

ФОТОПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТОГО КВАРЦА ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Ю. А. Быковский*, Г. Е. Котковский, М. Б. Кузнецов, А. А. Чистяков

Московский государственный инженерно-физический институт
115409, Москва, Россия

Е. Н. Лопухина

Научно-исследовательский институт «Полус»
117342, Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 1997 г.

Изучаются фотопроцессы при возбуждении молекул йода на поверхности гладкого и нанопористого кварца резонансным лазерным излучением видимого диапазона. Обнаружены и исследованы высокоэнергетичная фотодесорбция молекул йода с поверхности нанопористого кварца с энергией поступательного движения 1.8–1.4 эВ при изменении энергии кванта возбуждения в диапазоне 2.3–1.9 эВ, а также неравновесная поверхностная диссоциация молекул. В отличие от фотопроцессов, которые наблюдаются только для нанопористого кварца, термодесорбция молекул I₂, со значительно меньшими значениями кинетической энергии, зарегистрирована также и для гладкого кварца. Предложен физический механизм фотодесорбции, при котором электронное возбуждение молекулы йода в ограниченном объеме нанопоры сопровождается франк-кондоновским переходом комплекса молекула–поверхность в состояние с большой потенциальной энергией и последующим выделением этой энергии в виде кинетической. Делается вывод о радикальном отличии фотопроцессов на наноструктурированной поверхности от обычных поверхностных фотопроцессов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Существующий в настоящее время интерес к фотопроцессам на поверхности конденсированной фазы при лазерном воздействии привел к интенсивному исследованию фотофизических и нелинейно-оптических явлений, протекающих в том числе в наноструктурированных средах на развитой поверхности с малыми характерными размерами [1, 2]. В большинстве работ по фотопроцессам в нанопористых материалах изучались либо фотолюминесцентные свойства этих материалов [3], либо диффузия и сорбция молекул под действием лазерного излучения [4, с. 5]. Однако малые размеры пор (20–100 Å), сильно развитая поверхность и другие присущие наноматериалам свойства могут проявиться в элементарных фотофизических и фотохимических процессах на поверхности, таких как фотодесорбция, фотодиссоциация, поверхностная фотостимулированная диффузия и др.

В настоящей работе методами времяпролетной масс-спектрометрии, лазерно-индуцированной люминесценции и спектроскопии поглощения [5] проводилось исследова-

*E-mail: solid@server25.mephi.ru

ние действия резонансного лазерного излучения наносекундной длительности в спектральном диапазоне 532–640 нм на субмонослойные покрытия молекулярного йода, сорбированные на поверхностях нанопористого и гладкого (непористого) кварца.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика эксперимента включала в себя лазерно-индуцированную люминесценцию, абсорбционную спектроскопию и лазерную времяпролетную масс-спектрометрию. Лазерная масс-спектрометрическая установка состояла из времяпролетного динамического масс-спектрометра и мощной лазерной системы на ИАГ: Nd^{3+} , работающей в одномодовом режиме с энергией в импульсе 120 мДж ($\lambda = 532$ нм) и длительностью импульса 10 нс. Излучение с $\lambda = 532$ нм использовалось для накачки твердотельного перестраиваемого лазера на красителях с диапазоном перестройки 565–640 нм и энергией в импульсе до 50 мДж. Плотность мощности излучения на образце изменялась в пределах $(0.5\text{--}15) \cdot 10^6$ Вт/см². Образец находился в вакуумной камере на охлаждаемом жидким азотом столике. Рабочий вакуум установки составлял 10^{-8} Торр, предельный — $4 \cdot 10^{-9}$ Торр. Наличие времяпролетной базы $l = 31$ см позволяло регистрировать времяпролетные спектры, т. е. зависимости амплитуды массового пика от времени прямого пролета продуктов до ионного источника масс-спектрометра. Особенностью данной работы являлось получение времяпролетных спектров не в обычном режиме регистрации динамики прихода отдельной массы, а путем изменения задержки регистрации полного масс-спектра относительно лазерного импульса с последующей обработкой. Указанное отличие обусловлено ограниченной максимальной рабочей частотой масс-спектрометра 10 кГц, при которой времяпролетные спектры высокоэнергетичных частиц с длительностью 50–100 мкс в режиме регистрации динамики прихода отдельной массы получены быть не могут.

