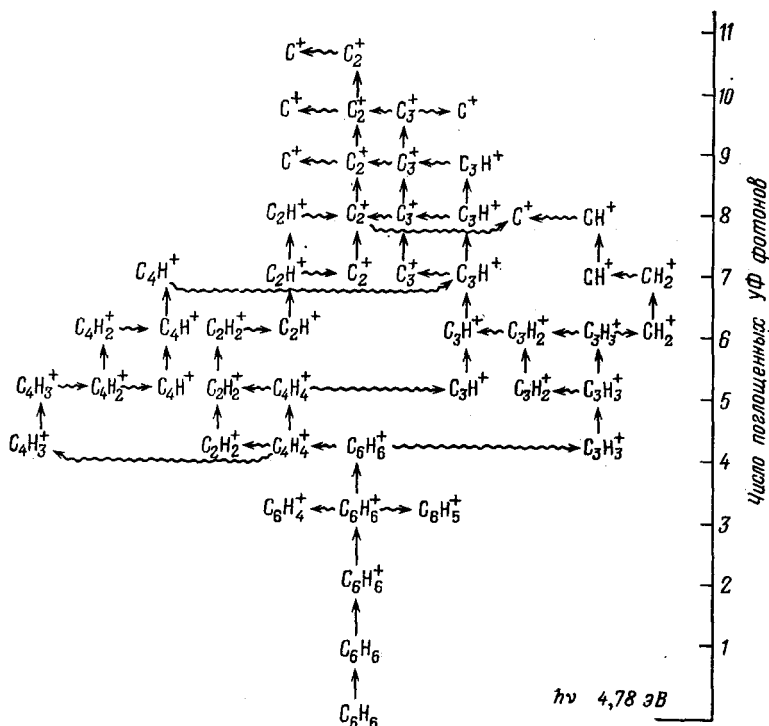


Рис. 14. Каналы фрагментации бензола под действием мощного лазерного излучения с $h\nu = 4,78 \text{ эВ}$ ⁶⁶.

излучение и, таким образом, образуют параллельные каналы фрагментации. На рис. 14 показана схема основных каналов образования фрагментов бензола под действием излучения с энергией фотонов 4,78 эВ. Расчет по этой

более полной схеме ⁶⁶ дает лучшее согласие с экспериментом и позволяет объяснить ряд особенностей в соотношениях интенсивностей ионных компонент в масс-спектре в пределах групп с одинаковым числом атомов углерода C_n .

е) Роль нейтральных фрагментов

Эксперименты, проведенные с большим количеством молекул ^{57, 60, 68, 69}, показали, что во многих случаях картина взаимодействия молекул с интенсивным излучением может существенно отличаться от рассмотренной выше. Степень фрагментации ионов может быть значительно большей, а относительный выход молекулярных ионов очень малым даже при низких интенсивностях лазерного излучения. Это связано с диссоциацией молекул при возбуждении в промежуточные электронные состояния. В этом случае основным каналом образования ионов может быть фотоионизация нейтральных молекулярных фрагментов. Так, в одной из первых работ ⁶⁸ при фотоионизации ацетальдегида энергия двух УФ фотонов была немного ниже, чем потенциал ионизации молекулы, что привело к полному исчезновению молекулярного иона из-за высокой скорости конкурирующего процесса диссоциации из высоковозбужденного состояния. Роль диссоциации также велика и при фотоионизации молекулы бензола излучением ArF-лазера ($\lambda = 193$ нм) через промежуточное электронно-возбужденное состояние $^1B_{1u}$ ⁵⁹. Анализ данных по выходу фотоионов в этом случае позволил при некоторых предположениях относительно сечения фотоионизации из возбужденного состояния оценить время жизни этого состояния, которое оказалось порядка 10^{-11} с ⁵⁹.

В рассмотренных экспериментах время диссоциации исследуемых молекул в промежуточных возбужденных состояниях было значительно меньше длительности лазерного импульса, что обуславливает высокий квантовый выход диссоциации и, как результат, эффективное подавление канала прямой ступенчатой фотоионизации молекул. Образовавшиеся нейтральные молекулярные фрагменты, которые поглощают на частоте лазерного излучения, могут затем ионизоваться в течение лазерного импульса. Однако роль механизма ионизации нейтральных молекулярных фрагментов в формировании фотоионизационного масс-спектра многоатомных молекул может быть велика даже при наличии устойчивых промежуточных состояний. Переход молекулы в состояние над границей ионизации из электронно-возбужденного состояния с большим запасом колебательной энергии или с ядерной конфигурацией этого состояния, сильно отличающейся от конфигурации иона, может привести к резкому увеличению доли диссоциирующих молекул и, соответственно, к падению выхода молекулярных ионов ⁶⁰. Поэтому для достижения максимальной эффективности ступенчатой фотоионизации молекул при минимальной степени фрагментации энергия ионизирующего фотона должна превышать вертикальный потенциал ионизации молекулы из возбужденного состояния ⁶⁰. Как было установлено в ⁷⁰, это условие, по-видимому, выполняется при фотоионизации бензола излучением четвертой гармоники Nd : ИАГ-лазера.

3. МНОГОФОТОННАЯ ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Многофотонная ионизация представляет собой случай ионизации молекул в предельно интенсивном лазерном поле, $I > 10^{10}$ Вт/см². Многофотонные процессы обычно описываются первым исчезающим членом разложения по нестационарной теории возмущения. Общее выражение для вероятности n -фотонной ионизации имеет вид $W^{(n)} = \sigma_n I^n$, где I — интенсивность излучения, σ_n — сечение многофотонного процесса. Выражение для σ_n содержит суммирование по всем молекулярным состояниям, включая континуум. Например, для случая $n = 4$, который типичен для многофотонной

ионизации молекул, выражение для σ_i имеет вид

$$\sigma_i(\omega_{\text{л}}) \propto \left| \sum_1 \sum_2 \sum_3 \frac{\langle f | V | 3 \rangle \langle 3 | V | 2 \rangle \langle 2 | V | 1 \rangle \langle 1 | V | i \rangle}{(E_3 - E_i - 3\hbar\omega_{\text{л}})(E_2 - E_1 - 2\hbar\omega_{\text{л}})(E_1 - E_i - \hbar\omega_{\text{л}})} \right|^2. \quad (3.1)$$

В этом выражении i и f соответствуют начальному связанному состоянию и конечному состоянию в ионизационном континууме, индексы «1», «2» и «3» обозначают промежуточные первое, второе и третье квантовые состояния соответственно, $\omega_{\text{л}}$ — частота излучения лазера, V — гамильтониан взаимодействия молекулы с полем. Цифрами в матричных элементах обозначены виртуальные состояния при поглощении одного, двух или трех фотонов. При перестройке частоты излучения $\omega_{\text{л}}$ в зависимости от положения промежуточных молекулярных уровней могут возникать резонансы на основной, удвоенной и утроенной частотах. Выход ионизации при этом значительно повышается при условии, что удовлетворяются правила отбора для многофотонных переходов и, таким образом, образуется спектр многофотонной ионизации. Так как полосы электронного поглощения большинства молекул начинаются в УФ области спектра, при использовании излучения перестраиваемых лазеров на красителях наиболее типичным случаем является регистрация спектра двух- и трехфотонных резонансов. Характерные сечения двух- и трехфотонных переходов составляют соответственно 10^{-48} — 10^{-54} см⁴с и 10^{-80} — 10^{-86} см⁶с² ⁷¹ при интенсивности излучения I , выраженной в фотон/см²с.

Метод многофотонной ионизации в настоящее время широко используется для спектроскопии возбужденных состояний многоатомных молекул, особенно запрещенных, для однофотонных переходов (см. обзоры ^{17,72,73}). Существенным достоинством метода является возможность исследовать ридберговские состояния, лежащие в ВУФ области спектра, а также ионизовать практически любые молекулы с помощью перестраиваемых лазеров видимого диапазона. Наличие на первой ступени двух- или трехфотонного поглощения из основного состояния принципиально требует высоких интенсивностей излучения, поэтому масс-спектр фотопродуктов является очень сложным. Фрагментация молекул при многофотонной ионизации превышает, как правило, фрагментацию при электронном ударе.

а) С п е к т р ы м н о г о ф о т о н н ы х р е з о н а н с о в

Основным видом информации при многофотонной ионизации являются спектры. Существенно, что при многофотонных переходах правила отбора отличаются от однофотонных. Например, переход между уровнями с одинаковой четностью запрещен для однофотонных, но разрешен для двухфотонных переходов. Таким образом, спектроскопические данные, полученные при многофотонной ионизации, являются дополнительными к обычной однофотонной спектроскопии. В ряде случаев оказывается возможным исследовать такие электронные состояния молекул, которые вообще ранее не были обнаружены.

На рис. 15 представлен спектр многофотонной ионизации молекулы бензола при перестройке длины волны лазерного излучения в области 365—400 нм ⁶⁷. Первым вопросом, возникающим при анализе спектров, является идентификация резонансов в наблюдаемом спектре многофотонной ионизации. Как показано стрелкой на рис. 15, трехфотонный ионизационный потенциал бензола соответствует длине волны 402 нм, так что сигнал при более коротких длинах волн соответствует трехфотонной ионизации, а в области 400—450 нм — четырехфотонной ионизации. Наблюдаемая структура спектра в области 365—400 нм может в принципе возникать как вследствие резонансов со связанными молекулярными состояниями на удвоенной частоте излучения, так и вследствие автоионизационных состояний выше границы ионизации при трехфотонном переходе. Однако из анализа колебательной структуры и их сравнения с известным однофотонным спектром в области автоионизаци-

онных состояний следует, что наблюдаемая структура возникает из-за двухфотонных резонансов. Единственное известное до сих пор состояние в этой области — это ${}^1B_{1u}$ -состояние. Двухфотонный переход в это состояние может быть колебательно разрешенным и обуславливать спектр многофотонной ионизации. Однако положение максимального пика в спектре, а также наблюдаемые сдвиги при дейтерировании противоречат этому предположению. Четыре различных типа состояний разрешены в двухфотонном переходе из основного состояния в D_{6h} -симметрии. Это ${}^1A_{1g}$, ${}^1E_{1g}$, ${}^1E_{2g}$ и ${}^1A_{2g}$. Переход в состояние ${}^1A_{2g}$ запрещен, если два фотона идентичны. Наличие e_{2g} -колебаний в переходе свидетельствуют о эффекте Яна — Теллера в возбужденном состоянии, что указывает на состояние либо ${}^1E_{1g}$, либо ${}^1E_{2g}$. По измерениям

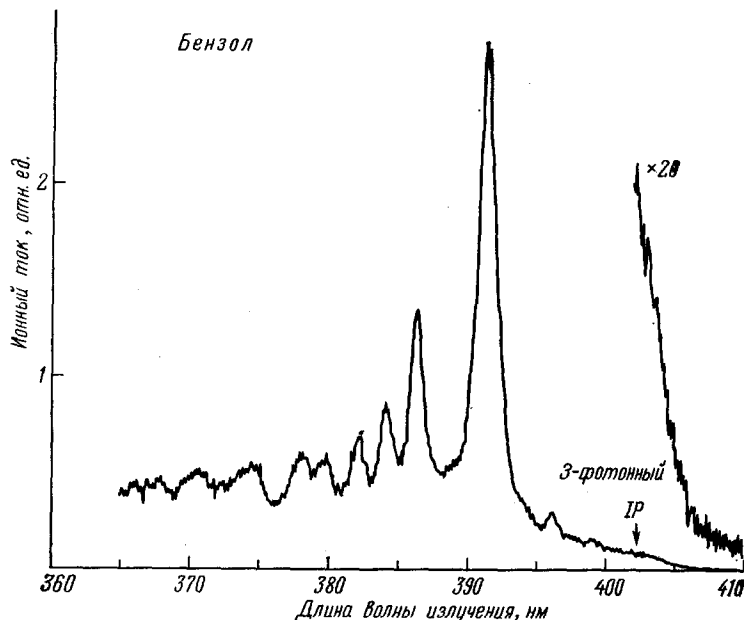


Рис. 15. Фотоионизационный спектр двухфотонных резонансов (${}^1E_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$) бензола ⁷⁴.

