

УДК 537.566:621.375.826

МЕХАНИЗМЫ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ LaO В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПЛАМЕНИ

А. А. Горбатенко, Р. Д. Воронина, Н. Б. Зоров, Е. И. Ревина

(кафедра лазерной химии)

Изучены механизмы ионизации молекул LaO в низкотемпературном пламени природный газ – воздух при одно- и двухступенчатом возбуждении. Показано, что основным механизмом является столкновительная ионизация.

Предложенный нами метод лазерно-индуцированной молекулярно-ионизационной спектроскопии пламени позволяет использовать молекулы монооксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве аналитической формы [1]. Уникальные возможности повышения чувствительности и селективности метода связаны с использованием двухступенчатой схемы возбуждения атомов в пламени [2]. Для ионизации молекул LaO нами было предложено использовать двухступенчатые схемы, в которых излучение на первой ступени переводит молекулу в возбужденное электронное состояние, а излучение на второй ступени возбуждает ее до потенциала ионизации, что позволяет получить усиление ионизационного сигнала по сравнению с одноступенчатым возбуждением [3]. Использование молекулярных спектров в аналитических целях ограничено недостатком сведений о путях и механизмах ионизации возбужденных лазером частиц. Изучение механизма ионизации молекулярных частиц, отвечающего за образование и величину аналитического сигнала, лежит в основе выбора оптимальных схем лазерного возбуждения.

Целью настоящей работы является определение механизмов ионизации молекул монооксида лантана при одно- и двухступенчатом возбуждении.

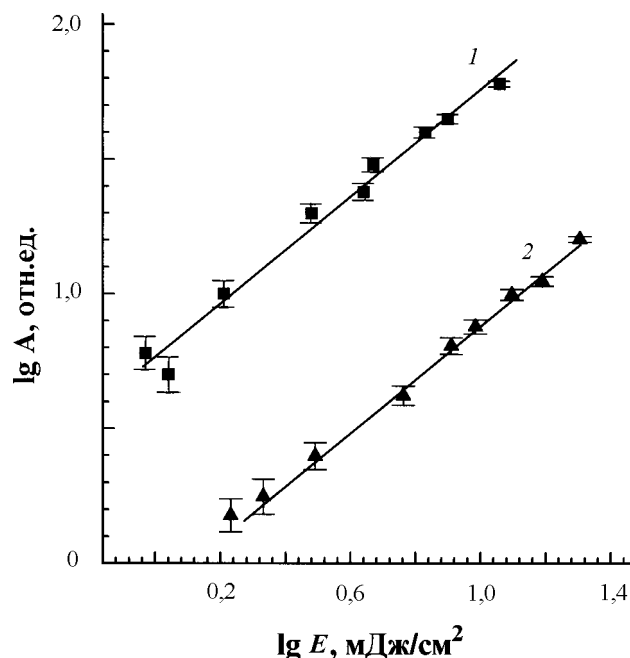
Экспериментальная часть

Экспериментальная установка и методика получения ионизационных сигналов детально описаны ранее [3]. Растворы, содержащие 20 мкг/мл лантана, распыляли в пламя природный газ – воздух. Для возбуждения молекул LaO использовали лазеры на красителях (ЛК) кумарин-540А (энергия импульса 0,58 мДж, диапазон перестройки длин волн 535–570 нм) и кумарин-47 (энергия импульса 0,64 мДж, диапазон перестройки длин волн 440–470 нм). Для ослабления лазерного излучения применяли нейтральные светофильтры с известными коэффициентами пропускания.

Результаты и обсуждение

Первоначально был зарегистрирован спектр молекулы LaO в диапазоне длин волн 535–565 нм (возбуждение пер-

вым ЛК). Из литературных данных известно, что этот диапазон соответствует переходу $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$ молекулы LaO. Максимальный ионизационный сигнал в полученном спектре соответствует длине волны 561 нм (полоса 0–0-перехода $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$). На второй ступени (до общей энергии возбуждения, равной потенциалу ионизации) использовали излучение второго ЛК с длиной волны 448 нм. Ранее нами было установлено, что при такой длине волны происходит усиление сигнала первой ступени ($\lambda = 561$ нм). Рассмотрение структуры энергетических уровней молекулы LaO показывает, что общая энергия возбуждения по двум ступеням с точностью ошибки измерения длин волн соответствует потенциалу ионизации молекулы. Если использовать лишь излучение второго ЛК без излучения с $\lambda = 561$ нм, то ионизационного сигнала не наблюдается вообще.