Образцы кварца (α -кварц) имели размеры пор 20–100 Å и внутренний параметр $V_{\text{pore}}/V_{\text{bulk SiO}_2} = 0.24$. Перед проведением экспериментов проводилось длительное вакуумное обезгаживание чистых образцов пористого кварца с масс-спектрометрическим контролем. Для анализа примесей и сорбированных молекул осуществлялось воздействие излучением параметрического генератора света ($\lambda = 2.82, 2.65, 3.2$ мкм) в полосу поглощения чистого образца, находящегося при температуре 77 К с достижением абляционного режима. Зарегистрированные масс- и времяпролетные спектры свидетельствуют об отсутствии в образце посторонних примесей и молекул остаточного газа на уровне абсолютного предела обнаружения масс-спектрометрической установки $5 \cdot 10^4$ см⁻³.

Создание субмонослойных покрытий йода на поверхности кварца осуществлялось внутри вакуумной камеры с использованием глубоковакуумного натекателя. Степень заполнения молекулами йода поверхности составила менее 0.5 монослоя и контролировалась как с помощью лазерной термодесорбции, так и по спектру поглощения образцов нанопористого кварца (30 см⁻¹).

Эксперименты показали, что молекулярный йод, сорбированный в нанопорах, характеризуется наличием молекул двух типов: хемосорбированных, с трудом удаляемых из образца, и физсорбированных, легко покидающих образец.

Энергия адсорбции физсорбированных молекул йода определялась по скорости де-

сорбции в предположении ее аррениусовской зависимости от температуры:

$$\frac{dN}{dt} = N\omega \exp\left(-\frac{E_{ads}}{kT}\right),$$

где N — число сорбированных молекул, ω — частота колебаний молекулы на поверхности.

Проведенные измерения показали, что величина энергии адсорбции физсорбированных молекул йода на поверхности нанопористого кварца может достигать 0.7 эВ, что говорит о сильной связи молекул с поверхностью. Энергия адсорбции хемосорбированных молекул еще выше.

3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ЙОДА, СОРБИРОВАННЫХ В ОБРАЗЦАХ НАНОПОРИСТОГО КВАРЦА

На рис. 1 приведены кривые потенциальной энергии свободной молекулы йода, переходы между которыми отвечают поглощению в видимой области спектра (рис. V-21 на с. 228 в [6]). Основным фотофизическим процессом для свободных молекул йода, согласно [6, с. 225], является диссоциация, которая реализуется по прямому механизму (прямой фотолиз) с характерным временем $5 \cdot 10^{-12}$ с при возбуждении в состояние ${}^3\Pi_{0_u}$ с $\lambda < 499$ нм; воздействие ниже порога диссоциации может приводить к фотолизу молекулы йода по более медленному преддиссоциационному механизму через состояние ${}^1\Pi_{1_u}$.

Спектральные и фотофизические свойства молекул йода, сорбированных в порах, претерпевают значительные изменения. На рис. 2 приведены спектры поглощения физ- и хемосорбированных в нанопористом кварце молекул йода, газообразного йода и молекулярного кристалла йода.

Обращает на себя внимание то, что максимум спектра поглощения хемосорбированных молекул йода сдвинут в коротковолновую область по сравнению со свободными