выхода ионизации при использовании линейной и круговой поляризации установлена симметрия состояния ${}^1E_{1g}$. Таким образом по спектрам многофотонной ионизации обнаружено и идентифицировано новое ${}^1E_{1g}$ электронное состояние, предсказывавшееся ранее теоретически.

Спектр трехфотонных резонансов в бензоле в области 400—500 нм практически полностью соответствует переходам в ридберговские состояния, причем трехфотонная ридберговская структура фактически идентична спектру однофотонного поглощения, кроме отличия в интенсивностях, свидетельствующего о сильном влиянии ${}^1A_{1g}$ -компонент в двухфотонном виртуальном состоянии.

Аналогичным образом были исследованы спектры многофотонной ионизации большого числа многоатомных молекул (см. обзоры ^{17,72,73}). Несмотря на то, что метод многофотонной ионизации молекул возник сравнительно недавно, в настоящее время он уже фактически является стандартным и широко используется для исследования электронных спектров молекул.

б) Фрагментация при многофотонной ионизации

Исторически, именно в экспериментах по многофотонной ионизации ²⁷ было впервые обнаружено, что фотоионизация многоатомных молекул мощным лазерным излучением обычно сопровождается сильной фрагментацией.

Ранее предполагалось, что число поглощенных молекулой фотонов соответствует минимальному числу, необходимому по энергетике для достижения низшего потенциала ионизации. Образованием осколков с высокими потенциалами появления пренебрегалось. Однако уже в первых экспериментах по многофотонной ионизации бензола была зарегистрирована фрагментация молекулы вплоть до атомарных ионов C^+ ²⁷. Из потенциалов появления осколочных ионов следует, что по крайней мере 9 фотонов с энергией каждого 3,17 эВ требуется для образования ионов C^+ ²⁷. Зависимость выхода легких осколков от интенсивности излучения при этом более сильная, чем для тяжелых, тем не менее даже для ионов C^+ степенной показатель не превышает 3,5, что свидетельствует о сильном насыщении многофотонного поглощения. Фактически, степенная зависимость определяется первой ступенью двух- или трехфотонного поглощения: дальнейшие переходы, приводящие к ионизации и фрагментации молекул, обычно являются резонансными и близки к насыщению.

Помимо обсуждавшихся в гл. 2 механизмов формирования фотоионизационных масс-спектров молекул, таких, как фотодиссоциация молекулярных ионов и фотоионизация нейтральных фрагментов, в сильных полях, которые типичны для экспериментов по многофотонной ионизации $I > 10^9 - 10^{10}$ Вт/см², другие механизмы взаимодействия молекул с излучением также могут играть важную роль. В первую очередь это относится к процессу набора энергии молекулами в лазерном поле. В работах^{27, 66} была предложена модель многофотонного возбуждения, согласно которой многоатомные молекулы, поглотив энергию, превышающую потенциал ионизации, не успевают потерять электрон и продолжают возбуждаться по сетке высоколежащих автоионизационных уровней с последующей автоионизацией, сопровождающейся фрагментацией молекул. В случае молекулы бензола эта возможность исследовалась в эксперименте с использованием синхронизированных импульсов лазеров УФ и видимого диапазона с длинами волн соответственно 241 нм и 483 нм⁷⁶.

При интенсивности 3 МВт/см² воздействие одного УФ излучения приводило к образованию только молекулярного иона. Напротив, интенсивность видимого излучения равнялась 0,4 ГВт/см², что достаточно для многофотонной ионизации бензола, если двухфотонный переход из основного состояния разрешен правилами отбора. При настройке удвоенной частоты видимого излучения на колебательный подуровень S_1 -состояния, запрещенный для двухфотонного перехода, сигнал ионизации не наблюдался. В этих условиях совместное действие УФ и видимого излучения приводило к интенсивной фрагментации в масс-спектре, типичной для многофотонной ионизации²⁷.

Однако при этом остается неясным, происходит ли возбуждение видимым излучением молекулы по сетке автоионизационных состояний или видимое излучение вызывает фрагментацию ионов. Для выяснения этого видимое излучение задерживалось относительно УФ на время 17 нс, достаточное для автоионизации промежуточного состояния. При этом фотоионизационный масс-спектр оказался полностью аналогичным предыдущему случаю. Это позво-

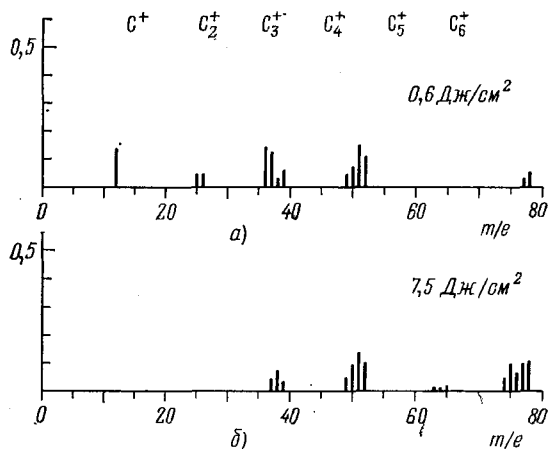


Рис. 16. Фотоионизационные масс-спектры бензола при различных интенсивностях и длительностях лазерного излучения.

(а) $I = 3 \cdot 10^8$ Вт/см² (0,6 Дж/см²), $\tau = 20$ нс⁶⁹; б) $I = 3,7 \cdot 10^{11}$ Вт/см² (7,5 Дж/см²), $\tau = 20$ пс⁷¹.

ляет сделать вывод о том, что процесс возбуждения нейтральных молекул по сетке автоионизационных уровней не может конкурировать с автоионизацией даже при интенсивности излучения 10^9 Вт/см² и, следовательно, основной вклад энергии в среду при многофотонной ионизации происходит в ионной подсистеме.

Отличие, однако, имеется в процессах фрагментации ионов высокоинтенсивным излучением. На рис. 16 показаны фотоионизационные масс-спектры бензола, снятые при интенсивности излучения $3 \cdot 10^8$ Вт/см² и $3,7 \cdot 10^{11}$ Вт/см² ⁷⁷. Сравнение этих масс-спектров показывает, что под действием пикосекундного импульса (рис. 16, б) с интенсивностью, на три порядка большей, чем в случае наносекундного импульса (рис. 16, а), фрагментация в масс-спектре значительно меньше даже при потоке энергии импульсов излучения, на порядок большем, чем в первом случае (см. рис. 16, а). Такое различие в действии наносекундных и пикосекундных лазерных импульсов на молекулу бензола связано с тем, что в более слабом поле ионы фрагментируют в последовательных процессах поглощения фотонов и диссоциации ионов, начиная с молекулярного (см. гл. 2), в то время как в исключительно сильном лазерном поле ($I \geq 3 \cdot 10^{11}$ Вт/см²) скорость индуцированных излучением переходов настолько велика, что ионы успевают набрать большую энергию до их диссоциации. Деактивация перевозбужденных молекулярных ионов бензола, по-видимому, происходит преимущественно при отрыве атомов водорода (см. рис. 16, б).

в) «Э н т р о п и й н а я» м о д е л ь ф р а г м е н т а ц и и

Детальный теоретический расчет фрагментации многоатомных молекул в поле мощного лазерного излучения является исключительно трудной задачей и требует знания огромного количества спектроскопических и фотохимических данных всех промежуточных фотопродуктов. Поэтому в ряде работ ^{63, 64, 78, 79} большое внимание уделялось разработке приближенных методов расчета. Как уже обсуждалось выше, фрагментация многоатомных молекул при многофотонной ионизации сильно зависит как от интенсивности, так и от длины волны лазерного излучения. В одинаковых условиях фотоионизационные масс-спектры изомеров также существенно различаются ⁶¹. В то время как такая зависимость фрагментации от параметров излучения и структуры молекул представляет большой интерес для различных приложений, важным вопросом остается выяснение, в какой степени эта зависимость отражает специфические (динамические) свойства процессов фотовозбуждения и фотофрагментации индивидуальных молекул в сильном лазерном поле. Для исследования этого вопроса в ^{78, 79} был развит метод расчета наиболее «статистичной» картины фрагментации молекул при многофотонной ионизации. Согласно ^{78, 79} наиболее статистичной является такая картина фрагментации, при которой достигается максимальная энтропия среды, состоящей из невзаимодействующих частиц: исходных молекул, их нейтральных и ионизованных фрагментов. При этом единственным параметром, определяющим фрагментацию, является средняя величина поглощенной энергии в расчете на исходную молекулу.

Пусть X_j — число молекул или радикалов j -типа и X_{ij} — доля этих частиц в квантовом состоянии i . Тогда

$$\sum_i X_{ij} = 1, \quad (3.2)$$

$$\sum_j X_j = X, \quad (3.3)$$

где X — полное число фрагментов. Энтропия системы S выражается следующим образом:

$$S = -R \sum_j X_j \ln X_j - R \sum_i X_j \sum_i X_{ij} \ln X_{ij} + R X \ln X, \quad (3.4)$$

где R — газовая постоянная. Таким образом, задача сводится к нахождению таких X_j и X_{ij} , которые дают максимум выражения (3.4) при следующих ограничениях: а) сохранение средней поглощенной энергии $\langle E \rangle$:

$$\langle E \rangle = \sum_j X_j \sum_i \varepsilon_{ij} X_{ij}, \quad (3.5)$$

где ε_{ij} — энергия квантового состояния i для частицы j -типа, б) сохранение вещества и заряда:

$$X_k = \sum_j a_{kj} X_j, \quad (3.6)$$

где X_k — полное число атомов k -го элемента или полный заряд, a_{kj} — число атомов k -го элемента (или заряд) частицы j -типа.

Результаты расчета фрагментации молекулы бензола вместе с измеренными масс-спектрами представлены на рис. 17. Видно очень хорошее совпадение экспериментально полученных масс-спектров с расчетными при значении параметра $\langle E \rangle = 37$ эВ. Это указывает на существенно статистический характер фрагментации молекулы при многофотонной ионизации ($\lambda = 504$ нм, $E_{\text{лаз}} = 7,5$ мДж). В случае молекулы триэтилендиамина ⁷⁹ расхождение с экспериментом наблюдается в соотношениях интенсивностей ионных пиков в области $M/e = 54-58$. Из пяти исследованных в ⁷⁹ молекул это наиболее сильное расхождение с экспериментом, и оно, по-видимому, связано с нестатистичностью протекающих процессов. Тем не менее в большинстве случаев ^{79,80} «энтропийная» модель фотофрагментации молекул мощным лазерным излучением дает хорошее согласие с экспериментом.

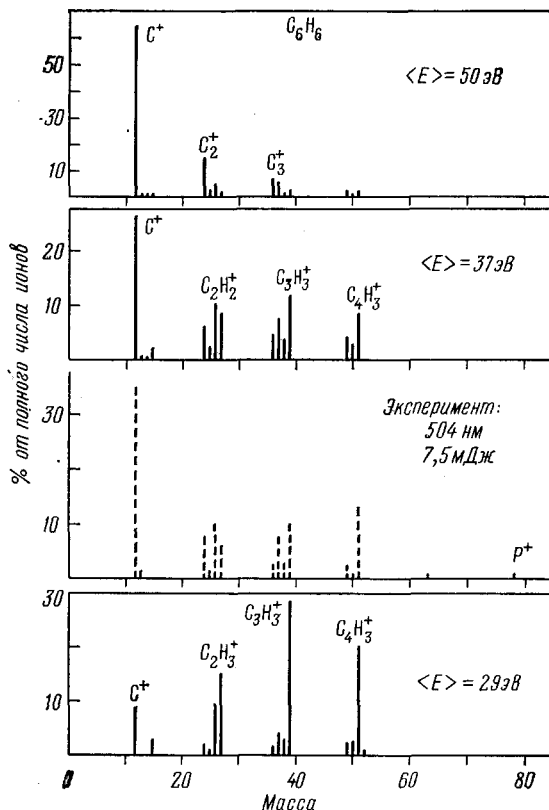


Рис. 17. Сравнение фотоионизационных масс-спектров, вычисленных в статистическом пределе, с результатами экспериментов для молекулы бензола ⁷⁹.