Зависимость ионизационных сигналов, соответствующих возбуждению первой (1) и второй (2) ступеней, от плотности энергии лазерного излучения (мДж/см²)

Была изучена зависимость величины ионизационного сигнала при одноступенчатом возбуждении молекулы LaO от плотности энергии лазерного излучения. Для этого излучение первого ЛК ослабляли с помощью нейтральных фильтров вплоть до полного исчезновения сигнала. Полученная зависимость показана на рисунке (*кривая 1*) в билогарифмических координатах. По величине тангенса угла наклона кривой ($1,05 \pm 0,05$) можно судить, что в процессе ионизации молекулы LaO участвует один фотон. Исходя из этого, можно сделать вывод о столкновительном механизме ионизации в случае одноступенчатого возбуждения, так как для фотоионизации молекулы LaO необходимо участие нескольких фотонов с той же энергией. Так как потенциал ионизации молекулы LaO равен 4,95 эВ, а энергия одного кванта составляет величину порядка 2,2 эВ, то для фотоионизации молекулы из возбужденного состояния $V^2\Sigma^+$ требуется не менее двух фотонов. Сечения фотоионизации, как правило, очень малы, в случае же двухфотонной фотоионизации сечение пренебрежимо мало, и вероятность такого процесса близка к нулю.

На следующем этапе была получена зависимость величины ионизационного сигнала при двухступенчатом возбуждении молекулы LaO от плотности энергии лазерного излучения. В пламя одновременно направляли излучение обоих ЛК, причем плотность энергии излучения первого ЛК поддерживали постоянной, а для второго ЛК ослабляли с помощью нейтральных фильтров до тех пор, пока сигнал не переставал изменяться. Из величины полученного сигнала вычитали постоянную составляющую, связанную с излучением только первого ЛК.

Полученная зависимость разностного сигнала от плотности энергии излучения второго ЛК приведена на рисунке (*кривая 2*) в билогарифмических координатах. Тан-

генс угла наклона кривой ($0,99 \pm 0,05$) свидетельствует о том, что и в этом случае фотонность процесса ионизации молекулы LaO равна единице. Следовательно, в случае двухступенчатого возбуждения также преобладает столкновительная ионизация. Действительно, при фотоионизации возбужденного состояния с энергией, близкой к потенциалу ионизации, энергия фотоионизирующего кванта будет почти полностью преобразована в кинетическую энергию электрона. Известно, что сечение фотоионизации тем меньше, чем больше кинетическая энергия образующегося фотоэлектрона [4]. Поэтому вероятность фотоионизации мала. Напротив, скорость столкновительной ионизации увеличивается при приближении возбужденного состояния к потенциалу ионизации [5]. Именно этим можно объяснить доминирующий характер столкновительного механизма.

На основании полученных результатов, учитывая близость спектральных и энергетических характеристик молекул монооксидов РЗЭ, можно с уверенностью утверждать, что подобный характер зависимости ионизационных сигналов будет наблюдаться и для монооксидов других РЗЭ. Следовательно, при выборе схем возбуждения необходимо учитывать преобладание столкновительной ионизации, т. е. стремиться к тому, чтобы возбужденное состояние располагалось достаточно близко к потенциалу ионизации. При таком выборе схемы эффективность ионизации будет максимальной.

При ионизации молекулы монооксида лантана в низкотемпературном пламени природный газ – воздух как в случае одноступенчатого, так и в случае двухступенчатого лазерного возбуждения, преобладает столкновительный механизм ионизации. Это необходимо учитывать при выборе схем возбуждения молекул монооксидов других редкоземельных элементов.

Настоящая работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект № 96-03-33325а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuzyakov Yu.Ya., Zorov N.B., Gorbatenko A.A., Beketov V.I.* // AIP Conf. Proc. 1995. **329**. P. 535.
2. *Gonchakov A.S., Zorov N.B., Kuzyakov Yu.Ya., Matveev O.I.* // Anal. Lett. 1979. **12A**. P. 1037.
3. *Gorbatenko A.A., Voronina R.D., Zorov N.B., Kuzyakov Yu.Ya., Revina E.I.* // Mend. Comm. 1998. №2. P. 45.
4. *Летохов В.С., Мишин В.И., Пурецкий А.А.* // Химия плазмы. М., 1977. С. 18.
5. *Axner O., Rubinsztein-Dunlop H.* Laser-Enhanced Ionization Spectrometry / Eds. J.C.Travis, G.C.Turk. N.Y., 1996. P. 46.

Поступила в редакцию 12.01.99