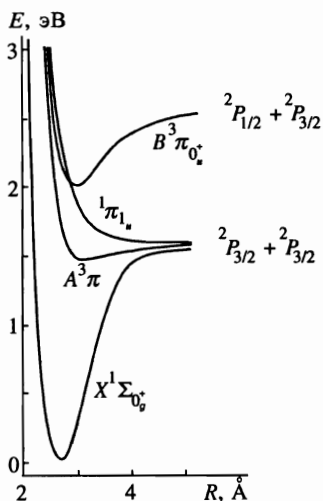


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии свободной молекулы йода

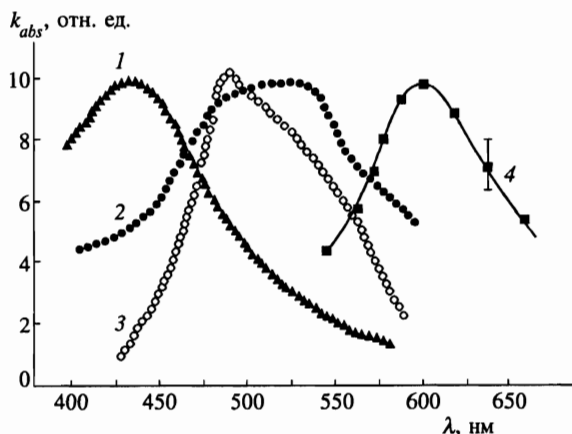


Рис. 2. Спектры поглощения (в отн. единицах): 1 — хемосорбированных молекул йода в нанопористом кварце, 2 — физсорбированных молекул йода в нанопористом кварце, 3 — газообразного йода, 4 — молекулярного кристалла йода

молекулами йода, что не характерно для изменения степени агрегации вещества в направлении свободная молекула–адсорбат–кристалл. Такой сдвиг может быть связан с увеличением межъядерного расстояния в молекуле в результате образования комплекса с переносом заряда и усиления связи между молекулой и поверхностью. Важным оказывается и то, что полуширина спектра поглощения и хемо-, и физсорбированных молекул йода заметно превышает полуширину спектра поглощения не только газообразного йода, но и молекулярного кристалла йода. Кроме того, исходя из вида спектров можно предположить, что для физсорбированных молекул, поглощающих в коротковолновой спектральной области, как и для хемосорбированных, характерно усиление связи с поверхностью и увеличение межъядерного расстояния. Анализ уширения спектра поглощения физсорбированных молекул I_2 в длинноволновом диапазоне в сравнении со спектром поглощения газообразного йода показал, что наиболее вероятной причиной такого уширения для части молекул является сближение по энергетической шкале верхнего и нижнего электронных термов вследствие отрицательной поправки к энергетическим уровням, характерной для штарковского уширения при увеличении степени агрегации вещества. В этом случае можно ожидать снижения границы диссоциации терма $^3P_{0_u}$ более чем на 30 нм, что приведет к инициированию прямого фотолиза излучением с $\lambda < 530$ нм (а не 499 нм как для газообразного I_2).

Экспериментальная оценка времени безызлучательной релаксации энергии, проведенная согласно [7] с использованием спектра поглощения, спектра флуоресценции и абсолютного квантового выхода флуоресценции ($B_{fl} = 5 \cdot 10^{-5}$) для образцов нанопористого кварца с йодом, дает результат $\tau_r \sim 10^{-12}$ с, что сравнимо даже с временем прямого фотолиза ($\tau_{dis} = 5 \cdot 10^{-12}$ с) и существенно меньше характерного времени преддиссоциации.

Таким образом, на основании полученных спектральных и фотофизических данных можно сделать вывод о качественном разнообразии состояний молекул йода, сорбированных в нанопористом кварце (физсорбция, хемосорбция, комплексы с переносом заряда), и об очень эффективной безызлучательной релаксации для сорбированных молекул йода, что существенно затрудняет инициирование неравновесных фотопроцессов.

Конкуренцию безызлучательной релаксации может составить только прямой фотолиз, возможный в нашей экспериментальной ситуации при возбуждении физсорбированных молекул излучением с длиной волны 532 нм.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОЦЕССОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕЗОНАНСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СУБМОНОСЛОИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА, СОРБИРОВАННЫЕ В НАНОПОРИСТОМ КВАРЦЕ

4.1. Общая картина

Эксперименты проводились с использованием времяпролетной динамической масс-спектрометрической методики. Наиболее информативным в этом случае является бесстолкновительный режим разлета частиц, позволяющий изучать распределение по скоростям образующихся на поверхности продуктов. Бесстолкновительный характер разлета в нашем случае подтверждается результатами численного расчета вероятности столкновений разлетающихся молекул, выполненного в отличие от [8] для трехмерного случая.