4. РЕЗОНАНСНАЯ ФОТОИОНИЗАЦИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ

Во всех рассмотренных выше случаях речь шла о фотопроцессах с образованием фотоионов при облучении молекул в газе низкого давления, когда молекулы в течение взаимодействия с лазерным импульсом могут рассматриваться изолированными от столкновений между собой или со стенками. Между тем большой интерес представляет получение ионов при облучении молекул на поверхности металла или диэлектрика. Более того, такой процесс оказывается фактически связан с фотоионизацией молекул в газовой фазе. Поэтому мы включили этот случай в круг вопросов данного обзора.

а) Получение молекулярных ионов при облучении поверхности

Процессы, приводящие к образованию свободных ионов при воздействии лазерного излучения на поверхность твердого тела, уже давно привлекают большое внимание. В исследованиях, проведенных за последние несколько лет в различных лабораториях, использовалось лазерное излучение с параметрами, лежащими в весьма широком диапазоне: длительности импульсов варьировались от непрерывного излучения до 10^{-11} с, длина волны — от ИК до УФ диапазона, интенсивности — от нескольких ватт до 10^{11} Вт. Воздействие на поверхность излучения со столь различными параметрами должно вызывать самые различные процессы, приводящие к образованию ионов. Исследование этих процессов представляет большой практический интерес. Например, уже сейчас стимулированное лазерным излучением образование ионов используется в масс-спектрометрическом анализе широкого класса веществ — от тугоплавких материалов до биоорганических молекул.

Наиболее хорошо исследован механизм образования ионов при воздействии на поверхность мощного лазерного излучения с интенсивностью $I = 10^9 - 10^{11}$ Вт/см², приводящего к сильному нагреву ($T \geq 1000^\circ\text{C}$) поверхности твердого тела, интенсивному испарению вещества и образованию плазмы⁸¹. В этом случае процесс ионизации имеет термическую природу и описывается уравнением Ленгмюра — Саха. Такой способ получения ионов используется в масс-спектрометрии неорганических образцов⁸². Для анализа образцов, содержащих сложные органические молекулы, этот способ мало пригоден, так как приводит к полному разложению этих молекул из-за сильного нагрева вещества.

С 1968 г. в ряде лабораторий начали интенсивно исследовать механизмы образования ионов органических молекул при воздействии лазерного излучения на поверхность твердых образцов⁸³⁻⁸⁷. В исследованиях использовалось как импульсное излучение с интенсивностью $10^4 - 10^9$ Вт/см²^{83,86}, так и излучение непрерывного СО₂-лазера⁸⁵. Один из механизмов образования ионов органических молекул заключается в следующем: импульс лазерного излучения нагревает поверхность, интенсивное испарение вещества приводит к образованию достаточно плотного облака пара, в котором протекают химические реакции (перенос протона, присоединение катиона щелочного металла и др.), приводящие к образованию ионов^{88,89}. В масс-спектре наблюдаются как положительные, так и отрицательные ионы, $(M + H)^+$, $(M - H)^-$, $(M + \text{Alkali})$ и осколочные ионы. В работе⁹⁰ для объяснения результатов полученных на приборе LAMMA (Laser Microprobe Mass Analyzer) предполагается, что за образование ионов ответственны «коллективные, неравновесные процессы в конденсированной фазе».

В работах^{86,91,92} сообщалось об образовании молекулярных ионов при облучении УФ лазерными импульсами умеренной интенсивности ($I = 10^4 - 10^6$ Вт/см²) кристаллических образцов оснований нуклеиновых кислот и антрацена. Существенной чертой наблюдаемого процесса является отсутствие осколочных ионов. В масс-спектрах наблюдались лишь молекулярные ионы M^+ . Было обнаружено, что с увеличением энергии фотона выход ионов увеличивается. Для случая аденина оценки показали, что при минимальном регистрируемом ионном сигнале нагрев поверхности не превышал 100°C , что значительно ниже температуры плавления аденина ($T_{\text{пл}} = 360^\circ\text{C}$) и не может приводить к интенсивному испарению образца. Все эти факты говорят о том, что наблюдаемый в работах^{86,91,92} процесс существенно отличается от описанных ранее. В работах^{91,92} был предложен ряд гипотез о механизме образования таких ионов, но лишь недавно в работе⁹³ в результате специальных экспериментов была предложена следующая простая модель. Импульс лазерного излучения слегка нагревает поверхность, что приводит к увеличению вероятности десорбции молекул с поверхности в течение лазерного им-

пульса. Покинувшие поверхность молекулы резонансно ионизируются этим же излучением, как это описано в гл. 2. Оценки, сделанные в рамках предлагаемой модели, хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

б) Экспериментальная техника

В экспериментах с поверхностью образец обычно помещается непосредственно в источник ионов масс-спектрометра^{86,91}. Это позволяет анализировать по массам ионы, которые образуются при воздействии на поверхность лазерного излучения. В случае использования время-пролетного масс-спектрометра электрический импульс может подаваться на выталкивающий электрод с различной задержкой по отношению к импульсу лазера, что обеспечивает группировку ионов различных масс по отношению к начальным скоростям⁹⁵. Режим регистрации импульса ионов с группировкой по скоростям позволяет работать с максимальным разрешением по массе. При отсутствии такой группировки ($\tau_s = 0$) можно измерять функцию распределения ионов по начальной скорости, $f(v_0)$.

В экспериментах⁹³ использовались различные типы образцов: мелкокристаллический порошок аденина; монокристаллические пленки антрацена; поликристаллические пленки родамина 6Ж, полученные при быстром испарении в вакууме раствора родамина 6Ж в спирте; мелкокристаллический порошок пептида.

Электрод, на который помещался образец, мог быть охлажден до $T = 200$ К.

в) Образование ионов собственных молекул кристаллов

Характерные масс-спектры ионов, образующихся при облучении кристаллических порошков аденина и антрацена, показаны на рис. 18, а, б. Для сравнения приведен (рис. 18, в) масс-спектр аденина, полученный на приборе LAMMA⁹⁶. Как видно из рисунка, первые два масс-спектра состоят только лишь из молекулярных ионов, в отличие от третьего масс-спектра (см. рис. 18, в), где доминирующим является протонированный молекулярный ион, $(M + H)^+$, и имеется целый ряд осколочных ионов.

Выход ионов имеет резкую зависимость от потока энергии Φ лазерных импульсов. Для случая кристаллов аденина такая зависимость аппроксимируется как $N_{и} \propto \Phi^2$.

Сравнение выхода молекулярных ионов при облучении аденина наносекундными ($\tau = 20$ нс, $\lambda = 249$ нм) и пикосекундными ($\tau = 30$ пс, $\lambda = 266$ нм) импульсами⁹² показало, что образование ионов определяется плот-

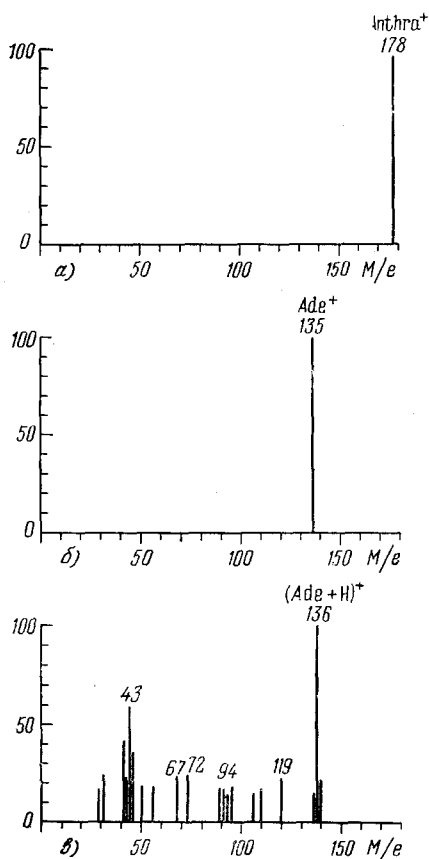


Рис. 18. Характерные масс-спектры ионов, образующихся при облучении кристаллических порошков антрацена (а) и аденина (б) излучением КгF-лазера^{86,91}.

Для сравнения приведен масс-спектр аденина (в), полученный на приборе LAMMA⁹⁶.

ностью поглощенной энергии, $\Phi\kappa$, где κ — коэффициент поглощения кристалла на единицу длины, а не интенсивностью излучения. Если предположить полную термализацию поглощенной энергии в кристалле, то без учета теплопроводности максимально возможный нагрев поверхности при характерном потоке энергии $\Phi = 4$ мДж/см² составляет $\Delta T = \Phi\kappa/c\rho = 200$ °С; здесь c и ρ — удельная теплоемкость и удельный вес аденина. При таком нагреве можно ожидать существенного увеличения скорости десорбции молекул с поверхности.

В работе ⁹² было обнаружено, что наряду с образованием молекулярных ионов при облучении аденина с поверхности вылетают и нейтральные молекулы. Поверхность образца облучалась пикосекундными импульсами, а регистрация нейтральных молекул осуществлялась с помощью фотоионизирующего импульса КгF-лазера, который облучал небольшую область над поверхностью образца. Это наблюдение позволило предложить следующий элементарный механизм образования ионов: импульсный нагрев поверхности образца при облучении → десорбция нейтральных молекул → фотоионизация свободных молекул над поверхностью.

Эта гипотеза была проверена следующим образом ⁹³. Вероятность десорбции молекулы в единицу времени $W_{\text{дес}}$ или обратное время жизни адсорбированной молекулы на поверхности определяются формулой Аррениуса:

$$W_{\text{дес}} = \tau_{\text{адс}}^{-1} = \omega \exp\left(-\frac{E_{\text{адс}}}{kT}\right), \quad (4.1)$$

где $\omega = 10^{12} - 10^{14}$ с⁻¹ — частотный фактор. $E_{\text{адс}}$ — энергия адсорбции молекулы на поверхности с температурой T . Например, для аденина вероятность десорбции уменьшается в 10 раз из-за остывания нагретой лазерным импульсом поверхности примерно через $\tau_{\text{ост}} = 80$ нс после окончания лазерного импульса ($\tau_{\text{имп}} \approx 15$ нс). Следовательно, в пространстве над поверхностью происходит накопление гораздо большего числа нейтральных молекул после окончания лазерного импульса, чем во время него. Количество десорбированных после лазерного импульса молекул можно измерить, облучая поверхность вторым импульсом лазерного излучения через время τ_{12} ($\tau_{\text{разл}} > \tau_{12} > \tau_{\text{ост}}$), где $\tau_{\text{разл}}$ — время разлета молекул из облучаемой области. Поток энергии второго лазерного импульса Φ_2 , разумеется, должен быть меньше потока энергии $\Phi_{\text{пор}}$, вызывающего появление ионного сигнала при облучении поверхности одним лазерным импульсом.

Для проверки такой модели был выполнен эксперимент ⁹³ с двумя импульсными КгF-лазерами ($\lambda = 248$ нм).

