

(000) 气相多原子分子的紫外多光子激发: 自 HOBrO

真空紫外发射, 多电荷离子及碎片离子的动能分布

和能未 — M. Stuke 王 永刚李

(德意志联邦共和国马-普生物物理化学研究所激光物理部, 哥廷根)

以高达 10 GW/cm^2 的强度辐照气相多原子分子时观察到需要多至 10 个紫外激光光子能量的过程及产物。用 ArF 激光泵浦 WF_6 时观察到强真空紫外(VUV)发射。与宽带 VUV 发射不同, 可见部分的发射有窄的结构。此外, 发生的强电离主要生成 W^{2+} 。对 MoF_6 及其他分子观察到相似的效应。

大多数双电荷分子离子相对于分裂成两个单电荷离子是不稳定的, 迄今为止只在 UF_6 的多光子电离(MPI)质谱中曾观察到稳定的双电荷分子离子。在苯的情况探测到了 C^{2+} 。

将分子以脉冲超声喷流注入差分泵浦的飞行时间质谱仪中产生离子并进行检测。由于伴随着的冷却作用他们发现了 Dabco 的简化光谱从而可得稳定分子的结构。然而为了实际目的(例如为了探测短寿命的热跃迁态及鉴定同分异构体, 两者均系时间分辨)还是获取所研究的“状态”中原子及键的大致分布更好。

由于库仑斥力($\sim e^2/r = 14\text{eV}/r[\text{\AA}]$)从双电荷跃迁态得到的单电荷碎片有很高的动能, r 为跃迁态中电荷间的距离。只取有选定动能 E_{kin} 的离子为试样, 绘出了 E_{kin} 在 $0 \sim 16\text{eV}$ 之间 Dabco 的低分辨 TOF 质谱(248nm) 随 E_{kin} 的增加而变化的情况。由于分子离子的结构强烈影响着电荷分布, 同分异构体确实显示了不同的碎片离子动能分布。这在芳香分子(如磷、间-、对-二噁)中得到了证实。这样, 就可基于单次激光脉冲高灵敏度地区分同分异构体。

$$(8) \quad F_2(N) = B_2 \cdot N(N+1) - D_2 \cdot N^2(N+1) + \frac{V_2}{2} \cdot N^2(N+1)^2$$

$$(9) \quad F_2(N) = B_2 \cdot N(N+1) - D_2 \cdot N^2(N+1) + \frac{V_2}{2} \cdot N^2(N+1)^2$$

关于碱金属-惰性气体的光谱研究已经进行了许多年。当用氩离子激光泵浦几个大分子的碱金属蒸气系统, 我们得到了下列光谱: $F_2(N) = B_2 \cdot N(N+1) - D_2 \cdot N^2(N+1) + \frac{V_2}{2} \cdot N^2(N+1)^2$ 。典型的发射光谱是用氩离子泵浦含碱金属和惰性气体的样品盒获得的。样品盒置于真空的喷射工出器, 合适式乘二小量喷射, 大公式工人分泌于量的喷射率则于喷射的再断于会到 0.005cm 直径的光束射入样品, 样品放在玻璃炉内, 温度保持 10^3C 。惰性气体(约为 6atm 压强)。新的紫色发射带的峰值波长随着惰性气体的原子序数增加而变长。在 Xe, Kr, Ar, Ne 气体中波长分别为 4270\AA , 4289\AA , 4266\AA , 4252\AA 。这紫色的发射带恰在 $8s-8p$ 跃迁的波段内。我们确信是激发态 $8s^2$ 的高介态 $6s^2$ 之间的辐射。到目前为止尚未有人从实验上研究这些能态而只有 *pesole* 和 *vandanaque* 从理论上计算过。我们还观察到较弱的辐射波段 4400\AA 和 4500\AA , 离开禁成跃迁谱线($6d-6s$)有几百个埃。