На рис. 3 представлены кривые динамики поступления частиц в ионный источник масс-спектрометра (времяпролетные спектры), полученные в результате воздействия излучения с $\lambda = 532$ нм и плотностью мощности $q = 1.5 \cdot 10^7$ Вт/см² на субмонослои йода, физсорбированные на поверхностях гладкого и нанопористого кварца. В случае использования в качестве адсорбента гладкого кварца наблюдается выход только молекулярного йода ($m/e = 254$) с максимумом времяпролетного распределения около 550 мкс. Воздействие на образцы нанопористого кварца с йодом приводит к выходу как молекулярного ($m/e = 254$), так и атомарного йода ($m/e = 127$). При этом времяпролетный спектр I₂ кардинально отличается от спектра в случае гладкого кварца и состоит из двух пиков с максимумами на 270 и 510 мкс при полном отсутствии йода в

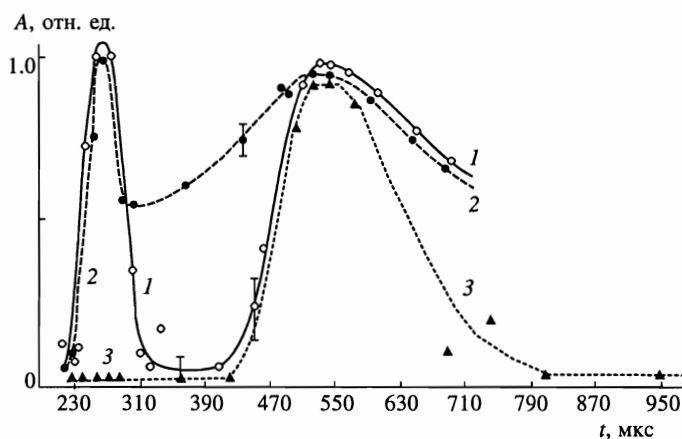


Рис. 3. Времяпролетные спектры при воздействии лазера с $\lambda = 532$ нм, $q = 1.5 \cdot 10^7$ Вт/см²: 1 — молекул йода с поверхности нанопористого кварца, 2 — атомов йода с поверхности нанопористого кварца, 3 — молекул йода с поверхности гладкого (непористого) кварца. Кривые не являются результатом аппроксимации

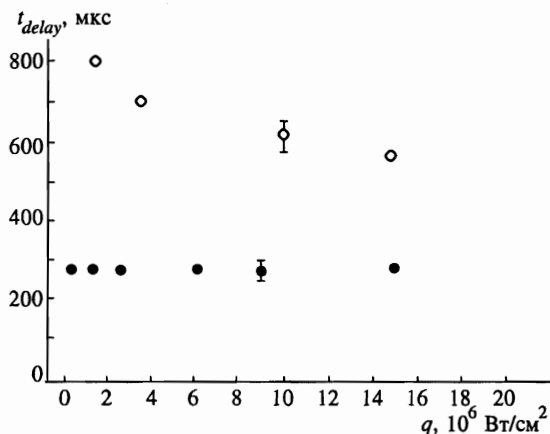


Рис. 4. Зависимости положения первого (темные точки) и второго максимумов (светлые точки) времяпролетного спектра молекул йода, десорбированных с поверхности нанопористого кварца, от плотности мощности лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм

диапазоне времен 310–430 мкс.

Обращают на себя внимание большие энергии поступательного движения десорбировавшихся с поверхности нанопористого кварца молекул йода. Для пакета высокоэнергетичных частиц наиболее вероятная энергия равна 1.8 эВ при величине кванта возбуждающего излучения 2.3 эВ.

Даже предварительный анализ полученных результатов позволяет говорить о радикальном отличии фотопроцессов на поверхности нанопористого кварца от фотопроцессов на поверхности объемных (непористых) материалов.

На рис. 4 приведены зависимости положения первого и второго максимумов времяпролетного спектра молекул йода от плотности мощности лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Наличие зависимости от q для менее энергетичного пакета молекул йода говорит о его тепловой природе; отсутствие ее для пакета высокоэнергетичных молекул, равно как и большие энергии поступательного движения, — о нетепловом характере десорбции (фотодесорбции).

4.2. Нетепловая одноквантовая фотодесорбция

Эффективное заселение состояния $^3\Pi_{0+}$ в условиях безызлучательной релаксации с характерным временем 10^{-12} с при плотностях мощности $(0.5-15) \cdot 10^6$ Вт/см 2 и сечении поглощения молекулярного йода в нанопористом кварце 10^{-19} см 2 невозможно, что не позволяет объяснить наблюдаемый фотопроцесс с помощью многоступенчатого механизма возбуждения.