Импульс зондирующего КгF-лазера с задержкой $\tau_{12} = 2$ мкс направлялся вдоль поверхности образца, касаясь ее так, что все молекулы, вылетевшие с поверхности после первого импульса КгF-лазера, попадали в область ионизации зондирующего импульса. Измерения проводились при потоке энергии первого импульса $\Phi_1 = 4$ мДж/см² и второго $\Phi_2 = 2,3$ мДж/см². В случае, когда образец освещался только лишь вторым импульсом, ионный сигнал отсутствовал. Измерения показали, что количество ионов, образовавшихся из нейтральных молекул под действием второго импульса, в 11 раз больше, чем количество ионов образовавшихся при воздействии первого импульса на поверхность аденина. Если учесть, что выход ионов для второго импульса зависит как $u_2 \propto \Phi_2^2$ (двухступенчатая ионизация), то при равных потоках энергии отношение числа ионов будет равно $(u_2/u_1)(\Phi_1/\Phi_2)^2 = 36$.

Таким образом, результаты экспериментов ⁹³ позволили предположить, что ионы, образующиеся под действием первого импульса, появляются в результате фотоионизации молекул, которые вылетели с поверхности в течение лазерного импульса. После окончания первого импульса в течение более длительного времени продолжается десорбция нейтральных молекул, которые затем ионизируются вторым лазерным импульсом в газовой фазе.

Поскольку образованию ионов предшествует температурное испарение молекул с поверхности, ионный сигнал $N_{и}$ пропорционален произведению вероятности десорбции $P_{дес}$ и выхода многофотонной ионизации $\eta_{ион}(\lambda)$:

$$N_{и} \propto N_0 P_{дес}(\Phi, \lambda) \eta_{ион}(\lambda), \quad (4.2)$$

где N_0 — число облучаемых молекул на поверхности.

Вероятность десорбции молекулы $P_{дес}$ в течение лазерного импульса τ , очевидно, равна

$$P_{дес} = 1 -$$

$$-\exp \left[- \int_0^{\tau} W_{дес}(t) dt \right], \quad (4.3)$$

где $W_{дес}$ — скорость десорбции (4.1).

Величина нагрева ΔT имеет максимум в области максимума поглощения $\kappa(\lambda)$. Таким образом, вероятность десорбции $P_{дес}$ имеет резкую зависимость от плотности поглощенной в образце энергии $\Phi \kappa(\lambda)$ и вместе со спектральной зависимостью фотоионизации $\eta_{ион}(\lambda)$ определяет резонансный характер выхода ионов. Это объясняет результаты, полученные при облучении аденина импульсами с $\lambda = 249, 308$ и 337 нм (рис. 19). Для излучения с $\lambda = 249$ нм, попадающего в полосу электронного поглощения аденина, выход ионов аденина максимален. Излучение с $\lambda = 308$ нм попадает в самый край полосы поглощения, когда $\kappa(\lambda)$ и $\eta_{ион}(\lambda)$ уменьшаются. Поэтому ионы наблюдаются при значительно большей плотности энергии лазерного излучения. Наконец, излучение с $\lambda = 337$ нм лежит вне полосы резонансного поглощения аденина, что резко уменьшает $\kappa(\lambda)$ и $\eta_{ион}(\lambda)$. Для наблюдения масс-спектра в этом случае надо использовать излучение с гораздо большей интенсивностью, когда возможен сильный нагрев вещества и образование плазмы за счет нерезонансного поглощения. В этом случае происходит сильная фрагментация молекул и молекулярный ион $(M)^+$ не заметен.

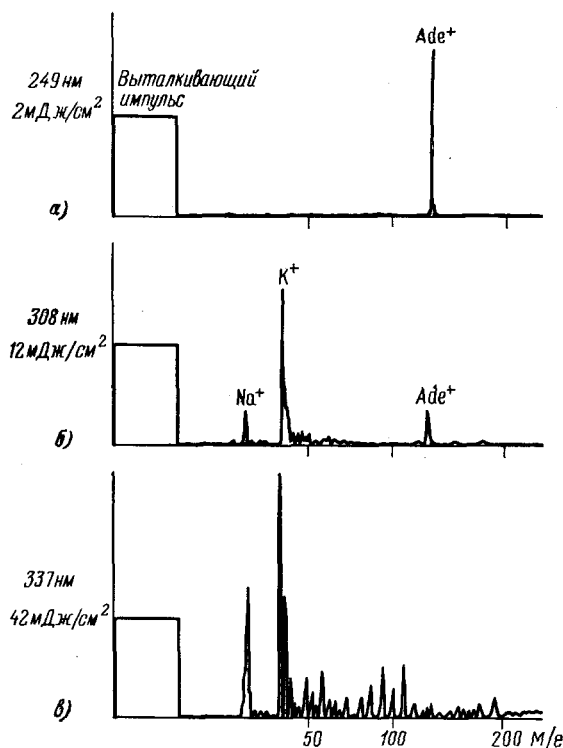


Рис. 19. Масс-спектры, получаемые при облучении аденина лазерными импульсами с длинами волн $\lambda = 249$ нм (а), 308 нм (б) и 337 нм (в), постепенно выходящими из области полосы электронного поглощения аденина ⁹¹.

г) Образование ионов молекул, адсорбированных на поверхности

При тепловом механизме десорбции молекул с поверхности и последующей их фотоионизации в газе можно в принципе наблюдать ионы любых молекул, адсорбированных на поверхности, если они способны подвергаться многофотонной ионизации. Подобные эффекты наблюдались в экспериментах с кристаллом аденина, если в объеме масс-спектрометра присутствовали пары антрацена. При облучении кристалла аденина УФ импульсами в масс-спект-

ре присутствуют ионы как аденина, так и антрацена. При облучении объема над поверхностью наблюдались только ионы антрацена, но сигнал при $\Phi = 6 \text{ мДж/см}^2$ был в 2—3 раза слабее. Охлаждение выталкивающего электрода с образцом до $T = 200 \text{ К}$ приводило к сильному уменьшению сигнала ионов антрацена из газовой фазы и увеличению сигнала с поверхности. Отсюда можно сделать вывод, что ионы антрацена образуются в результате фотоионизации молекул антрацена, адсорбированных на поверхности аденина.

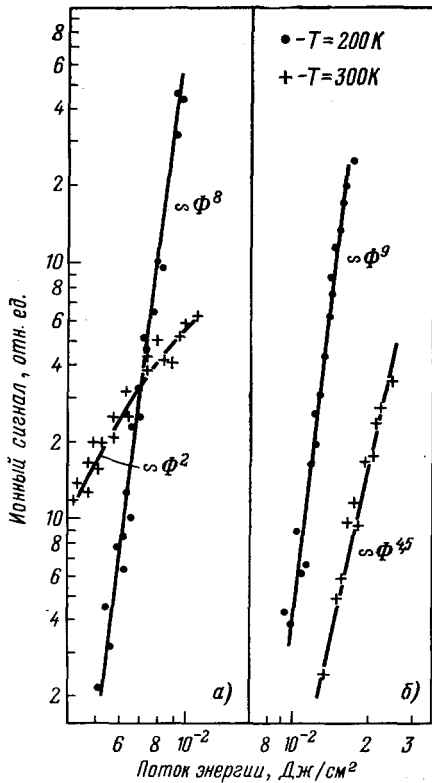


Рис. 20. Зависимость ионного сигнала от потока энергии лазерного импульса Φ при облучении антрацена, адсорбированного на поверхности аденина (а) или родамина 6Ж (б) при двух различных температурах ⁸³.

$T = 200 \text{ К}$ и $\Phi = 16 \text{ мДж/см}^2$ сигнал ионов антрацена при облучении поверхности родамина 6Ж в 10^3 раз больше, чем при облучении объема над поверхностью. Следовательно, методом адсорбции молекул на поверхности можно существенно увеличить чувствительность детектирования молекул в фотоионизационном масс-спектрометре.

Сравнение амплитуд ионных сигналов при облучении поверхности и объема над поверхностью позволяет оценить время жизни адсорбированной молекулы на поверхности $\tau_{\text{адс}}$ и энергию адсорбции $E_{\text{адс}}$. Действительно, при равновесии «газ — поверхность» концентрации молекул, адсорбированных на поверхности n_s , и в газовой фазе n_g связаны соотношением

$$n_s = \frac{1}{4} n_g v_0 \tau_{\text{адс}}, \quad (4.4)$$

где v — средняя скорость молекул в газе. Пусть все молекулы на поверхности десорбируются первым лазерным импульсом ($P_{\text{дес}} = 1$). Тогда количество ионов, образующихся под действием второго лазерного импульса, равно $N_{\text{и}}^s = n_s S \eta_{\text{ион}}$, где S — облучаемая площадь, с которой происходит десорб-

ции молекул антрацена, адсорбированных на поверхности аденина. Можно предположить, что механизм образования ионов как собственных молекул кристаллов, так и адсорбированных один и тот же.

На рис. 20 приведены зависимости ионных сигналов от потока энергии лазерного излучения Φ для антрацена, адсорбированного на поверхности аденина или родамина 6Ж. Для антрацена, адсорбированного на аденине (рис. 20, а) при $T = 200 \text{ К}$, зависимость аппроксимируется как $i \propto \Phi^8$, а при $T = 300 \text{ К}$ близка к зависимости выхода ионизации $\eta_{\text{ион}}(\Phi)$ паров антрацена от потока энергии. Эти факты можно объяснить следующим образом. При низкой температуре образца количество ионов определяется количеством молекул, которые были десорбированы за время импульса и выходом их ионизации. Скорость десорбции имеет очень резкую зависимость от температуры поверхности и, следовательно, от потока энергии лазерного импульса. При $T = 300 \text{ К}$ все молекулы десорбируются в начале лазерного импульса, так что выход ионов определяется главным образом эффективностью ионизации в газовой фазе.

Для антрацена на родамине 6Ж (рис. 20, б) степень зависимости $i \propto \Phi^n$ изменяется от $n = 9$ при $T = 200 \text{ К}$ до $n = 4,5$ при $T = 300 \text{ К}$. При

ция. При облучении объема V над поверхностью число образуемых ионов равно $N_{\text{и}}^g = n_g V \eta_{\text{ион}}$. Следовательно, отношение интегральных ионных сигналов при облучении поверхности и объема равно

$$\frac{N_{\text{и}}^s}{N_{\text{и}}^g} = \frac{1}{4} \tau_{\text{адс}} \nu_0 \frac{S}{V}. \quad (4.5)$$

Экспериментальное отношение $N_{\text{и}}^s/N_{\text{и}}^g$ в случае молекул нафталина, адсорбированных на родамине 6Ж, составляет $2 \cdot 10^3$ при $T = 200$ К. Отсюда можно определить время жизни молекулы на поверхности, $\tau_{\text{адс}} = 0,18$ с, и оценить по (4.1) энергию адсорбции нафталина на родамине 6Ж: $E_{\text{адс}} \approx 0,6$ эВ.

д) Неравновесные процессы при пикосекундном облучении большой молекулы на поверхности

В экспериментах с наносекундными и даже 30-пикосекундными импульсами энергия электронного возбуждения релаксировала в тепло и вызывала неселективную тепловую десорбцию и последующую фотоионизацию молекул. Большой интерес представляет поиск неравновесных процессов отрыва молекулярного иона возбуждаемого хромофора большой молекулы на поверхности. Это важно, в частности, для реализации лазерного фотоионного проектора молекул⁹⁸⁻¹⁰⁰. Разумеется, неравновесный, селективный по хромофору отрыв молекулярного иона, вероятно, можно наблюдать только при облучении большой молекулы субпикосекундным лазерным импульсом. Двигаясь по этому пути, мы провели эксперименты^{101,102} с импульсами излучения, длительность которых варьировалась от 20 нс до 5 пс.

Эксперименты проводились с мелкокристаллическим порошком пептида, молекула которого представляет из себя цепочку из трех аминокислот (триптофана, аланина и глицина) с защитными ацетатной и эфирной группами на концах. Одна из аминокислот, входящих в пептид — триптофан — содержит хромофорную группу — индольное кольцо, система сопряженных связей которого определяет поглощение пептида в ближней УФ области.

Эксперимент состоял в облучении образца пептида импульсами различной длительности: 10 нс, 30 пс (Nd: ИАГ-лазер, 4-я гармоника) и 5 пс (Nd: фосфатное стекло-лазер, 4-я гармоника).