Вывод об одноквантовой природе фотопроцесса подтверждается и линейной зависимостью числа молекул I_2 в высокоэнергетичном пакете времяпролетного спектра от энергии в импульсе (числа фотонов) лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм (рис. 5).

Изменение длины волны лазерного излучения с 532 нм на 575 нм и 640 нм приводит (рис. 6) к сдвигу времяпролетного спектра фотодесорбированных молекул йода с 265–300 мкс до 295–325 мкс. При этом времяпролетные спектры для длин волн воз-

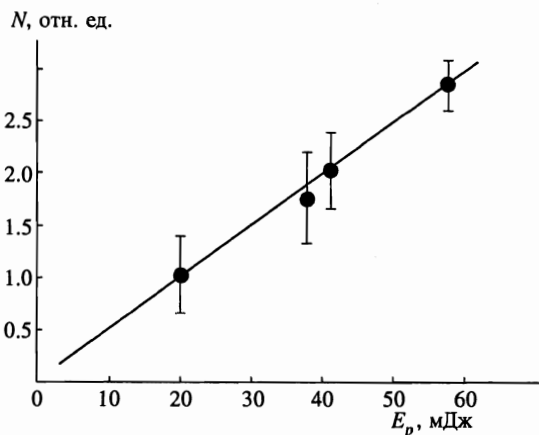


Рис. 5. Зависимость выхода высокоэнергетических молекул йода при десорбции с поверхности нанопористого кварца от энергии в импульсе лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм

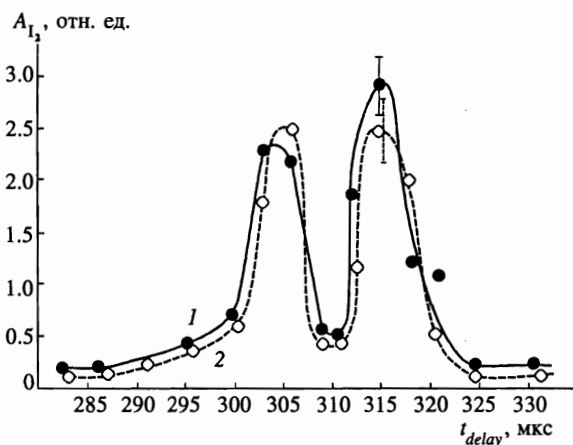


Рис. 6. Времяпролетный спектр высокоэнергетических молекул йода, десорбированных с поверхности нанопористого кварца. Воздействие с $\lambda = 575$ нм (кривая 1), $\lambda = 640$ нм (кривая 2); $q = 1.5 \cdot 10^7$ Вт/см². Кривые не являются результатом аппроксимации

буждения 575 нм, 640 нм, как видно из рисунка, совпадают в пределах ошибки эксперимента, отличаясь от спектров для случая воздействия светом с $\lambda = 532$ нм своей структурированностью.

Таким образом, экспериментально зарегистрированная нетепловая фотодесорбция высокоэнергетических молекул йода с поверхности нанопористого кварца имеет одно-квантовый характер и наблюдается при резонансном лазерном воздействии с длинами волн $\lambda = 532, 575, 640$ нм в широком диапазоне плотностей мощности лазерного излучения $q = 5 \cdot 10^5 - 1.5 \cdot 10^7$ Вт/см².

В большинстве работ фотодесорбция рассматривается как франк-кондоновский

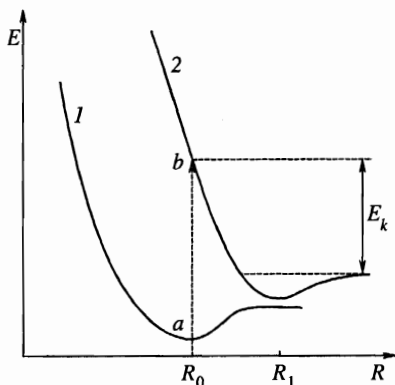


Рис. 7. Схема кривых потенциальной энергии системы молекула йода–поверхность нанопористого кварца. Кривая 2 соответствует электронно-возбужденной, кривая 1 — невозбужденной молекуле йода

переход или в связывающее состояние комплекса ион адсорбата–поверхность (механизм Антоневи́ча) [9], или в разлетное состояние комплекса адсорбат–адсорбент (механизм Мензеля–Гомера–Редхеда) [10]. Для механизма Антоневи́ча характерны небольшие энергии поступательного движения десорбированных частиц, что противоречит полученным экспериментальным результатам. Фотодесорбция по механизму Мензеля в нашем случае также невозможна, поскольку для возбужденных двухатомных молекул в порах характерно устойчивое состояние комплекса адсорбат–адсорбент [4, с. 8].

Экспериментально было показано отсутствие высокоэнергетичной компоненты времяпролетного спектра молекул I_2 , десорбированных с поверхности гладкого кварца (см. рис. 3). Поэтому мы полагаем, что высокоэнергетичная фотодесорбция, безусловно, связана с наноструктурированностью подложки — нанопористого кварца, и предлагаем следующее ее объяснение.

Основному электронному состоянию $^1\Sigma_g^+$ молекулы йода соответствует следующая конфигурация электронов: $\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^4$. При переходе из состояния $^1\Sigma_g^+$ в $^3\Pi_{0_u}^+$ -состояние электронная конфигурация изменяется следующим образом: $\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^4 \rightarrow \sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^3\sigma_u^1$, т. е. один из π_g -электронов переходит на σ_u -орбиталь. При этом эффективный электронный радиус орбиты σ_u -электрона заметно возрастает по сравнению с радиусом орбиты π_g -электрона. Для сравнения укажем, что электронные радиусы атомов Cs и I равны 2.62 Å и 1.36 Å соответственно (цезий выбран потому, что это первый элемент после йода, у которого начинает заполняться шестой электронный уровень).

На рис. 1 видно, что при возбуждении состояния $^3\Pi_{0_u}^+$ свободной молекулы йода увеличивается и равновесное межъядерное расстояние в молекуле: с 2.66 Å до 3.0 Å. Как следует из спектра поглощения физсорбированных на поверхности нанопористого кварца молекул йода (рис. 2), для части физсорбированных молекул (коротковолновая часть спектра) характерно еще большее по сравнению со свободной молекулой увеличение среднего межъядерного расстояния в возбужденном состоянии. Оценки показывают, что его величина может составить до 3.5 Å. Таким образом, эффективный размер возбужденной молекулы йода, находящейся в поре, с учетом увеличения как межъядерного расстояния, так и эффективного радиуса электронных облаков составит 7–10 Å.

Возможная зависимость потенциальной энергии молекулы йода от ее расстояния до поверхности кварца схематично проиллюстрирована кривой 1 на рис. 7, где R_0 — равно-

весное расстояние системы молекула–поверхность, а глубина потенциальной ямы определяет энергию сорбции. Электронное возбуждение молекулы йода и связанное с этим резкое возрастание эффективного размера электронного облака молекулы приведет к увеличению равновесного расстояния между молекулой и поверхностью. В условиях ограниченного объема нанопор это будет эквивалентно сильному возрастанию энергии потенциального взаимодействия молекулы с поверхностью. На рис. 7 указанная ситуация представлена вертикальным (франк-кондоновским) переходом $a-b$ на кривую 2 потенциального взаимодействия с равновесным расстоянием $R_1 > R_0$. Далее молекула получает возможность десорбировать с большой кинетической энергией E_k .

Реально ввиду сложности структуры пор для возбужденной молекулы могут существовать несколько сходных равновесных положений в поре, которые описываются различными кривыми потенциальной энергии.

Как уже отмечалось, положения времяпролетных спектров фотодесорбированных частиц при воздействии излучений с $\lambda = 532$ нм и $\lambda = 575, 640$ нм различаются. В энергетической шкале эта разница составляет 0.26 эВ и может быть объяснена различным колебательным возбуждением молекул. То, что времяпролетные спектры десорбированных молекул йода при возбуждении с $\lambda = 575$ нм и 640 нм совпадают, означает, что десорбция идет при одинаковой электронно-колебательной энергии системы адсорбат–адсорбент, а это возможно только в случае предварительной колебательной релаксации на нулевой уровень внутри возбужденного электронного терма. Тогда следует предположить, что в случае $\lambda = 532$ нм, когда молекулы возбуждаются вблизи границы диссоциации терма $^3\text{Po}_2^+$, десорбция протекает в отсутствие равновесия по колебательным состояниям. В этом случае характерное время процесса сравнимо с временем колебательной релаксации (10^{-11} – 10^{-12} с).