Масс-спектры положительных ионов, образующихся при облучении, показаны на рис. 21. Типичный масс-спектр состоит из нескольких интенсив-

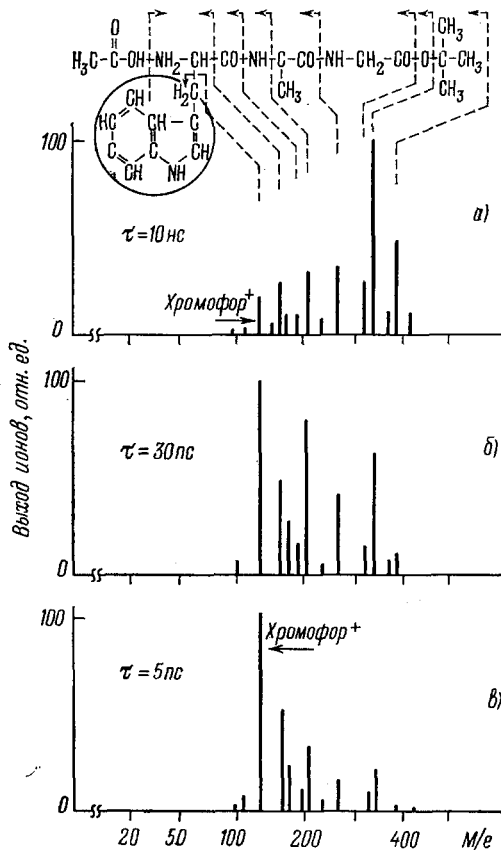


Рис. 21. Масс-спектры, образующиеся при облучении порошка пептида лазерными импульсами различной длительности: 20 нс (а), 30 пс (б) и 5 пс (в)¹⁰¹.

ных пиков, которые соответствуют различным фрагментам молекулы пептида. Каждый фрагмент содержит хромофорную группу и образуется в результате фрагментации молекулы в основном по пептидным связям. Один из самых легких фрагментарных ионов соответствует иону хромофора; он обведен чертой на рис. 21, а.

Полученные масс-спектры не нормированы на чувствительность аппаратуры для ионов различных масс. Поэтому соотношение между ионными пиками в пределах одного масс-спектра носит лишь качественный характер. Однако это не мешает сравнению различных масс-спектров между собой.

Зависимость полного выхода ионов от потока энергии лазерных импульсов очень резкая, как и в случае более простых молекул. В то же время соотношение между различными пиками в масс-спектре остается практически постоянным в исследуемом диапазоне потоков энергий от порога появления ($\Phi_{\text{пор}} = (2-4) \cdot 10^{-3}$ Дж/см²) до максимальной регистрируемой величины (10^4 ион/имп, $\Phi = 10^{-2}$ Дж/см²) при заданной длительности импульса.

Сравнение масс-спектров при различных длительностях импульсов излучения показывает следующее: 1) уменьшение длительности импульсов приводит к значительному увеличению доли ионов хромофора, и при $\tau_{\text{имп}} = 5$ пс величина соответствующего пика в масс-спектре становится максимальной; 2) при этом в масс-спектре не появляются новые осколочные ионы, что свидетельствует об отсутствии дополнительной фрагментации молекул.

Резкая зависимость выхода ионов от потока энергии лазерного излучения и в то же время неизменность картины масс-спектра при заданной длительности импульса позволяют предположить, что и в этом случае регистрируемые ионы образуются в результате ионизации и фрагментации над поверхностью образца нейтральных молекул, испарившихся в течение импульса.

Возрастание доли иона хромофора в случае пикосекундных импульсов вероятно связано с тем, что хромофорная группа может поглотить два и более фотонов и оторваться до полной рандомизации поглощенной энергии в молекуле.

При пикосекундных длительностях импульсов наряду с внутримолекулярными неравновесными процессами важную роль в формировании масс-спектра может играть поверхность, так как за время импульса молекулы успевают отлететь от поверхности на расстояния, сравнимые с размерами самих молекул. Например, при $\tau_{\text{имп}} = 5$ пс смещение молекул за время импульса составляет всего 7—10 Å. В случае субпикосекундных импульсов можно наблюдать отрыв молекулярного иона хромофора молекулы, которая еще не успела отойти от поверхности. Другими словами, при использовании субпикосекундных лазерных импульсов можно перейти от фотоионизационной спектроскопии свободных молекул, что является предметом настоящего обзора, к фотоионизационной спектроскопии молекул на поверхности.

5. ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗОНАНСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Анализ веществ масс-спектрометрическим методом заключается в преобразовании молекул образца в ионы с последующим разделением и анализом их по отношению массы к заряду. Большие усилия масс-спектрометристов были всегда направлены на создание источников ионов с высокой эффективностью ионизации при умеренной фрагментации молекул. Успехи, достигнутые в этом направлении, делают масс-спектрометрический метод анализа одним из самых чувствительных. В благоприятных случаях может анализироваться количество вещества, не превышающее $2,5 \cdot 10^{-14}$ г¹⁰³. Характерная эффективность преобразования в ионы с последующим их детектированием составляет в современном масс-спектрометре величину 10^{-5} от числа молекул¹⁰³ и, следовательно, еще весьма далека от предельной. Значительно хуже обстоит дело с селективностью. Масс-спектры молекул, как правило, состоят

из множества фрагментарных ионов, молекулярные ионы часто вообще отсутствуют. Несмотря на то, что анализ осколков дает ценную информацию о структуре молекулы, анализ многокомпонентной смеси весьма затруднен. Из-за переналожения масс-спектров особую трудность представляет анализ молекулярной компоненты с низким процентным содержанием. В значительной степени это преодолевается предварительным разделением компонентов смеси в хроматографе¹⁰³, однако полностью это проблему не решает.

В упоминавшихся работах^{4, 7} был впервые предложен и развит принципиально новый подход к проблеме анализа следовых количеств сложных молекул. Суть метода состоит в селективной многоступенчатой лазерной фотоионизации молекул с последующим масс-спектрометрическим анализом продуктов ионизации. В этом методе селективность ионизации определяется селективностью возбуждения молекул в колебательные и электронные состояния и может быть весьма высокой. При перестройке длины волны возбуждающего лазерного излучения масс-спектр фотоионов модулируется оптическим спектром поглощения и, таким образом, информация о молекулах поступает в виде высокоселективных двумерных масс-оптических спектров. Кроме того, эффективность лазерной фотоионизации может быть весьма высокой. Достигнутые в последнее время успехи в этом направлении делают лазерно-фотоионизационный метод одним из самых чувствительных методов детектирования многоатомных молекул.

а) Детектирование одиночных молекул

При фотоионизации молекул интенсивным УФ лазерным излучением существует трудность, связанная с возможностью поглощения молекулой (или ее фрагментами) в поле мощного лазерного излучения значительно большего числа фотонов, чем это необходимо для простой фотоионизации. В результате возникает сильно фрагментированный масс-спектр, и информация об исходных молекулах может быть потеряна. Исследование механизма формирования фотоионизационного масс-спектра молекул под действием интенсивного УФ лазерного излучения (см. гл. 2) показало, что предельные эффективности ионизации с умеренной фрагментацией молекул достигаются в условиях, когда промежуточное электронно-возбужденное состояние устойчиво за время длительности лазерного импульса и энергия лазерного кванта на второй ступени превышает вертикальный потенциал ионизации молекулы из возбужденного состояния. Последнее условие соответствует малой вероятности диссоциации молекулы после поглощения второго фотона по сравнению с ионизацией.

Эксперимент по детектированию одиночных молекул нафталина¹⁸ проводился именно в указанном оптимальном режиме. Возбуждение молекулы в первое электронное синглетное состояние и ионизация возбужденных молекул производилось излучением эксимерного KrF-лазера с $\lambda = 249$ нм. Время жизни промежуточного электронного синглетного состояния было сравнимо с длительностью лазерного импульса 20 нс, а энергия двух лазерных фотонов превышала почти на 2 эВ потенциал ионизации молекулы, равный 8,12 эВ. Регистрация фотоионов производилась с помощью время-пролетного масс-спектрометра. Облучению подвергалась смесь паров нафталина и воздуха при давлении 10^{-5} Торр.

На рис. 22 представлены зависимости ионного сигнала, просуммированного по всем массам (кривая 1), и отдельно для молекулярного иона (кривая 2) от плотности энергии импульсов лазерного излучения, и масс-спектры образующихся фотоионов. В области относительно низких энергий импульсов излучения зависимость выхода ионизации нафталина квадратична по энергии и в масс-спектре наблюдается практически только молекулярный ион (осциллограмма а) на рис. 22). При энергиях лазерного излучения, больших $0,05$ Дж/см², происходит насыщение выхода как молекулярного, так и инте-

грального ионного сигнала нафталина. В области $0,15-0,20$ Дж/см² зависимость полного сигнала выходит на плато, что сопровождается некоторым увеличением доли фрагментов в масс-спектре. Небольшой спад выхода молекулярных ионов происходит вследствие их диссоциации в поле лазерного излучения.

Квадратичный характер выхода фотоионов в области низких энергий объясняется двухступенчатым процессом фотоионизации молекулы, поскольку

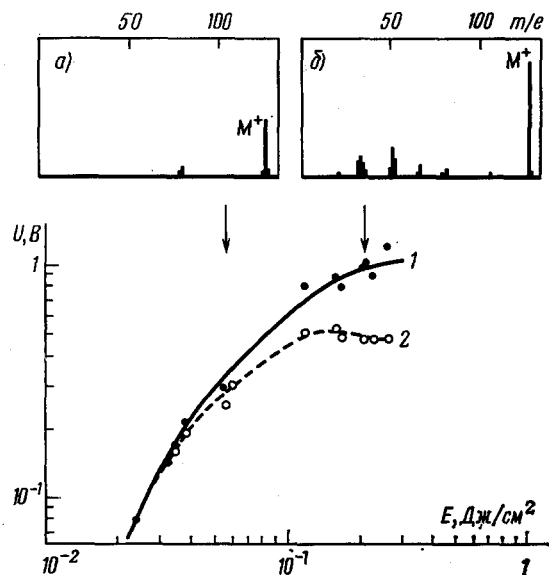


Рис. 22. Зависимости интегрального фотоионного сигнала (кривая 1) и сигнала молекулярного иона нафталина (кривая 2) от плотности энергии импульсов лазерного излучения ($\lambda = 249$ нм) и масс-спектра образующихся фотоионов¹⁸.

эффективность фотоионизации при таких энергиях лазерного излучения близка к 100%. В данных условиях чувствительность регистрации молекул нафталина в эксперименте за один лазерный импульс равнялась четырем молекулам в фотоионизационном объеме¹⁸. Эта величина соответствует парциальному давлению нафталина 10^{-14} Торр и относительной концентрации в воздухе 10^{-9} .

Полученные результаты являются практически предельными по эффективности регистрации молекул в фотоионизационном объеме и соответствуют детектированию единичных молекул за один импульс. Заметим, что достижению высокой чувствительности детектирования молекул нафталина существенно способствовала селективность лазерной ступенчатой фотоионизации. В масс-спектре фотоионов полностью отсутствовали основные компоненты воздуха, так как простые молекулы не поглощают в области 250 нм. Даже такая селективность ионизации по классам молекул значительно повышает аналитические возможности масс-спектрометрии. В стандартных магнитных масс-спектрометрах, например, имеется постоянный фон на всех массах из-за рассеянных ионов, что ограничивает регистрацию относительных концентраций на уровне $10^{-6} - 10^{-9}$ ¹⁰⁴.