Анализ экспериментальных данных приводит также к выводу о том, что общее число высокоэнергетичных частиц составляет не более 4% от числа десорбированных молекул. Такая небольшая величина обусловлена тем, что в силу больших размеров пор (20–100 Å) только для малой части сорбированных молекул могут возникнуть условия, приводящие к эффекту размерного ограничения при возбуждении в ограниченном объеме и к последующей десорбции по механизму, изложенному выше.

4.3. Поверхностная фотодиссоциация молекул йода

Еще одним существенным отличием фотопроцессов на поверхности нанопористого кварца от фотопроцессов на поверхности гладкого (непористого) кварца при воздействии излучением с $\lambda = 532$ нм является наличие в продуктах воздействия атомарного йода. Времяпролетный спектр $A_1(t)$ приведен на рис. 3. В спектре имеются два максимума. Зависимость не отражает реального поступления в ионный источник атомов йода, образовавшихся в результате воздействия, поскольку не учитывает фрагментацию молекулярного йода. Анализ фрагментационных соотношений позволил установить, что часть распределения $A_1(t)$ с максимумом на 270 мкс полностью обусловлена фрагментацией высокоэнергетичных десорбированных молекул йода в ионном источнике масс-спектрометра. Анализ, кроме того, позволил выделить времяпролетный спектр атомарного йода, образовавшегося в результате фотодиссоциации молекул I_2 . Эта зависимость представлена на рис. 8. Отсутствие атомарного йода в продуктах лазерного воздействия на сорбированные на гладком кварце молекулы йода позволяет сделать вывод о том, что фотолиз физсорбированных на поверхности нанопористого

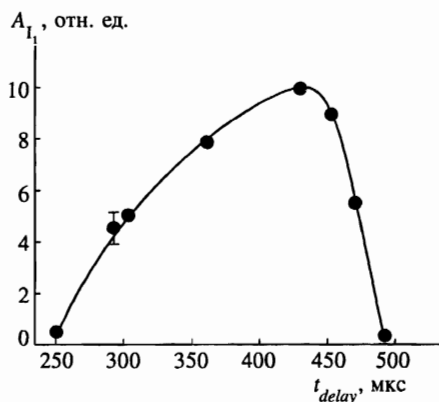


Рис. 8. Времяпролетный спектр атомарного йода, образовавшегося в результате фотодиссоциации молекул I_2 . Воздействие излучением с $\lambda = 532$ нм, $q = 1.5 \cdot 10^7$ Вт/см². Кривые не являются результатом аппроксимации

кварца молекул I_2 происходит не в газовой фазе, а именно на наноструктурированной поверхности кварца.

При воздействии лазерным излучением с $\lambda = 575$ нм, 640 нм на молекулы йода на поверхности нанопористого кварца среди продуктов воздействия атомарного йода не зарегистрировано. Этот факт легко объясним на основе спектральных данных рис. 2: только излучение с $\lambda = 532$ нм возбуждает молекулы йода в образце нанопористого кварца вблизи границы диссоциации и может привести к прямому фотолизу молекулы с характерным временем $5 \cdot 10^{-12}$ с. Воздействие же излучением с длинами волн 575, 640 нм ниже границы диссоциации термина ${}^3\Pi_{0u}^+$ может приводить только к преддиссоциации молекул йода через состояние ${}^1\Pi_u$ с характерными временами, значительно превышающими 10^{-12} с, вследствие чего преддиссоциация не в состоянии конкурировать ни с прямым фотолизом (в случае $\lambda = 532$ нм), ни с безызлучательной релаксацией.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что возбуждение перехода ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Pi_{0u}^+$ в субмонослоях I_2 на поверхности нанопористого кварца при длине волны $\lambda = 532$ нм приводит к поверхностной фотодиссоциации молекул йода, протекающей только по прямому механизму; преддиссоциация при возбуждении в преддиссоционные состояния ниже границы фотолиза термина ${}^3\Pi_{0u}^+$ ($\lambda = 575, 640$ нм) отсутствует.