Отметим, что молекулы нафталина не являются уникальными с точки зрения возможностей их фотоионизационного детектирования. В таблице приведены экспериментальные данные по эффективностям двухступенчатой фотоионизации ряда молекул в одночастотном лазерном поле с интенсивностью 10^7 Вт/см²³⁵. Существенно, что при этой интенсивности излучения фрагментация молекул практически отсутствовала. Из таблицы видно, что при

ку потенциал ионизации нафталина $I = 8,12$ эВ меньше энергии двух лазерных квантов $2\hbar\omega = 10$ эВ. Насыщение ионизации нафталина в области $0,05-0,10$ Дж/см² качественно согласуется с насыщением поглощения фотонов на первой ступени, рассчитанным по известному сечению поглощения в газовой фазе. Выход на плато полного ионного сигнала при энергиях импульсов $0,15-0,20$ Дж/см² свидетельствует о том, что поглощение фотонов на второй ступени также достигает насыщения. Так как энергия двух лазерных фотонов существенно превосходит потенциал ионизации молекул и при фотоионизации происходит отрыв нелокализованного π -электрона, конкуренцией диссоциации молекулы по отношению к ионизации при поглощении второго фотона можно пренебречь. Следовательно, эф-

Таблица

Экспериментальные значения сечения поглощения излучения на первой и второй ступенях и эффективности двухступенчатой фотоионизации некоторых многоатомных молекул в одночастотном лазерном поле ⁴².
Частота излучения соответствовала началу электронного поглощения молекул

	$(\sigma_1), \text{см}^2$	$(\sigma_2), \text{см}^2$	$I_{\text{нас}}, \text{Вт/см}^2$	Выход ионизации при $I = 10^7 \text{ Вт/см}^2$, %
Бензол	$2,7 \cdot 10^{-17}$	$3,4 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^8$	3,7
Тиофен	$1,8 \cdot 10^{-17}$			0,01
Толуол	$6,0 \cdot 10^{-18}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	$3,3 \cdot 10^7$	6,2
Нафталин	$4,8 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$2,8 \cdot 10^9$	0,05
Антралин	$4,5 \cdot 10^{-17}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	$2,3 \cdot 10^7$	25

интенсивности лазерного излучения, близкой к интенсивности насыщения, эффективность фотоионизации молекул весьма велика и близка к 100%.

Важным достоинством лазерной фотоионизации является возможность детектирования молекул с эффективностью, близкой к единице, в течение весьма малых промежутков времени, $\tau = 10^{-8} - 10^{-11}$ с. Это открывает новые возможности для масс-спектрометрических исследований быстропротекающих процессов. Так, в ⁹² именно этим методом была зарегистрирована десорбция нейтральных молекул с поверхности молекулярных кристаллов под действием пикосекундных лазерных импульсов (см. гл. 4), причем количество молекул, покидавших поверхность за один лазерный импульс, составляло величину 10—100 мол/имп.

Основным недостатком метода селективной лазерной ступенчатой фотоионизации, как и электронного удара, является его пригодность лишь для тех молекул, которые можно перевести в газовую фазу. В этом отношении большой интерес представляют описанные в гл. 3 эксперименты по комбинированному образованию молекулярных ионов при облучении поверхности импульсом лазерного УФ излучения с длиной волны в полосе поглощения вещества:

умеренный импульсный нагрев поверхности при резонансном поглощении → тепловая десорбция нейтральных молекул → многофотонная резонансная фотоионизация.

Этот процесс представляет интерес для фотоионизационной масс-спектрометрии молекул на поверхности вещества. Более того, эксперименты с молекулами, адсорбированными на поверхности образца ^{93, 94}, доказали возможность радикального повышения (в 10^3 раз) чувствительности фотоионизационного детектирования молекул. Повышение чувствительности достигается за счет накопления молекул на поверхности при их чрезвычайно малой плотности в газовой фазе. Таким образом, возможен альтернативный подход к разработке лазерного фотоионизационного детектора молекул, основанный на последовательности процессов:

накопление молекул на поверхности адсорбента → импульсная тепловая десорбция накопленных молекул → многофотонная резонансная фотоионизация десорбированных свободных молекул.

В таком подходе можно использовать лазеры с низкой частотой повторения. Нетрудно представить также вариант такого детектора, в котором

импульсно десорбированные молекулы попадают в импульсную сверхзвуковую струю для охлаждения и последующего более селективного фотоионизационного детектирования в охлажденной струе.

б) Двумерная масс-оптическая регистрация молекул

Фотоионизационное детектирование одиночных молекул нафталина в ¹⁸ производилось с помощью одного лазера с фиксированной частотой излучения $\nu = 4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Существенно, что даже в такой простой схеме имеется селективность ионизации, которая позволяет выделять многоатомные молекулы с сопряженными двойными связями на фоне простых молекул. Однако для детектирования многоатомных молекул в сложных смесях необходима большая селективность ионизации молекул. Так, например, при регистрации ионов нафталина на молекулярной массе, равной 128, в общем случае необходимо отличать эти ионы от молекулярных ионов других молекул с массой 128, таких, как $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, C_9H_{20} , $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, C_8HO_{12} и др. Кроме того, при недостаточной селективности ионизации полезный сигнал молекулярной массы может маскироваться различными осколочными ионами от более тяжелых молекул. Требуемая селективность может быть достигнута добавлением к известным масс-спектрометрическим методам анализа многокомпонентных смесей ¹⁰³ канала спектральной информации о молекулах при ступенчатой фотоионизации с использованием перестраиваемых по частоте лазеров. В этом случае информация об исходных молекулах приобретает двумерный характер: величина сигнала на выходе масс-спектрометра зависит одновременно как от массы иона, так и от частоты лазерного излучения. Такая двумерная масс-оптическая регистрация была продемонстрирована в ⁴⁰ на примере молекулы антрацена (см. рис. 12) при интенсивности лазерного излучения, близкой к интенсивности насыщения оптических переходов, а также в условиях многофотонной ионизации ^{27, 105}. Во всех случаях в масс-спектрах появляются осколочные ионы, каждый из которых может иметь свою, отличную от других ионов спектральную зависимость выхода. Таким образом, метод селективной лазерной фотоионизации позволяет получать весьма характерные двумерные «карты» молекул. На основе высокоинформативных двумерных масс-оптических спектров может быть в принципе получена необходимая селективность в детектировании различных молекул, близких по строению и молекулярному весу.

В некоторых случаях спектральной селективности ступенчатой фотоионизации может быть достаточно для детектирования многоатомных молекул в воздухе с помощью простой ионизационной камеры без разделения ионов по массам ^{106, 107, 33}.

в) Сравнение различных схем селективной лазерной фотоионизации молекул

Рассмотрим различные схемы лазерной фотоионизации с точки зрения достижения максимальной чувствительности и селективности детектирования многоатомных молекул.

1) Многофотонная ионизация молекул. Метод многофотонной ионизации многоатомных молекул в настоящее время широко используется для систематического исследования спектроскопии возбужденных состояний молекул, в особенности запрещенных для однофотонных переходов ^{72, 73}. Привлекательной стороной метода является относительная простота получения многофотонных спектров и более высокая по сравнению с флуоресцентными измерениями чувствительность. Другим достоинством

является возможность использования видимого и ближнего ультрафиолетового излучения для исследования электронных состояний, лежащих в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Хотя многофотонная ионизация в масс-спектрометре и дает много новой информации о процессах фотоионизации и фотофрагментации молекул под действием интенсивного лазерного излучения, тем не менее систематическое использование многофотонной ионизации молекул для масс-спектрального анализа вряд ли пригодно вследствие высокой степени фрагментации и сравнительно невысокой эффективности ионизации молекул.

2) Ступенчатая фотоионизация молекул через промежуточные электронные состояния. В этом варианте можно выделить две схемы: а) ступенчатая фотоионизация в одночастотном лазерном поле и б) с независимыми ступенями возбуждения и фотоионизации молекул при использовании синхронизированных по времени лазерных импульсов.

В первом случае для эффективной фотоионизации молекул необходимо выбирать частоту лазерного излучения ω из условия $2\hbar\omega > I$, где I — потенциал ионизации молекулы. При этом единственным ограничением на интенсивность лазерного излучения является потеря масс-спектральной информации из-за сильной фрагментации молекул. Эффективность ионизации молекул в данной схеме весьма высокая и в ряде случаев приближается к 100%. Однако для многих молекул при таком выборе частоты лазерного излучения возбуждаются высоколежащие электронные состояния, которые могут быстро дезактивироваться по конкурирующим с фотоионизацией каналам диссоциации и электронной конверсии. Спектры поглощения многоатомных молекул в этой области часто бывают бесструктурными.

В отношении селективности большими возможностями обладает вторая схема с независимыми частотами возбуждения и ионизации молекул. При использовании на ступени фотоионизации молекул из возбужденного состояния излучения далекого УФ и ВУФ диапазона можно регистрировать двумерные спектры молекул с перестройкой длины волны возбуждающего излучения в длинноволновой области электронных переходов, где спектры молекул являются наиболее структурными. Дополнительный канал информации о временах жизни возбужденных молекул появляется в этой схеме при ионизации молекул из возбужденных состояний задержанным лазерным импульсом. Следует, однако, заметить, что в данной схеме могут в принципе существовать побочные каналы фотоионизации, подавление которых требует ограничения максимальной интенсивности излучения как на первой, так и на второй ступенях. Это приводит к уменьшению эффективности селективной двухступенчатой фотоионизации. Действительно, в типичном случае $2\hbar\omega_1 < I < 2\hbar\omega_2$, где ω_1 и ω_2 — частоты лазерного излучения соответственно на первой и второй ступенях, возможна двухступенчатая фотоионизация молекул через высоколежащие электронные состояния излучением лазера второй ступени (рис. 23, а). Кроме этого, может существовать трехступенчатая фотоионизация при поглощении молекулой, при наличии резонанса, последовательно трех фотонов возбуждающего лазера с частотой ω_1 (рис. 23, б).

Сравним относительные вклады каждого из трех каналов фотоионизации молекулы (см. рис. 23). Примем для оценки, что все сечения оптических переходов, указанных на рис. 23, равны между собой, а времена жизни всех промежуточных уровней превышают длительности лазерных импульсов. Будем считать, что статистические веса верхних уровней для всех переходов много больше, чем нижних. Это позволяет не учитывать обратные переходы под действием излучения. Ясно, что при плотности энергии лазерного излучения близкой к энергии насыщения переходов $\Phi \approx \Phi_{\text{нас}} = \hbar\omega/\sigma$ все три канала дают примерно одинаковый вклад в ионизацию молекулы. В условиях,

далеких от насыщения, число ионов, образующихся по этим каналам, будет

$$N_{\text{и}}^{(a)} = \frac{\Phi_1}{\hbar\omega_1} \frac{\Phi_2}{\hbar\omega_2} \sigma^2 N_0, \quad (5.1)$$

$$N_{\text{и}}^{(б)} = \frac{1}{6} \left(\frac{\Phi_1}{\hbar\omega_1} \right)^3 \sigma^3 N_0, \quad (5.2)$$

$$N_{\text{и}}^{(в)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Phi_2}{\hbar\omega_2} \right)^2 \sigma^2 N_0, \quad (5.3)$$

где Φ_1, Φ_2 — плотности энергии импульсов лазеров первой и второй ступеней, N_0 — число молекул в фотоионизационном объеме. Видно, что числа ионов

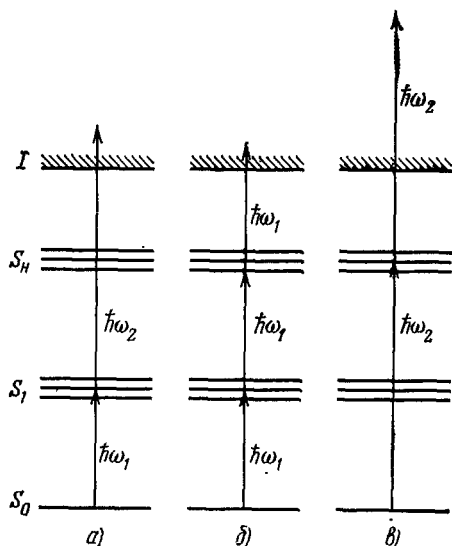


Рис. 23. Схемы возможных каналов ионизации молекул в двухчастотном лазерном поле.

а) Селективная двухступенчатая фотоионизация; б) трехступенчатая фотоионизация под действием излучения лазера первой ступени; в) двухступенчатая фотоионизация молекул излучением лазера второй ступени.

ряда молекул (формальдегид, бензальдегид, бензофенон и др.) в высоковозбужденных состояниях ВУФ излучением с энергией фотона 7,7 эВ сигнал двухступенчатой фотоионизации не наблюдался.

В оптимальных условиях отсутствия побочных каналов фотоионизации селективность ионизации определяется электронными спектрами поглощения молекул. Однако известно, что электронные спектры поглощения многоатомных молекул в газовой фазе гораздо менее характерные, чем колебательные ИК спектры. Радикальное повышение селективности фотоионизации через электронные состояния может быть достигнуто при использовании охлажденных сверхзвуковых молекулярных пучков. В недавних работах была продемонстрирована возможность использования сверхзвуковых молекулярных пучков для охлаждения сложных молекул, таких, как, например, фталоцианина ($C_{32}N_8H_{18}$)¹⁰⁸. Спектр поглощения этой молекулы в условиях глубокого охлаждения колебательных и вращательных степеней свободы состоял из линий шириной 0,5—1 см⁻¹. В электронном спектре поглощения молекулы оксалил флуорида ($C_2O_2F_2$), охлажденного в импульсном сверхзвуковом пучке до 0,17 К¹⁰⁹, полностью разрешились отдельные колебательно-вращательные линии. В этом смысле можно говорить о достижении предельной квантовой селективности в поглощении излучения.

по каналам (5.2) и (5.3) имеют более высокие степенные зависимости от плотности энергии импульсов излучения Φ_1 и Φ_2 , поэтому при уменьшении энергий лазерных импульсов отношение полезного сигнала двухступенчатой ионизации по каналу (5.1) к фону (5.2) и (5.3) будет расти за счет потери в эффективности ионизации. Задавшись, например, величиной $N_{\text{и}}^{(a)}/(N_{\text{и}}^{(б)} + N_{\text{и}}^{(в)}) = 10$, получаем из (5.1) — (5.3) эффективность селективной двухступенчатой фотоионизации, равной 0,01%.

Для реальных молекул ситуация может быть более благоприятной. Главное отличие от модельного рассмотрения заключается в том, что в высоковозбужденных электронных состояниях, которые участвуют в переходах по каналам (5.2) и (5.3) (см. рис. 23), скорости безызлучательных процессов релаксации возбуждения могут быть столь велики, что фотоионизация из этих состояний будет сильно подавлена. Так, например, в экспериментах^{19,20,54} по селективной двухступенчатой фотоионизации при возбуждении

Оценим предельную чувствительность метода ступенчатой лазерной фотоионизации через промежуточные электронные состояния в комбинации со сверхзвуковым охлажденным молекулярным пучком для детектирования примесей в атмосфере. Выражение для числа селективно образующихся ионов за один импульс имеет вид

$$N_{\text{ион}}^z = \eta_{\text{рег}} Y_{\text{ион}} \gamma n_{\text{пуч}} V_{\text{ф}}, \quad (5.4)$$

где $\eta_{\text{рег}}$ — эффективность регистрации фотоионов, $Y_{\text{ион}}$ — выход двухступенчатой фотоионизации, γ — относительная концентрация примесных молекул в воздухе, $n_{\text{пуч}}$ — концентрация молекул в пучке, $V_{\text{ф}}$ — фотоионизационный объем. Считая порогом детектирования молекулы регистрацию одного селективно образованного фотона и подставляя значения $\eta_{\text{рег}} = 0,5$ ⁵⁶, $Y_{\text{ион}} = 1$ ¹⁹, $n_{\text{пуч}} = 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³, соответствующие максимальному давлению газа $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, при котором еще возможно бесстолкновительное вытягивание ионов из пучка, $V_{\text{ф}} = 0,1$ см³, получаем $\gamma = 10^{-13}$, что соответствует порогу детектирования $3 \cdot 10^6$ мол/см³ в воздухе.

3) Ступенчатая фотоионизация через промежуточные колебательные состояния молекул. Колебательные спектры являются наиболее информативными для многоатомных молекул, и поэтому ступенчатая фотоионизация через промежуточные колебательные состояния представляет особый интерес с точки зрения селективности детектирования следов. Реализация этой схемы встречает определенные трудности, связанные с тем, что при колебательном возбуждении сдвиг границы фотоионизации заведомо меньше ширины края полосы фотоионизации и неизбежно будет происходить однофотонная ионизация невозбужденных молекул. Существенно худшая ситуация может иметь место при переналожении интенсивных масс-спектров однофотонной ионизации от молекул другого типа, имеющих более низкий потенциал ионизации. Кроме того, при поглощении коротковолнового кванта излучения $\hbar\omega_2$ с процессом фотоионизации конкурирует фотодиссоциация, так как превышение суммы энергий лазерных фотонов над потенциалом ионизации молекулы невелико и факторы Франка — Кондона для перехода с ионизацией могут быть в общем случае малы.

Чувствительность и селективность данной схемы можно значительно повысить, используя: а) многоступенчатое колебательное возбуждение, что приведет к существенному сдвигу границы фотоионизации из возбужденного состояния и, как следствие, к увеличению доли селективных ионов; б) охлажденный молекулярный пучок. В этом случае фактор населенности q молекулярного состояния, находящегося в резонансе с лазерным полем, может быть близким к единице, что радикально повысит как селективность, так и чувствительность детектирования. При этом эффективность селективной фотоионизации будет определяться только конкурирующим процессом диссоциации при поглощении коротковолнового фотона.

4) Последовательное возбуждение промежуточных колебательных и электронных состояний. Эта схема является комбинацией двух предыдущих и сочетает селективность колебательных спектров молекул с такими достоинствами схемы фотоионизации через электронные состояния, как отсутствие фоновой однофотонной ионизации и возможность получения информации о временах жизни электронно-возбужденных молекул. При этом, как и в предыдущих случаях, важной составной частью методики является использование сверхзвуковых импульсных молекулярных пучков. Адекватная масс-спектрометрическая техника должна обеспечивать регистрацию масс-спектра фотоионов за один импульс. Первый эксперимент в этом направлении был проведен недавно с молекулой NO, ионизация которой осуществлялась в последо-

вательных процессах колебательного возбуждения и многофотонных переходов под действием излучения лазера на красителе ²⁴.

Подводя итоги обсуждения возможных схем резонансной ступенчатой фотоионизации многоатомных молекул лазерным излучением, подчеркнем, что представляется вполне реалистичным в ближайшие годы создание высокоселективного лазерного детектора следовых количеств молекул, чувствительность которого будет на несколько порядков выше чувствительности всех существующих аналитических методов. Успех на этом пути будет достигнут за счет сочетания самых разных достижений экспериментальной физики: во-первых, техники низкотемпературных молекулярных струй; во-вторых, техники многоступенчатого возбуждения высоколежащих колебательных

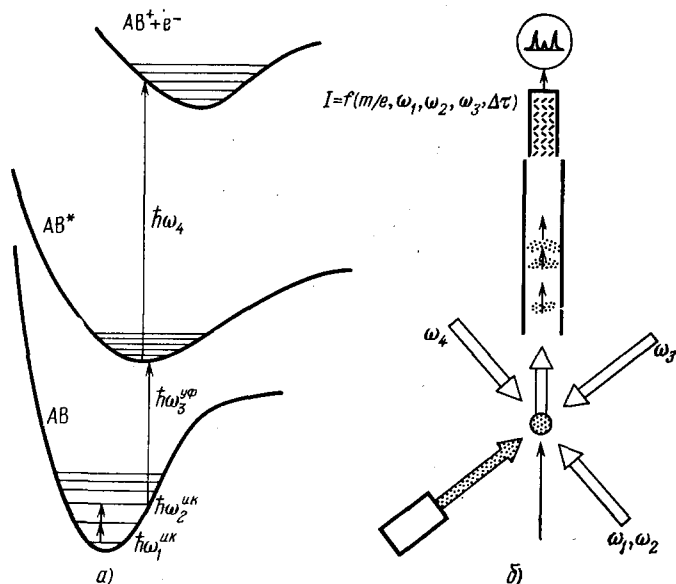


Рис. 24. Лазерный высокоселективный детектор следовых количеств молекул. а) Оптимальная схема многоступенчатой селективной фотоионизации через промежуточные колебательные и электронные состояния; б) возможное устройство детектора с импульсным источником охлаждаемых молекул и время-пролетным масс-спектрометром.

уровней перестраиваемым ИК лазерным излучением и последующей фотоионизации колебательно-возбужденных молекул прямо или через промежуточное электронное состояние; в-третьих, техники время-пролетной масс-спектрометрической регистрации продуктов фотоионизации молекул. На рис. 24 показаны упрощенно схемы квантовых переходов ступенчатой высокоселективной фотоионизации молекул и возможное устройство такого лазерного детектора молекул. Осуществление этой идеи должно существенно расширить возможности аналитической спектроскопии и химии и по существу решить давнюю проблему экспериментальной физики — детектирование физическими методами «запаха» с чувствительностью, доступной сегодня только органам обоняния живых существ ^{10, 110}.

Разумеется, дальнейшее исследование резонансного взаимодействия лазерного излучения с молекулами несомненно приведет к разработке новых возможностей высокоселективной фотоионизации. Например, заслуживает внимания резонансное возбуждение колебаний молекул в бигармоническом поле за счет рамановских переходов ¹¹¹ с последующей фотоионизацией возбужденных молекул ¹¹². В этом случае выбором частот возбуждения в окрестности электронного перехода можно добиться не только увеличения сечения рамановского процесса ¹¹³, но и дополнительной селективности колебательного возбуждения определенной хромофорной группы.

Следует подчеркнуть, что высокая селективность резонансной фотоионизации молекул через колебательные состояния позволяет обнаруживать не только следы молекул определенного сорта, но и одиночные молекулы, содержащие редкие изотопы. Метод многоступенчатой резонансной фотоионизации атомов уже успешно разрабатывается для этой цели^{114,94}. Совершенно аналогично новые возможности открывает и метод резонансной фотоионизации молекул, в частности, для детектирования редких ¹⁴C-содержащих молекул⁹⁷.