Наличие фотолиза молекул йода на поверхности нанопористого кварца и его отсутствие на поверхности гладкого кварца может объясняться сильным влиянием наноструктурированной поверхности на физсорбированные молекулы йода, вследствие чего их спектр поглощения уширен; часть молекул излучением с $\lambda = 532$ нм возбуждается вблизи границы фотолиза термина ${}^3\Pi_{0u}^+$ (максимум спектра поглощения) и диссоциирует по прямому механизму. Молекулы йода на поверхности гладкого кварца не испытывают такого сильного влияния поверхности, а воздействие с $\lambda = 532$ нм будет соответствовать их возбуждению ниже границы фотолиза термина ${}^3\Pi_{0u}^+$ (как и для газовой фазы) и может приводить к одной лишь преддиссоциации, которая, как показано выше, в нашем случае неэффективна.

4.4. Десорбция по тепловому механизму

Как уже отмечалось в разд. 4.1 (рис. 3), второй, менее энергетичный, пакет десорбированных с поверхности нанопористого кварца молекул йода обусловлен термическим результатом лазерного воздействия.

Оценка максимального увеличения температуры в случае равновесного нагрева всей облученной области дает значение $\Delta T \approx 4$ К. Между тем из времяпролетного спектра видно, что энергия поступательного движения для пакета менее энергетичных десорбировавшихся молекул йода $\geq 10^3$ К.

Среди возможных механизмов, позволяющих объяснить эти результаты, можно выделить механизм локального нагрева и механизм, обусловленный колебательным и вращательным перевозбуждением молекул в верхнем электронном состоянии [11]. В последнем случае энергия поступательного движения частиц не должна меняться при изменении количества фотонов в импульсе, что противоречит экспериментальным результатам (рис. 4). Тогда наиболее вероятным механизмом десорбции менее энергетичных молекул йода следует считать механизм локального нагрева.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при действии резонансного лазерного излучения в широкой спектральной области видимого диапазона на молекулы йода, адсорбированные в субмонослойных покрытиях на поверхности нанопористого кварца, обнаружены нетепловая одноквантовая десорбция молекул йода с большими значениями кинетической энергии, а также термодесорбция и поверхностный фотолиз I_2 . Характер и механизмы процессов на наноструктурированной поверхности существенно отличаются от таковых для случая поверхности объемных конденсированных сред. Это позволяет сделать вывод об определяющем влиянии специфических свойств нанопористых сред на протекание поверхностных фотопроцессов.

Авторы выражают глубокую признательность Л. К. Денисову за предоставленный для работы уникальный твердотельный лазер на красителях.

Авторы приносят свою благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку этой работы (грант 96-2-19574).

Литература

1. А. Белогорохов, В. Караванский, А. Образцов и др., Письма в ЖЭТФ **60**, 262 (1994).
2. В. Днепровский, В. Караванский, В. Климов и др., Письма в ЖЭТФ **57**, 394 (1993).
3. А. Белогорохов, В. Караванский, Л. Белогорохова, Физика и техника полупроводников **30**, 1177 (1996).
4. В. Кравченко, А. Орлов, Ю. Петров и др., Труды ИОФАН **11**, 1 (1988).
5. Ю. Быковский, М. Потапов, В. Украинцев, А. Чистяков, Химия высоких энергий **21**, 361 (1987).
6. Х. Окабэ, *Фотохимия малых молекул*, Мир, Москва (1984).
7. S. Strickler and R. Berg, J. Chem. Phys. **37**, 814 (1962).
8. I. Harrison, J. Polanyi, and P. Young, J. Chem. Phys. **89**, 1 (1988).
9. P. Antonievich, Phys. Rev. B **21**, 3811 (1980).
10. D. Menzel and R. Gomer, J. Chem. Phys. **41**, 3311 (1964); P. Readhead, Can. J. Phys. **42**, 886 (1964).
11. F. Dzegilenko and E. Herbst, J. Chem. Phys. **100**, 9205 (1994).