Институт спектроскопии АН СССР,
Троицк (Московская обл.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Летохов В. С.— УФН, 1978, т. 125, с. 57; in: Progress in Optics/Ed. E. Wolf.— Amsterdam: North-Holland, 1978.— V. 16, p. 1.
2. Ben-Shaul A., Haas Y., Kompra K. L., Levine R. D. Lasers and Chemical Change.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag; 1981.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 10).
3. Летохов В. С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах.— М.: Наука, 1983; Letokhov V. S. Nonlinear Laser Chemistry.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1983.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 22).
4. Ambartzumian R. V., Letokhov V. S.— Appl. Opt., 1972, v. 11, p. 354.
5. Moore C. B.— Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 323.
6. Letokhov V. S.— Science, 1975, v. 190, No. 4212, p. 344.
7. Letokhov V. S.— In: Frontiers in Laser Spectroscopy. Proc. of Les Houches School/30 June — 26 July 1975. V. 2/Ed. R. Balian, S. Haroche, S. Liberman.— Amsterdam: North-Holland, 1977,— P. 774.
8. Letokhov V. S.— In: Tunable Lasers and Applications. Proc. of the Loen Conference. Norway, 1976/Ed. A. Mooradian, T. Jaeger, P. Stokseth.— Berlin Springer-Verlag, 1976. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1976. p. 122.— (Springer Series in Optical Sciences. V.3).
9. Letokhov V. S. Laserspektroskopie.— Berlin; Akademie-Verlag, 1977; Braunschweig: Vieweg, 1977.
10. Летохов В. С.— УФН, 1976, т. 118, с. 197.
11. Hurst G. S., Nayfeh M. H., Young J. P.— Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, с. 229.
12. Беков Г. И., Летохов В. С., Мишин В. И.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 52.
13. Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Мишин В. А., Прохоров А. М.— УФН, 1979, т. 127, с. 593.
14. Hurst G. S., Raup M. G., Kramer S. D., Young T. P.— Rev. Mod. Phys., 1979, v. 51, p. 767.
15. Балыкин В. И., Беков Г. И., Летохов В. С., Мишин В. И.— УФН, 1980, т. 132, с. 293.
16. Robieux J., Anclair J. M. French Patent No. 1391738, Appl. 21.10.1963 (Publ. 1.02.1965); USA Patent No. 3343087, Appl. 16.09.1964 (Publ. 6.L5.1969).
17. Antonov V. S., Letokhov V. S.— Appl. Phys., 1981, v. 24, p. 89.
18. Antonov V. S., Letokhov V. S., Shibanov A. N.— Opt. Comm., 1981, v. 38, p. 182.
19. Антонов В. С., Князев И. Н., Летохов В. С., Мовшев В. Г.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 1325.
20. Andreyev S. V., Antonov V. S., Knyazev I. N., Letokhov V. S.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 45, p. 166.
21. Johnson P. M., Berman M. R., Zakhaim D.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 2500.
22. Petty G., Tai C., Dalby F. W.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 1207.
23. Sudbo A. S., Schulz P. A., Krajnovich D. J., Lee Y. T., Shen Y. R.— Opt. Lett., 1979, v. 4, p. 219.
24. Esherick P., Anderson R. J. M.— Chem. Phys. Lett., 1980, v. 70, p. 621.
25. Летохов В. С., Чеботаев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии.— М.: «Наука», 1975.
26. Letokhov V. S., Chebotayev V. P. Nonlinear Laser Spectroscopy. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1977.— (Springer Series in Optical Sciences. V. 4).
27. Zandee L., Bernstein R. B.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1359.

28. Excimer Lasers/Ed. K. Rhodes.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.— (Topics in Applied Physics, V. 30).
29. Woodworth J. R., Rice J. K.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2500.
30. Антонов В. С.— Квант. электрон., 1978, т. 5, с. 915.
31. Гельцель М. Ю., Панфилов А. Д., Соболев С. С., Юдин Л. И.— ПТЭ, 1965, № 2, с. 121.
32. Andreyev S. V., Antonov V. S., Knyazev I. N., Letokhov V. S., Movshev V. G.— Phys. Lett. Ser. A, 1975, v. 54, p. 91.
33. Frueholz R., Wessel J., Wheatley E.— Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 281.
34. Флейшер В. Г.— ПТЭ, 1962, № 2, с. 115.
35. Winefordner J. D.— In: New Applications of Lasers to Chemistry/Ed. G. Hieftje.— Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 1978, No. 85.
36. Акопян М. Е.— В кн. Успехи фотоники.— Л.: Ленингр. ун-т, 1977, вып. 6, с. 3.
37. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева.— М.: Наука, 1974.
38. Антонов В. С., Князев И. Н., Мовшев В. Г.— Квант. электрон., 1975, т. 2, с. 1305.
39. Brophy J. H., Rettner C. T.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 67, p. 351.
40. Антонов В. С., Шибанов А. Н.— Оптика и спектр., 1982, т. 52, с. 390.
41. Антонов В. С.— Ibid., 1982, т. 52, с. 10.
42. Voestl U., Neusser H. J., Schlag E. W.— Chem. Phys., 1981, v. 55, p. 193.
43. Nakayama T., Kitamura M. Y., Watanabe K.— J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 1180.
44. Donnelly V. M., Kaufman F.— Ibid., 1978, v. 69, p. 145b.
45. Duncan M. A., Dietz T. G., Smalley R. E.— Ibid., 1981, v. 75, p. 2118.
46. Yeung E. S., Moore C. B.— Ibid., 1973, v. 58, p. 3988.
47. Sakurai K., Capelle G., Broida H. P.— Ibid., 1971, v. 54, p. 1412.
48. Aoki T., Morikawa T., Sakurai K.— Ibid., 1973, v. 59, p. 1543.
49. Dietz T. G., Duncan M. A., Smalley R. E.— Ibid., 1982, v. 76, p. 1227.
50. Smyth K. C., Schiavone J. A., Freund R. S.— Ibid., 1974, v. 61, p. 1789.
51. Reid N. W.— Intern. J. Mass Spectr. and Ion Phys., 1971, v. 6, p. 1.
52. Терентьев П. Б. Масс-спектрометрия в органической химии.— М.: Высшая школа, 1979.
53. Антонов В. С., Князев И. Н., Летохов В. С., Матюк В. М., Мовшев В. Г., Потапов В. К.— Письма ЖТФ, 1977, т. 3, с. 1287.
54. Antonov V. S., Knyazev I. N., Letokhov V. S., Matiuk V. M., Rotarov V. K.— Opt. Lett., 1978, v. 3, p. 37.
55. Искаков Л. И., Потапов В. К.— Хим. выс. энергий, 1971, т. 5, с. 265.
56. Antonov V. S., Letokhov V. S., Shibanov A. N.— Appl. Phys., 1980, v. 22, p. 293.
57. Seaver M., Hudgens J. W., Decorso J. J.— Intern. J. Mass Spectr. and Ion Phys., 1980, v. 34, p. 159.
58. Rockwood S., Reilly J. P., Hohla K., Kompa K. L.— Opt. Comm., 1979, v. 28, p. 175.
59. Reilly J. P., Kompa K. L.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 5468.
60. Антонов В. С., Летохов В. С., Шибанов А. Н.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 2222.
61. Lubman D. M., Naaman R., Zare R. N.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 3034.
62. Meek J. T., Jones R. K., Reilly J. P.— Ibid., 1980, v. 73, p. 3503.
63. Rebrost F., Kompa K. L., Ben-Shaul A.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 77, p. 394.
64. Rebrost F., Ben-Shaul A.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 3255.
65. Andlauer B., Ottinger Ch.— Ibid., 1971, v. 55, p. 293.
66. Dietz W., Neusser H. J., Voestl V., Schlag E. W.— Chem. Phys., 1982, v. 66, p. 105.
67. Dygdala R. S., Stefanski K.— Ibid., 1980, v. 53, p. 51.
68. Reilly J. P., Kompa K. L.— Adv. Mass Spectr., 1980, v. 9.
69. Dietz T. G., Duncan M. A., Liverman M. G., Smalley R. E.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 4816.
70. Pandolfi R. S., Gobeli D. A., El-Sayed M. A.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4403.
71. Rothberg L. J., Gerrit D. P., Vaida V.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4403.
72. Johnson P. M.— Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 20.
73. Robin M. B.— Appl. Opt., 1980, v. 19, p. 3941.
74. Johnson P. M.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 4143.
75. Berg J. O., Parker D. H., El-Sayed M. A.— Ibid., 1978, v. 68, p. 5661.

76. Boesl U., Neusser H. J., Schlag E. W.— Ibid., 1980, v. 72, p. 4327.
77. Hering P., Maaswinkel A. G. M., Komp R. L.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 83, p. 222.
78. Silberstein J., Levine R. D.— Ibid., 1980, v. 74, p. 6.
79. Silberstein J., Levine R. D.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 5735.
80. Lichtin D. A., Bernstein R. B., Newton K. R.— Ibid., p. 5728.
81. Ready J. F. Effects of High-power Laser Radiation.— N.Y.; Lnd.: Academic Press, 1971.
82. Кнох В. Е.— In: Trace Analysis by Mass Spectrometry/Ed. A. J. Ahearn.— N.Y.; Lnd.: Academic Press, 1972.
83. Unsold E., Hillenkamp F., Nitsche R.— Analysis, 1976, v. 4, p. 115.
84. Posthumus M. A., Kistemaker P. G., Meuzelaar H. L. C., Ten Noever de Brauw M. C.— Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 985.
85. Stoll R., Rollgen F. W.— Org. Mass Spectr., 1979, v. 14, p. 642.
86. Антонов В. С., Летохов В. С., Шибанов А. Н.— Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 471.
87. Compnzemius R. J., Capellen J. M.— Intern. J. Mass Spectr. and Ion Phys., 1980, v. 34, p. 197.
88. Schade U., Stoll R., Rollgen F. W.— Org. Mass Spectr., 1981, v. 16, p. 441.
89. Van der Pegl G. J. Q., Haverkamp J., Kistemaker P. G.— Org. Mass Spectr., 1981, v. 16, p. 416.
90. Hillenkamp F.— In: Proc. of the Second Workshop on Ion Formation from Organic Solids.— Berlin; Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1982.
91. Antonov V. S., Letokhov V. S., Shibanov A. N.— Appl. Phys., 1981, v. 25, p. 71.
92. Antonov V. S., Letokhov V. S., Matveetz Yu. A., Shibanov A. N.— Laser Chem., 1982, v. 1, p. 37; Поверхность, 1982, т. 1, с. 54.
93. Егоров С. Е., Letokhov V. S., Shibanov A. N.— In: Proc. of Intern. Conference of Surface Studies with Lasers.— Mauterndorf, Salzburg, Austria, 9-11, March 1983/Ed. F. R. Aussenegg, A. Leitner, M. E. Lippitsch.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1983.— P. 156.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 33).
94. Kudriavtzev Yu. A., Letokhov V. S.— Appl. Phys., 1982, v. B29, p. 219.
95. Wiley W. C., McLaren I. H.— Rev. Sci. Instrum., 1955, v. 26, p. 1150.
96. Schueler B., Krueger F. R.— Org. Mass Spectr., 1980, v. 15, p. 295.
97. Кудрявцев Ю. А., Летохов В. С., Московец Е. В. Препринт Института спектроскопии АН СССР.— Троицк, Моск. обл., 1983.
98. Летохов В. С.— Квант. электрон., 1975, т. 2, с. 930.
99. Letokhov V. S.— Comm. Atom. and Molec. Phys., 1981, v. 11, p. 1.
100. Летохов В. С., Лихачев В. С., Мовшев В. Г., Чекалин С. В.— Квант. электрон., 1983, т. 9, с. 2117.
101. Антонов В. С., Егоров С. Е., Летохов В. С., Шибанов А. Н.— Письма ЖЭТФ, 1982, т. 36, с. 29.
102. Антонов В. С., Khoroshilova E. V., Kuz'mina N. P., Letokhov V. S., Matveetz Yu. A., Shibanov A. N., Egorov S. E.— In: Picosecond Phenomena III./Ed. by K. N. Eisenthal, R. M. Hochstrasser, W. Kaiser, A. Laubereau.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982,—P. 310.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 23).
103. Ligon W. V.— Science, 1979, v. 205, p. 151.
104. Сысоев А. А., Чулахин М. С.— Введение в масс-спектрометрию.— М.: Атомиздат, 1977.— С. 79.
105. Lichtin D. A., Datta-Ghosh S., Newton K. R., Bernstein R. B.— Chem. Phys. Lett., 1980, v. 75, p. 214.
106. Klimcak C., Wessel J.— Appl. Phys. Lett., 1980, v. 37, p. 138.
107. Brophy J. H., Rettner C. T.— Opt. Lett., 1979, v. 4, p. 337.
108. Fitch P. S. H., Haynam C. A., Levy D. H.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 1064.
109. Liverman M. G., Beck S. M., Mouts D. L., Smalley R. E.— Ibid., 1979, v. 70, p. 192.
110. Капица П. Л.— Эксперимент. Теория. Практика.— М.: Наука, 1977—С. 325.
111. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света.— М.: Наука, 1981.
112. Бетеров И. М., Фатеев Н. В., Чеботаев В. П.— Письма ЖЭТФ, 1982, т. 36, с. 251.
113. Шорыгин П. П.— Усп. химии, 1971, т. 40, с. 694.
114. Letokhov V. S.— Comm., Atom. and Molec. Phys., 1981, v. 10, p. 257.

